Modellazione dei processi di rimozione dei nutrienti in impianti UCT-MBR

Tesi per il conseguimento del titolo di
Dottore di Ricerca

Alida Cosenza

DOTTORATO DI RICERCA IN
INGEGNERIA IDRAULICA ED AMBIENTALE
XXII Ciclo

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO
Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Aerospaziale

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MESSINA
Dipartimento di Ingegneria Civile

A thesis presented to the graduate school of the University of Palermo in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy

Tesi per il conseguimento del titolo di Dottore di Ricerca

Modellazione dei processi di rimozione dei nutrienti in impianti UCT-MBR

Alida Cosenza

Tutor:
Prof. Gaspare VIVIANI

Palermo, febbraio 2011

Coordinatore del dottorato:

Prof. Enrico NAPOLI

Settore Scientifico Disciplinare
Ingegneria Sanitaria-Ambientale (ICAR/03)

Ai miei genitori

“Ciao zia Alida ti ho telefonato ma non eri in linea, tu come stai io bene, sto aspettando che mi mandi la cartolina a Gela mi ai detto che la spedivi sabato che gia’ e’ passato.
Ti saluta anche il tuo fratello e tua cognata e la tua nipotina Gaia.”

Gaia Cosenza, 22 febbraio 2010

I HAVE studied many times
The marble which was chiseled for me
A boat with a furled sail at rest in a harbor.
In truth it pictures not my destination
But my life.
For love was offered me and I shrank from its disillusionment;
Sorrow knocked at my door, but I was afraid;
Ambition called to me, but I dreaded the chances.
Yet all the while I hungered for meaning in my life.
And now I know that we must lift the sail
And catch the winds of destiny
Wherever they drive the boat.
To put meaning in one's life may end in madness,
But life without meaning is the torture
Of restlessness and vague desire
It is a boat longing for the sea and yet afraid.

George Gray
" Spoon River Anthology"

Edgar Lee Masters

Ringraziamenti

Qualcuno disse che se desideri qualcosa tutto l'universo cospira perché tu la ottenga. Nulla è possibile da soli, nessuna cordata raggiunge la meta senza la propria guida.

La produzione di questa tesi è il risultato della cospirazione del micro universo che ha ruotato intorno alla mia vita, e che ne è stato parte integrante, negli ultimi anni. Ogni persona, ogni azione, ogni parola di conforto o di sconforto, ogni buon caffè preso in compagnia dei colleghi, ogni saggio consiglio ha permesso la mia crescita non solo professionale ma anche personale. Desidero ringraziare tutti coloro che hanno reso possibile in modo diretto ed indiretto questo lavoro. In particolare ringrazio:

Il prof. Gaspare Viviani per aver creduto in me ed avermi dato la possibilità di svolgere questo lavoro mettendomi a disposizione le sue conoscenze e quelle di tutto il gruppo di Ingegneria Sanitaria-Ambientale.

Il prof. Peter Vanrolleghem e tutto il gruppo di ricerca Model*EAU* per l'accoglienza, la professionalità e la simpatia mostrata e per il prezioso contributo fornito nella realizzazione di questa tesi.

Un grazie infinito va a Giorgio Mannina per avermi tenuto per mano durante la conduzione di questo lavoro ed averne seguito in modo scrupoloso e certosino ogni evoluzione, successo ed insuccesso. Per i consigli ed i suggerimenti, frutto della sua brillante esperienza nel campo della modellazione, che hanno dato forza al lavoro svolto. Per avermi insegnato tanto del fare ricerca, per aver risposto "che c'entra" anche quando dicevo di non esserne in grado.

Michele Torregrossa, pozzo infinito di conoscenza e saggezza, il suo esempio ed i suoi insegnamenti rimarranno in me scolpiti e faranno parte di qualunque bagaglio mi accompagni nel prosieguo del viaggio.

Gaetano Di Bella per avermi messo a disposizione in modo incondizionato la sua esperienza e la sua illimitata conoscenza nel campo dei trattamenti a membrana, per il prezioso contribuito fornito e per aver sempre capito quando era il caso di sollevarmi il morale.

Daniele Di Trapani per essere stato prima di ogni cosa un buon collega, per aver dato un ottimo contributo a questa tesi, per i momenti di riso trascorsi insieme e per tutti i pranzi condivisi.

Marco Capodici per avermi fatto capire che forse è meglio rilassarsi un po'.

Il prof. Nicosia, per i consigli ed i suggerimenti, per il crederci veramente e per la fiducia che infonde in noi giovani.

La sig.ra Rosa d'Addelfio, Maurizio di Falco, Massimo Mannino e tutto il personale tecnico dell'ex Dipartimento di Ingegneria Idraulica ed Applicazioni Ambientali il cui lavoro ha contribuito alla realizzazione di questa tesi.

Salvo Palmeri, Valentina Pipitone, Aurora Cascio, Lidia Puma, Rosario Gargano, Roberto Coraci, Luigi Zammuto e Alice Lo Monaco per il prezioso aiuto nella gestione e nel monitoraggio dell'impianto pilota.

Il gruppo dell'unità di depurazione di Acqua dei Corsari (Angelo Siracusa, Sergio Agati, la Dott.ssa Melazzo, e le Dott.sse del laboratorio) per la disponibilità mostrata e per l'aiuto fornito nei tanti momenti di difficoltà.

I ragazzi del XXII Ciclo (Annalisa, Carmelo, Elisa, Vincenzo e Claudio) per l'aiuto morale e non solo, per aver sopportato le mie continue ansie, per i momenti di duro lavoro e per le tante, tante risate fatte insieme.

Giorgio Manno e tutti i ragazzi del soppalco per aver messo sempre a disposizione ogni mezzo per aiutarmi: computer, battute, parole di conforto, etc.

Un grazie speciale va alla mia grande famiglia per avermi sempre sostenuta ed insegnato quanto più di fondamentale c'è nella vita: l'AMORE.

Gaia ed Aurora per i loro "ti voglio bene zia" e per la serenità che i loro visi gioiosi mi hanno donato.

Ed infine GRAZIE a Giuseppe per essere il mio "Guerriero della luce".

Alida Cosenza

Palermo, febbraio 2011

Indice

Sommario.....1

Abstract.....3

1. Introduzione 5
1.1 Inquadramento generale 5
1.2 Finalità e obiettivi della ricerca.....8
1.3 Contenuti della tesi.....9

Parte I- Review bibliografica

2. La rimozione dei nutrienti negli impianti MBR.....13
2.1 Introduzione 13
2.2 Generalità sulla rimozione biologica dei nutrienti 16
2.2.1 Presenza dei nutrienti nelle acque di scarico di origine urbana....16
2.2.2 Rimozione dell'azoto 17
2.2.2.1 Fattori che influenzano la rimozione biologica dell'azoto 19
2.2.3 Rimozione del fosforo.....22
2.2.4 Tecnologie per la rimozione combinata di azoto e fosforo 25
2.3.1 Processi di filtrazione su membrana.....31
2.3.2 Problematiche connesse all'utilizzo delle membrane.....41
2.3.3 Interrelazione tra trattamento biologico e separazione su membrana 43
2.3.3.1 Influenza dei processi biologici sulla separazione su membrana 43
2.3.3.2 Influenza della separazione su membrana sul processo biologico 45
2.3.4 Sintesi delle peculiarità degli impianti MBR rispetto ai CAS.....47
2.3.5 Schemi di processo.....49
2.4 Sistemi BNR-MBR 51
2.5 Cinetiche di processo negli impianti MBR 62

3. Modellazione matematica degli impianti di trattamento delle acque reflue 73
3.1 Generalità sui modelli matematici 73
3.1.1 La necessità dei modelli matematici 74
3.1.2 Le componenti di un modello 75
3.1.3 Le fasi della modellazione 75
3.1.3.1 Gli obiettivi della modellazione 76
3.1.3.2 Tipologie di modelli 78
3.1.3.3 Metodologia di costruzione del modello 80
3.1.3.4 Verifica e validazione del modello 82
3.2 Activated Sludge Models (ASMs) 82
3.2.1 Generalità sui modelli ASM 82
3.2.2 Presentazione dei modelli ASM 84
3.2.2.1 Formato e notazione 84
3.3.2.2 Uso del bilancio di massa 86
3.3.2.3 Verifica della continuità 86
3.3.2.4 Le funzioni di Switch 87
3.2.3 Activated Sludge Model No. 1 87
3.2.4 Actived Sludge Model No. 2 95
3.2.5 Actived Sludge Model No. 2D 107
3.2.6 Actived Sludge Model No. 3 108
3.2.7 Utilizzo dei modelli ASM in campo internazionale 113
3.2.8 Ostacoli ed aspettative nell'utilizzo dei modelli ASM 116
3.2.9 Il miglioramento della pratica modellistica 117
3.3 Modellazione degli impianti MBR 120
3.3.1 I modelli biologici 121
3.3.1.1 Applicazioni dei modelli ASM tal quali 121
3.3.1.2 I modelli per la stima degli SMP 122
3.3.1.3 I modelli ibridi 123
3.3.2 I modelli di sporcamento 128
3.3.2.1 Modelli generali di filtrazione 129
3.3.2.2 Modelli a singolo meccanismo di filtrazione 131
3.3.2.3 Modelli di filtrazione combinati 132
3.3.2.4 Modelli di sporcamento nelle operazioni cross-flow 133
3.3.2.5 I modelli idrodinamici empirici 139
3.3.2.6 I modelli di permeazione frattale 140
3.3.2.7 I modelli di resistenza in serie 140
3.3.3 I modelli integrati 142

4. Analisi di sensitività: fondamenti e metodologie 145
4.1 Introduzione 145
4.2 Perché effettuare una analisi di sensitività 146

4.3 Generalità sulle proprietà delle classi di analisi di sensitività.....148
4.4 ASL: specificità ed applicazioni 149
4.4.1 Funzioni di sensitività 150
4.4.2 Applicazioni dei metodi di ASL.....152
4.5 ASG: specificità ed applicazioni 154
4.5.1 Metodi basati sulla varianza 155
4.5.1.1 Il metodo Extended-Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST).....156
4.5.2 Metodi screening 161
4.5.2.1 Design OAT.....162
4.5.2.2 Design OAT secondo Morris.....162
4.5.3 Metodi di regressione lineare 165
4.5.3.1 Il metodo SRC 165
4.5.4 Applicazioni dei metodi di ASG 167

5. Calibrazione dei modelli ASM: protocolli e peculiarità 171
5.1 Generalità 171
5.2 Il protocollo di calibrazione STOWA 172
5.3 Il protocollo di calibrazione BIOMATH.....177
5.4 Le linee guida Hochshulgruppe (HSG) 180
5.5 Il protocollo di calibrazione WERF 182
5.6 Analisi SWOT dei protocolli di calibrazione 183
5.6.1 Range di applicabilità dei protocolli 187
5.6.2 Limiti degli strumenti di misura.....188
5.6.3 Limiti di trasferibilità dei dati raccolti 189
5.6.4 Programmazione della campagna sperimentale 189
5.6.5 Complessità della calibrazione del modello.....190
5.7 Metodologia di calibrazione proposto da Insel et al.....191
5.8 Automatizzazione della calibrazione manuale dei modelli ASM 193

Parte II- Approccio sperimentale

6. Sperimentazione su un impianto MBR a scala pilota 199
6.1 Introduzione 199
6.2 L'impianto pilota UCT-MBR.....200
6.2.1 Dimensionamento e caratteristiche del sistema.....202
6.2.2 Descrizione dell'impianto 205
6.3 Sintesi dell'attività sperimentale 217
6.4 Campionamento ed analisi eseguite 218
6.5 Descrizione delle componenti della stazione respirometrica e dei batch test.....220

6.5.1 Batch test relativi alla biomassa eterotrofa 223
6.5.2 Batch test relativi alla biomassa autotrofa 226
6.5.3 Batch test per il frazionamento del COD influente 228
6.6 Estrazione degli EPS 229
6.7 Misure di carboidrati e proteine sugli EPS e sugli SMP estratti... 230
6.8 Misure di idrofobicità sugli MLSS e sulle schiume 233
6.9 Misura della viscosità del fango attivo 234
6.10 Analisi dei risultati 235
6.10.1 Caratterizzazione chimico fisica del refluo influente 235
6.10.2 Esperienze gestionali 238
6.10.3 Performance dell'impianto 242
6.10.4 Concentrazione di TSS e VSS nel sistema 256
6.10.5 Caratteristiche del fango attivo 258
6.10.5.1 EPS ed SMP 258
6.10.5.2 Idrofobicità e viscosità 260
6.10.5.3 Prove in batch 262

Parte III- Approccio modellistico

7. Un modello integrato per la simulazione dei processi BNR in impianti MBR 271
7.1 Struttura del modello 271
7.2 Il sottomodello biologico 272
7.2.1 Componenti del sottomodello biologico 273
7.2.2 Le ipotesi del sottomodello biologico 276
7.2.3 I processi considerati 279
7.2.4 Correzione della matrice di Jiang et al., 2008 282
7.3 Il sottomodello fisico 283
7.3.1 Formazione dello strato di cake 284
7.3.2 Rimozione del COD legata alla membrana biologica 287
7.3.3 Rimozione del COD dovuta alla membrana fisica 288
7.4 Schematizzazione dei bilanci di massa e risoluzione degli algoritmi 289
7.5 Caratterizzazione del refluo 291
7.6 Simulazione in condizioni stazionarie e dinamiche 292

8. Un protocollo per la calibrazione dei modelli ASM 293
8.1 Generalità 293
8.2 Procedura per la selezione del subset di parametri da calibrare ... 294
8.3 Procedura di calibrazione 298
8.4 Indicazioni per l'applicazione del protocollo 301

9. Analisi di sensitività e calibrazione del modello ASM2d-SMP-P 305
9.1 Introduzione 305
9.2 Variabili di input del modello 307
9.2.1 Valutazione delle portate in ingresso 307
9.2.2 Determinazione dell'andamento giornaliero delle variabili di input del sistema.....308
9.3 Risultati dell'analisi di sensitività 316
9.3.1 Definizione dei criteri di confronto.....318
9.3.2 Applicazione del metodo di analisi di sensitività SRC 319
9.3.3 Applicazione del metodo di analisi di sensitività Morris screening.....326
9.3.4 Applicazione del metodo di analisi di sensitività Extended-FAST.....332
9.3.5 Applicazione del metodo di analisi di sensitività OAT.....338
9.3.6 Confronto tra i metodi.....344
9.4 Risultati della calibrazione del modello.....350
9.4.1 Simulazioni dinamiche relative al modello calibrato 357

10. Conclusioni e prospettive future.....369
10.1 Introduzione 369
10.2 Approccio sperimentale 370
10.3 Approccio modellistico 371
10.4 Prospettive dello studio 373

Bibliografia……375

Allegato A……A1-A4

Allegato B……B1-B26

Sommario

Nell'ultima decade, a seguito del crescente interesse nei confronti dello stato di qualità dei corpi idrici ricettori, il controllo dei nutrienti (azoto e fosforo) è divenuto un aspetto cruciale per i ricercatori e i professionisti che operano nel campo dei trattamenti dei reflui.

I limiti di qualità molto restrittivi imposti dalla Direttiva europea sulle acque 2000/60, e conseguentemente dalla norma italiana D.lgs. 152/2006, hanno rivolto tutto il mondo verso la necessità di salvaguardare i corpi idrici ricettori nei confronti dei fenomeni eutrofizzazione.

Con l'obiettivo di raggiungere tali limiti, negli ultimi anni, il mondo della ricerca nel campo dell'Ingegneria Sanitaria-Ambientale si è mosso su diversi fronti che hanno riguardato: (1) l'ottimizzazione dei processi di rimozione dei nutrienti negli impianti di trattamento dei reflui; (2) lo sviluppo di tecnologie avanzate di trattamento attraverso le quali implementare processi di rimozione dei nutrienti molto spinti e in grado di assicurare elevati rendimenti di rimozione; (3) la messa a punto di strumenti modellistici in grado di predire, controllare e valutare i processi di rimozione biologica dei nutrienti.

In tale contesto, la modellazione dei processi per differenti configurazioni di sistema rappresenta senza dubbio il punto di convergenza tra i diversi fronti. Grazie all'approccio modellistico è infatti possibile valutare la risposta di uno stesso sistema sotto differenti condizioni operative. Tuttavia, la modellazione dei processi di rimozione biologica dei nutrienti e ancor più le applicazioni dei modelli ad impianti a scala reale, è una pratica ancora molto limitata. Ciò è in parte legato alla complessità intrinseca del processo di rimozione biologica del fosforo, che notoriamente rappresenta il processo più difficile da controllare in un impianto a scala reale.

La scarsa conoscenza del fenomeno di rimozione dei nutrienti in impianti di trattamento dei reflui è ancor più evidente laddove tali processi si verificano in impianti non convenzionali in cui viene utilizzata, ad esempio, la tecnologia dei bioreattori a membrana (MBR). La letteratura nel campo della modellazione dei sistemi MBR, evidenzia la necessità di approfondire tale fenomeno congiuntamente a quello di trasporto dei prodotti solubili microbici (SMP) attraverso la superficie della membrana; quest'ultimi possono influenzare in modo considerevole il fenomeno del *fouling* della membrana. Infatti, la conoscenza dell'influenza che le caratteristiche della biomassa nei sistemi MBR

hanno sul processo di rimozione biologica del fosforo è ancora limitata. Inoltre, ad oggi, non è stato ancora sviluppato alcun modello integrato (che tiene conto del fenomeni di rimozione biologici e fisici) in grado di descrivere i processi di rimozione biologica dei nutrienti (BNR) e quelli di formazione/degradazione degli SMP.

Oltretutto, i modelli che descrivono i processi di rimozione dei nutrienti sono in genere molto complessi e caratterizzati da un elevato numero di parametri da valutare considerata la frequente mancanza di dati disponibili per la calibrazione. La calibrazione di tali modelli risulta ancora il collo di bottiglia della pratica modellistica nel campo dei trattamenti dei reflui sebbene siano stati sviluppati diversi protocolli utilizzabili a tale scopo.

In tale contesto, l'obiettivo principale della tesi è quello di approfondire la conoscenza dei processi di rimozione biologica dei nutrienti in impianti MBR e dal punto di vista sperimentale che modellistico. In particolare, tali processi sono stati investigati in un impianto pilota con schema UCT-MBR alimentato con refluo reale. Successivamente, è stato messo a punto un modello matematico integrato in grado di descrivere i processi di rimozione biologica dei nutrienti e di formazione/degradazione degli SMP che si verificano in un impianto UCT-MBR. Inoltre, al fine di risolvere la questione della calibrazione dei modelli complessi, è stato messo a punto ed applicato un protocollo di calibrazione innovativo per la valutazione del valore dei parametri che fa uso dei dati acquisiti presso l'impianto pilota UCT-MBR. Tale protocollo si basa su una preliminare analisi di sensitività di tipo globale finalizzata alla selezione dei parametri più sensibili del modello da sottoporre a calibrazione.

L'attività modellistica, nel periodo compreso tra febbraio 2010 e luglio 2010, è stata svolta presso il Département de génie civil et de génie des eaux dell'Università di Laval nel gruppo di ricerca *modelEAU* del prof. P.A. Vanrolleghem, Québec City.

Abstract

Over the last decade, following a growing awareness for receiving water body quality state, the control of nutrients (nitrogen and phosphorus) has become a crucial aspect faced by both researchers and practitioners working on wastewater treatment. Stringent water quality standards imposed by the European Water Framework Directive 2000/60, and consequently by the Italian Water Directive (D.lgs. 152/2006), have motivated world-wide the needs to protect surface water bodies against eutrophication phenomena.

In the last years, with the aim to achieve these standards, the research in the Environmental Sanitary Engineering field has moved towards different fronts: (1) the optimization of nutrients removal processes in many full scale wastewater treatment plants (WWTPs); (2) the development of new technologies to achieve more stringent limits for total nitrogen and total phosphorus; (3) the setting up of modelling tools useful to simulate the fate of nitrogen and phosphorus in biological nutrient removal (BNR) processes.

In this context, the processes modelling is undoubtedly a common key point of the different fronts. Indeed, thanks to model approach, it is possible to assess the response of a system under different operating conditions and with different technologies. Nevertheless, with respect to modelling of biological phosphorus removal, that notoriously is one of the most difficult processes to be controlled at full scale WWTPs, practical use is still limiting. This is partly due to the complexity of the process.

The poor knowledge is even more evident for the case of WWTPs in which the BNR processes are characterized by a non conventional system, such as by using membrane biological reactor (MBR) technology. The literature overviews on MBR modelling underline the need for further studies on MBR phosphorus removal and on soluble microbial products (SMPs) transport through the membrane: indeed these aspects may considerably influence the membrane fouling. In fact, knowledge concerning the influence of the MBR sludge properties on biological phosphorus removal process is still limited. Moreover, integrated MBR models (which include biological and physical removal and SMP formation/degradation processes) able to describe the BNR processes as well as SMP formation/degradation have not yet been developed.

Moreover, nutrient removal models are complex and generally characterized by several parameters to be assessed, depending on the frequent lack of data. On account of this, they require a considerable number of assumptions concerning the model structure as well as the values of parameters and of the input variables.
Although calibration protocols have already been developed, complex model calibration still represents the main bottleneck to modelling task in the wastewater treatment field.

In this context, the main aim of this thesis is to deepen the knowledge on BNR processes in MBR systems focusing on both experimental and modelling aspects. In particular, the BNR processes have been investigated in an UCT-MBR pilot plant fed with real wastewater. Then, an integrated mathematical model that is able to describe the BNR and SMP formation/degradation processes occurring in an UCT-MBR system has been implemented. Moreover, trying to solve the calibration issue of a complex model, an innovative calibration protocol has been set up and applied to evaluate the model parameter values by using the data collected in the UCT-MBR pilot plant. This protocol is based on a preliminary global sensitivity analysis aimed at reducing the number of model parameters to be calibrated, taking into account the most influential ones only.

The modeling activity, in the period between February 2010 and July 2010, has been developed in collaboration with prof. P. A. Vanrolleghem and his Research group *modelEAU*- Département de génie civil et de génie des eaux, Université Laval, Québec City, Canada.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Inquadramento generale

Il crescente sviluppo demografico, industriale e produttivo che ha caratterizzato l'ultimo cinquantennio ha avuto importanti ripercussioni sulle risorse idriche disponibili, compromettendone non solo la quantità ma anche la qualità. L'incremento della domanda idrica è stato accompagnato dal progressivo peggioramento della qualità delle acque superficiali e sotterranee che, sottoposte a pressioni di natura esogena (sversamenti di carichi di inquinanti persistenti e bioaccumulanti), hanno limitato la propria capacità autodepurativa. Conseguentemente, la qualità delle acque destinate al consumo umano, e lo stesso stato trofico degli ecosistemi acquatici sono mutati. Il naturale fenomeno evolutivo dell'eutrofizzazione, accelerato dalla presenza di nutrienti (azoto e fosforo) provenienti da fonti esterne, rappresenta uno dei possibili mutamenti.

Tali problematiche hanno rivolto i governi dei Paesi coinvolti verso l'attuazione di una politica di gestione integrata della risorsa idrica, mirata alla riduzione dei consumi, al rispetto e mantenimento dello stato trofico dei corpi idrici e al ricorso a fonti non convenzionali della risorsa (riuso, dissalazione, etc.).

In tale conteso, molteplici sono state le azioni legislative volte alla protezione della risorsa idrica e alla ottimizzazione della gestione della stessa. In Italia, tali azioni sono sintetizzate nel D. Lgs. 152 del 3 aprile 2006 "Norme in materia ambientale", che stabilisce precise regole per la tutela delle acque e la disciplina degli scarichi, enfatizzando l'importanza di un efficace trattamento delle acque di scarico. Il D.Lgs. 152/2006 pone particolare attenzione al problema dell'eutrofizzazione dei corpi idrici ricettori a debole ricambio (laghi, serbatoi etc.) e impone dei limiti molto restrittivi per lo scarico di reflui depurati in termini di azoto e fosforo.

La necessità di ottemperare a tali limiti, ha indotto il mondo della ricerca nel campo dell'ingegneria sanitaria ambientale a muoversi su diversi fronti, affrontando la questione secondo un approccio tanto sperimentale, quanto modellistico. Ognuno dei due approcci ha senza dubbio fornito spunti di riflessione, conoscitivi e di analisi per l'altro. Grazie all'approccio sperimentale si è operato al meglio il processo di *understanding* dei meccanismi specifici che si innescano nei sistemi biologici avanzati, attraverso il quale è stato possibile tramutare i modelli fisici in modelli matematici. D'altro canto, grazie all'approccio modellistico è stata valutata la risposta di uno stesso sistema sotto differenti condizioni operative, fornendo indicazioni, ad esempio, per la gestione di impianti reali. Inoltre, in fase di progettazione, l'uso di modelli matematici ha permesso di prevedere il comportamento di un impianto e ha garantito la possibilità di confrontare in modo rapido diverse soluzioni progettuali, fornendo tutte le indicazioni necessarie sulle quali operare le scelte.

L'impegno profuso ha condotto all'ottimizzazione impiantistica dei processi di rimozione biologica, non solo del carbonio ma anche dei nutrienti, allo sviluppo di tecnologie avanzate di trattamento attraverso le quali implementare processi di rimozione biologica molto spinti e in grado di assicurare elevati rendimenti di rimozione ed alla messa a punto e impiego di accurati strumenti capaci di fornire un supporto sia nella fase di progettazione degli impianti, che nella predizione, nel controllo e nella valutazione dei processi di rimozione biologica.

In tale contesto, la nascita dei bioreattori a membrana (Membrane Bioreactor - MBR), caratterizzati dalla combinazione del processo convenzionale a fanghi attivi e di quello di separazione solido-liquida a membrana, ha contribuito in modo rilevante al raggiungimento degli elevati livelli di qualità richiesti per il refluo trattato, garantendo in taluni casi anche il riuso per scopi agricoli o industriali, regolato dal D.M. 185/2003.

La tecnologia MBR offre numerosi vantaggi rispetto al tradizionale trattamento a fanghi attivi, tra i quali vanno citati: 1) la riduzione dei volumi richiesti a parità di condizioni di carico, grazie alle elevate concentrazioni di biomassa in gioco (fino a 15-20 $KgTSSm^{-3}$); 2) i maggiori rendimenti depurativi ottenibili, grazie alla ritenzione da parte della membrana di tutte le particelle aventi dimensioni superiori alla sua porosità; 3) le efficienze depurative svincolate dalla capacità di sedimentabilità della biomassa; 4) la minore produzione di fango con conseguente abbattimento dei costi di smaltimento degli stessi; 5) i lunghi tempi di residenza cellulare che consentono la crescita di biomasse aventi una lenta velocità di crescita (nitrificanti).

Tali vantaggi, accoppiati alla crescente riduzione dei costi di investimento, hanno favorito, negli ultimi anni, il ricorso a tale tecnologia in luogo ai trattamenti convenzionali, tanto per impianti mirati alla semplice riduzione della sostanza organica quanto per lo specifico caso della rimozione dei nutrienti.

Tuttavia, nel campo dei trattamenti di rimozione biologica dei nutrienti, tanto l'approccio di analisi di tipo modellistico quanto quello sperimentale, con particolare riferimento all'applicazione della tecnologia MBR, evidenziano delle problematiche ancora aperte.

Seppure sia ormai consolidata la conoscenza sui vantaggi che la tecnologia MBR presenta per la semplice rimozione del carbonio e per la nitrificazione dell'azoto ammoniacale, risulta ancora poco chiaro come le specificità operative di tali sistemi (completa ritenzione dei batteri, elevate concentrazioni di biomassa, elevato grado di turbolenza necessario per ridurre lo sporcamento, *fouling*, delle membrane) possano influenzare il complesso processo di rimozione biologica dei nutrienti. Per alcuni autori (Sun et al., 2007), anche per elevati valori dell'età del fango vengono raggiunti elevati rendimenti di rimozione di fosforo. Per altri (Ng ed Hermanovicz, 2005) si hanno migliori performance nel trattamento biologico per valori di età del fango limitati. Zhang et al. (2009) hanno riscontrato buone performance per età del fango di 15 giorni, anche se l' efficienza di rimozione del COD risultava penalizzata dai processi di rimozione dei nutrienti. Nello studio di Lesjean et al. (2002) si sono riscontrati buoni rendimenti di rimozione sia con età del fango di 15 e 26 giorni con riduzione dell'efficienza di rimozione del COD relative al valore di 26 giorni. Huang et al. (2001), Lee et al. (2003) e Han et al. (2005) hanno notato che l'attività specifica della biomassa e i rendimenti di rimozione dei substrati non erano linearmente proporzionali all'età del fango. Monclús et al. (2009) nello studio di un sistema con schema del tipo UCT-MBR hanno discusso il vantaggio della presenza degli organismi fosforo accumulanti in grado di crescere in condizioni anossiche (DPAO) non solo nei confronti del processo di denitrificazione, ma anche di quello di rimozioni biologica del fosforo. Tale risultato è in contrasto con quanto riscontrato nel caso di impianti convenzionali, in cui l'assimilazione anossica riduce la percentuale di rimozione biologica di fosforo (Ekama e Wentzel, 1999; Parco, 2006).

Dal punto di vista modellistico, inoltre, ancora oggi ci si chiede se la matura conoscenza acquisita nel campo della modellazione degli impianti convenzionali è trasferibile agli impianti MBR, o, in altre parole, come l'attuale conoscenza sulla tecnologia MBR possa essere calata all'interno dell'approccio classico utilizzato per la modellazione degli impianti convenzionali (in particolare quello che fa riferimento ai modelli ASM) (Fenu et al., 2010). In letteratura sono stati proposti diversi modelli per la simulazione dei processi che si verificano nei sistemi MBR, focalizzando di volta in volta l'attenzione sulle peculiarità intrinseche del sistema e modificando gli algoritmi dei modelli ASM proposti dall'International Water Association. Tali modelli sono classificati in biologici, ibridi ed integrati (Ng e Kim, 2007). I primi sono mirati esclusivamente alla descrizione dei processi biologici che si verificano

nel sistema, i secondi introducono gli algoritmi per la descrizione dei fenomeni di crescita e di degradazione dei prodotti solubili microbici (SMP) i quali rappresentano, per via delle loro dimensioni colloidali, un potente agente sporcante per le membrane (*inter alia* Jiang et al., 2005; Jiang et al., 2008; Spérandio e Espinosa, 2008); i modelli integrati, infine, associano alla seconda classe di modelli la descrizione dei fenomeni fisici di sporcamento della membrana (*inter alia* Di Bella et al., 2008; Zarragoitia-González et al. , 2008). Tuttavia, ad oggi non esiste alcun modello che integri la parte biologica di modellazione dei processi di rimozione dei nutrienti con il processo di separazione solido-liquida che si verifica nei sistemi MBR con particolare riferimento alla influenza che la massa di solidi depositata sulla superficie della membrana (*cake layer*) ha sull'intero processo. Inoltre, i modelli dei sistemi MBR soffrono, ancor di più dei modelli ASM, in quanto più complessi ed overparametrizzati, delle problematiche legate alla identificazione della tecnica ottimale di analisi di sensitività dei parametri e alla calibrazione degli stessi.

Ad oggi non esistono delle procedure standard per la calibrazione dei modelli di simulazione dei processi biologici che si verificano in un impianto di depurazione. Negli ultimi anni sono stati proposti differenti protocolli finalizzati ad agevolare il modellatore durante lo studio di calibrazione: WERF (Melcer et al., 2003), STOWA (Hulsbeek et al., 2002), HSG (Langergraber et al.,2003) e BIOMATH (Vanrolleghem et al., 2003); tuttavia nessuna procedura standard è stata tuttavia ancora elaborata.

Da non trascurare, sono infine i problemi connessi all'individuazione delle sorgenti di incertezza e alla loro quantificazione; anche in tale ambito non esistono delle linee guida che incorporino dei metodi espliciti ed oggettivi per la valutazione dell'incertezza dei modelli in grado di simulare sistemi quali gli impianti di depurazione (Belia et al., 2009). In questo contesto, l'utilizzo di metodi di analisi di sensitività di tipo globale, solo recentemente adottati in tale ambito (Flores-Alsina et al., 2010, Sin et al., 2010; Sin et al., 2011), possono fornire informazioni dettagliate riguardo al contributo che il singolo parametro ha sull'incertezza totale del modello.

1.2 Finalità e obiettivi della ricerca

La ricerca condotta nell'ambito della tesi è stata mirata all'approfondimento dello studio del processo di rimozione dei nutrienti in impianti non convenzionali del tipo MBR, secondo un approccio sperimentale e modellistico.

Le attività svolte hanno riguardato:

- progettazione e monitoraggio di un impianto pilota UCT-MBR alimentato con refluo reale;
- studio dei fenomeni biochimici che regolano i processi per la rimozione dei nutrienti in un sistema BNR (Biological Nutrient Removal) – MBR;
- determinazione sperimentale dei parametrici cinetici di differenti ceppi batterici coinvolti (eterotrofi non PAO e autotrofi);
- acquisizione di un ampio dataset relativo alle performance dell'impianto pilota;
- messa a punto di un modello integrato del tipo ASM2dSMP-P;
- confronto tra diverse tecniche di analisi di sensitività;
- messa a punto di un protocollo di calibrazione di modelli biologici complessi;
- calibrazione del modello matematico ASM2dSMP-P sulla base dei dati raccolti durante la gestione dell'impianto pilota.

L'attività sperimentale è stata svolta nella stazione sperimentale del Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Aerospaziale, che si trova all'interno dell'impianto di depurazione municipale di Palermo (sito in località Acqua dei Corsari). Per l'analisi delle problematiche connesse alla modellazione si è collaborato, nel periodo compreso tra febbraio 2010 e luglio 2010, con il gruppo di ricerca *modelEAU* del Département de génie civil et de génie des eaux dell'Università di Laval.

1.3 Contenuti della tesi

La tesi, costituita da tre parti, è suddivisa in 10 Capitoli.

La prima parte, composta da cinque capitoli, rappresenta una review bibliografica dei principali studi e ricerche sin qui condotte a livello internazionale sugli impianti per la rimozione dei nutrienti e sui trattamenti a membrana. In particolare, nel Capitolo 2, dopo una sintesi delle caratteristiche della tecnologia MBR, vengono illustrati i principi base che regolano il processo di rimozione dei nutrienti mettendo in luce le peculiarità del processo nei sistemi MBR. Nel Capitolo 3 viene fatta un'ampia introduzione sulla modellazione matematica degli impianti di trattamento dei reflui presentando nel dettaglio i modelli biologici, ibridi e integrati pubblicati in letteratura. Nel Capitolo 4 si illustrano i fondamenti e le metodologie per l'analisi di sensitività dei modelli matematici, mettendo in luce punti di forza e di debolezza di ognuno dei possibili metodi. Nel Capitolo 5, infine, si discutono le problematiche connesse alla calibrazione dei modelli della famiglia ASM e viene fatta una disamina delle procedure di calibrazione proposte.

Nella seconda parte, costituita dal Capitolo 6, vengono illustrati, oltre ai materiali e metodi utilizzati durante la fase sperimentale, i risultati in termini di performance dell'impianto pilota per la rimozione biologica del fosforo.

Nella terza parte, costituita da tre capitoli, è stato descritto l'approccio modellistico di analisi alla problematica oggetto della tesi. In particolare, nel Capitolo 7 viene presentato il modello integrato ASM2d-SMP-P messo a punto. Tale modello è in grado di descrivere i processi di rimozione dei nutrienti che si verificano in un impianto avente schema UCT-MBR e tiene conto sia dei processi di formazione e degradazione degli SMP che del contributo, nella rimozione della sostanza organica, della pellicola biologica depositata sulla superficie della membrana. Nel Capitolo 8 viene presentato un protocollo di calibrazione messo a punto per la specifica calibrazione di modelli di sistemi per la rimozione dei nutrienti. Tale protocollo ha la particolarità di semplificare il problema della calibrazione di modelli complessi ed overparametrizzati. Nel Capitolo 9 vengono presentati i risultati dell'applicazione del modello; n particolare, nella prima parte si discutono i risultati del confronto di differenti metodi di analisi di sensitività applicati al modello ASM2d-SMP-P mentre, nella seconda parte, si discutono i risultati della calibrazione del modello.

Infine, nel Capitolo 10 sono presentate le conclusioni e le prospettive di sviluppo della ricerca.

Parte I

Review bibliografica

Capitolo 2

La rimozione dei nutrienti negli impianti MBR

2.1 Introduzione

L'esigenza di limitare gli apporti di nutrienti (azoto e fosforo) nei corpi idrici a debole ricambio (laghi, serbatoi, lagune e taluni tratti di mare costieri) ha stimolato negli ultimi anni una notevole produzione scientifica a livello internazionale, sia per lo studio di fenomeni di inquinamento derivati (soprattutto l'eutrofizzazione di laghi e acque costiere), sia per la ricerca e lo sviluppo di tecnologie efficaci e al tempo stesso economiche per la rimozione di tali elementi dalle acque di scarico.

Con il termine eutrofizzazione si definisce l'evoluzione dello stato trofico da bassi ad alti livelli di sostanze nutrienti (principalmente azoto e fosforo) disponibili in tali ecosistemi. Tale disponibilità stimola la proliferazione di alghe monocellulari causando il fenomeno, ben noto, delle fioriture algali. Le masse algali, oltre a intorbidire le acque e a conferire caratteristiche estetiche e organolettiche sgradevoli, al termine del ciclo vitale (stagionale) si depositano sul fondo e, decomponendosi, provocano la deossigenazione delle acque profonde (ipolimniche). Il fenomeno si acuisce nei mesi estivi, quando la stratificazione termica impedisce qualunque miscelazione di tali acque con quelle superficiali (epilimniche), più ossigenate, rendendo col tempo impossibile la vita alla fauna ittica.

Il protoplasma delle cellule, anche di quelle vegetali, è composto principalmente, oltre che da idrogeno, ossigeno ed oligoelementi (Ca, Fe, Mg, ecc.) da carbonio, azoto e fosforo (e, per esempio nelle alghe Diatomee, da silicio) in proporzioni diverse nei diversi tipi di alghe (Tabella 2.1). L'assenza di uno solo di questi elementi impedisce lo sviluppo completo della cellula e pertanto l'elemento che in proporzione con gli altri, è presente in minore quantità costituisce fattore limitante della crescita cellulare.

Tabella 2.1 Nutrienti principali necessari allo sviluppo algale

Nutriente	Composizione biomassa algale [%]
Carbonio	35-50
Azoto	3-10
Fosforo	0.5-1
Silicio	0.1-14

Di norma gli oligoelementi sono necessari in quantità limitate (anche in traccia) e, provenendo dal dilavamento naturale dei suoli (silicati e carbonati) e dall'atmosfera (anidride carbonica), sono generalmente disponibili in eccesso.
Azoto (N) e fosforo (P) sono oggi riconosciuti come gli elementi limitanti nella quasi totalità dei casi.

Spesso le acque naturali contengono già un rapporto N/P pari o superiore al rapporto ottimale per la crescita algale. In generale tuttavia, soprattutto nel caso del fosforo, l'apporto principale è originato da fonti esterne e puntiformi (quali gli scarichi di fognatura) o diffuse (quali le acque di ruscellamento nel bacino imbrifero sotteso). Gli apporti sversati tendono quindi ad accumularsi all'interno dell'ecosistema (sedimenti e biomassa) e vengono ciclicamente rilasciati nella massa d'acqua, rendendosi nuovamente disponibili.

La valutazione dei carichi di nutrienti sversati nei corpi d'acqua mostra che una frazione considerevole è spesso correlata alla popolazione residente nel bacino imbrifero (Gaggino et al., 1985) e quindi agli scarichi fognari, alla base di tale considerazione sorge la necessità di ridurre gli apporti fognari. In questi casi e laddove la diversione di tali apporti, mediante collettori circumlacuali o di gronda, non è possibile o economicamente conveniente, la rimozione dalle acque di scarico costituisce un'opzione di notevole importanza, se non la principale, nel quadro degli interventi proponibili per raggiungere gli obiettivi prefissati di qualità delle acque.

Qualora non siano disponibili valutazioni attendibili sul bilancio dei nutrienti in un bacino idrografico, occorre procedere alla quantificazione degli apporti (naturali ed antropici) e all'individuazione delle fonti (puntuali e diffuse) in modo da determinare il peso degli apporti correlati alle acque di scarico rispetto agli apporti dovuti al dilavamento dei suoli e alle altre fonti per le quali è più difficile il controllo. Dove infatti gli apporti da fonti puntuali siano in percentuale poco rilevanti, la realizzazione di impianti per la rimozione dei nutrienti non porterebbe benefici apprezzabili.

La rimozione dell'azoto, oltre che per il controllo di alcuni casi di eutrofizzazione, è auspicabile per diversi motivi:
- l'ossidazione dell'azoto ammoniacale a nitriti e nitrati nei corsi d'acqua può ridurre considerevolmente il tenore di ossigeno disciolto, soprattutto durante la stagione estiva (Hart et al., 1986);

- l'ammoniaca libera, più dell'azoto ammoniacale in forma ionica, è tossica per la fauna ittica e per la vita acquatica in generale, anche in concentrazioni estremamente ridotte (inferiori al mg/l);
- l'azoto ammoniacale presente negli effluenti di impianti convenzionali di trattamento delle acque di scarico riduce l'efficacia della disinfezione effettuata con composti del cloro, in quanto azoto e cloro si combinano per dare cloroammine;
- la presenza di ossidi di azoto (nitriti e nitrati) nelle acque destinate ad uso potabile deve essere controllata per i rischi potenziali di cianosi infantile (o metaemoglobinemia).

Inoltre, anche il D.Lgs.152/06 stabilisce, così come il precedente D.Lgs. 152/99, standard di qualità per i reflui depurati compatibili con lo stato di salute del corpo idrico ricettore. In particolare, particolare attenzione viene alle "aree sensibili", ossia quei corpi idrici naturali, tipicamente a debole ricambio, suscettibili di degrado a causa di fenomeni di eutrofizzazione (laghi, altre acque dolci, estuari e acque del litorale già eutrofizzati), o acque dolci superficiali destinate alla produzione di acqua potabile ai sensi della Direttiva 75/440. Tale nuovo scenario normativo ha pertanto determinato una maggiore attenzione al problema dell'inquinamento da azoto e fosforo, con la conseguente definizione di limiti molto restrittivi.

Secondo la normativa, gli scarichi d'acque reflue urbane in corpi idrici superficiali ricadenti in aree sensibili devono essere sottoposti ad un trattamento più spinto di quello secondario, al fine di rispettare i limiti riportati nella seguente (Tabella 2.2).

Tabella. 2.2 Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane recapitanti in aree sensibili (tabella 2, Allegato 5, D.Lgs. 152/06)

Parametri (media annua)	Potenzialità impianto in A.E.			
	10.000-100.0000		>100.000	
	Concentrazione	% riduzione	Concentrazione	% riduzione
Fosforo tot. [mgP/l]	<= 2	80	<= 1	80
Azoto tot. [mgN/l]	<= 15	70-80	<= 10	70-80

La necessità di ottemperare a tali limiti ha indotto, negli ultimi anni, il mondo della ricerca nel campo dell'ingegneria sanitaria-ambientale a muoversi secondo due approcci: uno di natura sperimentale e l'altro di natura modellistica, con l'obiettivo di: 1) ottimizzare i processi di rimozione biologica non solo del carbonio ma anche dei nutrienti; 2) sviluppare tecnologie avanzate di trattamento attraverso le quali implementare processi di rimozione biologica molto spinti in grado di assicurare elevati rendimenti di rimozione; 3) mettere a punto strumenti in grado di fornire un supporto valido non solo per la

progettazione degli impianti, ma anche per la predizione, il controllo e la valutazione dei processi di rimozione biologica.

2.2 Generalità sulla rimozione biologica dei nutrienti

2.2.1 Presenza dei nutrienti nelle acque di scarico di origine urbana

L'azoto nelle acque di scarico urbane si trova essenzialmente sotto forma ammoniacale e organica, complessivamente misurabile con il parametro TKN (Total Kjeldahl Nitrogen). Le due forme di azoto possono pertanto essere così distinte:

- azoto organico (ON): comprende tutto l'azoto legato mediante gruppi funzionali diversi (ad es. amminico) a composti organici. La sua presenza nelle acque è dovuta principalmente a sostanze di origine animale e vegetale quali amminoacidi, polipeptidi, proteine ed urea. Mediamente nel liquame in ingresso ad un impianto di depurazione, la frazione organica dell'azoto rappresenta solo il 25% dell'azoto totale di cui generalmente circa il 3% è costituito dalla frazione solubile non biodegradabile, il 10% dalla frazione particolata non biodegradabile e il 12% dalla frazione biodegradabile (Wentzel et al., 2001);
- azoto inorganico (FSA) (Free and Saline Ammonia): l'azoto ammoniacale rappresenta la forma principale di azoto riscontrabile nei liquami. Esso è originato dalla decomposizione dell'urea, dalla decomposizione anaerobica delle proteine e dallo sversamento diretto da scarichi industriali.

Nitrati e nitriti sono usualmente assenti o presenti in traccia, in quanto gli scarichi avviati in fognatura contengono all'origine forme azotate ridotte (azoto organico e/o ammoniacale) la cui ossidazione all'interno della fognatura stessa è improbabile, per via delle condizioni riducenti generalmente riscontrabili in queste.

Il fosforo presente nelle acque di scarico proviene da tre fonti principali: scarichi domestici (metabolismo umano e detersivi), scarichi industriali e scarichi da allevamenti stabulari di aziende zootecniche. Analogamente a quanto visto per l'azoto, a tali fonti si possono aggiungere apporti derivanti dal dilavamento delle aree urbanizzate.

Il fosforo presente nei reflui urbani è di natura organica e inorganica. Il fosforo organico è presente in misura limitata (25% del fosforo totale) in quanto, come tutti composti organici di origine prevalentemente biologica, esso subisce il processo di idrolisi trasformandosi in ortofosfato. Del 25% di fosforo organico, generalmente il 2% è costituito dalla frazione solubile non biodegradabile, il 15% dalla frazione particolata non biodegradabile ed infine l'8% dalla frazione biodegradabile che viene idrolizzata ad ortofosfato (Wentzel et al. 2001).

Il fosforo inorganico rappresenta la frazione preponderante del fosforo presente nei presente nei liquami (75% del fosforo totale) e comprende sia l'ortofosfato che i polifosfati. Questi ultimi sono polimeri dell'acido fosforico, formati per eliminazione di una molecola d'acqua. La fonte di polifosfati, composti altamente instabili e complessi, è da ricercarsi essenzialmente nei detersivi sintetici. I polifosfati vengono trasformati per idrolisi in ortofosfato solubile. Pertanto, l'ortofosfato solubile rappresenta la forma inorganica di fosforo prevalente.

Per ridurre le concentrazioni di fosforo nei corpi idrici ricettori sono state introdotte norme volte a limitare il contenuto di fosforo nei detersivi.

La legge n° 62 del 1982 ha vietato l'uso di detersivi con contenuto di fosforo superiore al 5% (invece del 7-25% comunemente impiegato prima della legge).

Il recente D.P.R. n. 21, del 6 febbraio 2009, norma di recepimento della direttiva comunitaria CE 648/2004, vieta l'introduzione nel territorio dello Stato e la detenzione per l'immissione in commercio in Italia di preparati per lavare aventi un contenuto di composti di fosforo, espressi come fosforo totale, in concentrazioni superiori ai seguenti limiti:

- coadiuvanti del lavaggio: 0,5 %;
- preparati da bucato in macchina lavatrice, preparati da bucato a mano e per comunità e preparati per piatti a mano: 1 %;
- preparati da lavastoviglie: 6 %.

Alcune perplessità sono state mosse dall'Istituto Pasteur (Chambon, 1990) su l'impiego di detersivi con formulazione senza fosfati, in quanto:

- presentano un COD maggiore rispetto ai detersivi con fosforo, a causa del maggior contenuto di tensioattivi;
- presentano tossicità ambientale più elevata (sia in termini di dose letale che di soglia di tossicità, determinate con prove su Daphnia Magna);
- contengono componenti (principalmente NTA, sale sodico dell'acido nitrilotriacetico) per i quali non è ancora nota la tossicità cronica;
- hanno minore efficacia detergente, che induce gli utenti ad integrare le dosi di lavaggio con prodotti coadiuvanti e con smacchiatori a base di solvente clorurati.

Ad oggi in Italia sono ancora attuali valori di apporti pro capite di azoto e di fosforo in ingresso agli impianti di depurazione rispettivamente pari a 12 gN/ab/d e 2 gP/ab/d.

2.2.2 Rimozione dell'azoto

La rimozione dell'azoto dalle acque reflue può avvenire per mezzo di trattamenti chimico-fisici (strippaggio dell'ammoniaca; clorazione al punto di rottura; scambio ionico con resine selettive), oppure per via biologica (processi di nitrificazione e denitrificazione). Nella maggior parte dei casi negli impianti

di depurazione viene adottata la via biologica di rimozione dell'azoto. Di seguito verranno richiamati gli aspetti fondamentali del processo di rimozione biologica dell'azoto, focalizzando l'attenzione non tanto sulla stechiometria e sulla cinetica del processo, ormai ben noti, quanto sulle peculiarità dello stesso.

Come noto, la rimozione biologica dell'azoto viene condotta a mezzo di tre processi: 1) la conversione dell'azoto organico in ammoniaca grazie all'idrolisi e all'attività microbica (*ammonificazione*); 2) l'ossidazione aerobica dell'ammoniaca in nitrati (*nitrificazione*) e 3) la conversione dei nitrati in azoto gassoso in condizioni anossiche (*denitrificazione*).

Le reazioni stechiometriche coinvolte nel processo di rimozione biologica dell'azoto sono:

1. Formazione di ammoniaca a partire dall'azoto organico (*ammonificazione*):

$$\text{Azoto organico} \rightarrow NH_4^+ \qquad (2.1)$$

2. Nitrificazione con produzione di nitriti operata dalle specie batteriche *Nitrosomonas* e da altri microorganismi autotrofi:

$$NH_4^+ + 3/2\ O_2 + 2HCO_3 \rightarrow NO_2^- + 2H_2CO_3 + H_2O \qquad (2.2)$$

3. Nitrificazione con produzione di nitrati operata dalle specie batteriche *Nitrobacter* e da altri microorganismi autotrofi:

$$NO_2^- + ½\ O_2 \rightarrow NO_3^- \qquad (2.3)$$

4. Denitrificazione operata dai batteri eterotrofi denitrificanti in assenza di ossigeno disciolto:

$$NO_3^- + \text{carbonio organico} \rightarrow N_2\ (g) + CO_2\ (g) + H_2O + OH^- \qquad (2.4)$$

Dalla stechiometria del processo di nitrificazione si può valutare che il consumo di ossigeno per grammo di NH_4^+ ossidato è pari a 4,57, mentre per grammo di NH_4^+ ossidato vengono consumati 7,14 grammi di $CaCO_3$ (che esprime l'alcalinità).

Dalla reazione stechiometrica di denitrificazione si evince invece che per grammo di azoto denitrificato vengono richiesti 2.86 grammi di carbonio organico, nel caso in cui il carbonio è espresso in termini di COD, oppure di 1,91 grammi di metanolo; in tali valori è incluso il carbonio incorporato nella biomassa (Metcalfe & Eddy, 2003). L'alcalinità generata equivale, invece, a 3,57 grammi di $CaCO_3$ per grammo di nitrato denitrificato (WEF and ASCE, 2006).

2.2.2.1 Fattori che influenzano la rimozione biologica dell'azoto

Fonte di Carbonio

E' noto che la quantità di carbonio necessaria per la riduzione della concentrazione dell'azoto nell'effluente di un impianto di depurazione è proporzionale all'azoto presente nell'influente. Comunemente un rapporto BOD/TKN maggiore o uguale a 4 è sufficiente perché avvenga il processo di rimozione biologica dell'azoto (Neethling et al. 2005; WEF e ASCE 1998; Lindeke et al. 2005). Un normale refluo domestico ha un rapporto COD/TKN tale da garantire una rimozione dal 65 all'85% di azoto, nel caso in cui il processo avviene in sistemi quali i filtri biologici aerati (BAF) (Stephenson et al. 2004) oppure in reattori mouving-bed biofilm (MBBR) (Rusten et al. 2002). La simultanea nitrificazione e denitrificazione (SND), in reattori del tipo a carosello, garantisce invece percentuali di rimozioni di N pari al 90%, nella modalità aerazione estesa (Barnard, 2006).

Laddove viene richiesta una fonte supplementare di carbonio, per il raggiungimento delle percentuali di rimozioni desiderate, può farsi ricorso ad altri due tipi di fonti di carbonio una interna all'impianto e l'altra esterna. Per quanto concerne la fonte interna essa include l'effluente primario, che può essere alimentato per step all'interno del sistema a fanghi attivi, oppure la fermentazione del fango primario con conseguente produzione di acidi grassi volatili (VFA) ed altri composti del carbonio rapidamente biodegradabili. L'attività dei microrganismi fermentatori viene in genere associata agli impianti in cui si opera la rimozione biologia del fosforo. Tuttavia, si è notato che quando viene ricircolata una elevata concentrazione di nitrati nel comparto anaerobico al suo interno si verifica il processo di denitrificazione. Stinson et al. (2002) hanno valutato, in uno studio condotto su un impianto pilota, la velocità di denitrificazione raggiunta con diverse forme di carbonio: metanolo, acetato e prodotti di fermentazione. I risultati hanno mostrato che le velocità di denitrificazione negli ultimi due casi erano comparabili e pari a 0.15-0.30 mg NO_3-N/mgVSS giorno, mentre nel caso del metanolo il valore risultava significativamente più basso e pari a 0.04 - 0.08 mg NO_3-N /mg VSS giorno.
Come fonte di carbonio esterna viene in genere utilizzato il metanolo in quanto meno costoso.

Numero di zone anossiche

Il numero di zone anossiche presenti nel sistema influenza considerevolmente il rendimento di denitrificazione dell'impianto.
In un impianto avente una sola zona anossica e un ricircolo interno di nitrati provenienti dalla zona aerobica del sistema, senza alcuna fonte esterna di carbonio, si possono raggiungere percentuali di rimozione dell'azoto totale che variano dal 65 all'85% (Barnard, 2006). In generale la percentuale di

denitrificazione aumenta all'aumentare del rapporto tra la portata di ricircolo interna e la portata influente all'impianto, fino ad un massimo di 5 (WEF and ASCE, 2006).

Nel caso in cui si prevedano due zone anossiche, le percentuali di denitrificazione aumentano in quanto può essere trattato, a mezzo dei ricircoli interni, un carico maggiore di nitrati (prodotti nel comparto aerobico). In tale situazione è sempre raccomandata l'aerazione a valle della seconda zona anossica, sia per favorire lo strippaggio dell'azoto gassoso che per ridurre le possibilità del verificarsi di processi di denitrificazione all'interno del sedimentatore secondario. Inoltre, il mantenimento di una condizione aerobica a monte del sedimentatore secondario previene il rilascio di fosforo al suo interno. L'aggiunta di carbonio esterno all'interno della seconda zona anossica garantisce il miglioramento del processo di denitrificazione. Barnard (2006) ha evidenziato che nei processi in cui sono coinvolte due zone anossiche, come ad esempio il processo Bardenpho a 4 o a 5 stadi, si possono raggiungere concentrazioni di TN nell'effluente tra 2.5 e 3.5 mg/l.

Temperatura

La temperatura influenza tanto la velocità di nitrificazione quanto quella di denitrificazione, il cui valore decresce al diminuire della temperatura.
Il processo di nitrificazione può avvenire per temperature comprese tra 4 e 35 °C. La velocità di nitrificazione raddoppia aumentando di 10 °C la temperatura, pertanto nei luoghi in cui si hanno forti escursioni di temperatura tra inverno ed estate la velocità di denitrificazione può differire, nel corso dell'anno, di un fattore pari a 4 (WEF e ASCE, 2006). Invece la velocità di denitrificazione è meno sensibile alle escursioni di temperatura, con un fattore di variazione non superiore a 1,5 (WEF e ASCE, 2006).

Alcalinità

L'alcalinità viene coinvolta tanto nel processo di nitrificazione quanto in quello di denitrificazione. Si ricorda che nella nitrificazione sono utilizzati 7,07 grammi di alcalinità (come $CaCO_3$) per ogni grammo di $N\text{-}NH_4^+$ mentre durante la denitrificazione (con utilizzo di carbonio interno al sistema) si ha una produzione di alcalinità di 1 equivalente di alcalinità per ogni equivalente di $N\text{-}NO_3^-$ ridotto, ovvero 3,57 g di alcalinità (come $CaCO_3$) per ogni grammo di $N\text{-}NO_3^-$ ridotto; pertanto ne consegue che attraverso la denitrificazione viene reintegrata circa le metà dell'alcalinità consumata nella nitrificazione.
Il valore di alcalinità raccomandato nell'effluente secondario è di 50 $mgCaCO_3/l$. Concentrazioni di alcalinità inferiori a quelli raccomandati vengono generalmente sopperiti mediante l'aggiunta di idrossido di sodio.

Solids Retention Time (SRT)

I microrganismi autotrofi nitrificanti sono caratterizzati da un tasso di crescita cellulare molto più basso (Y_A= 0.18 Kg SSV Kg TKN^{-1}); rispetto a quello dei microrganismi eterotrofi (Y_H= 0.8-0.9 Kg SSV Kg BOD^{-1}), pertanto perché la biomassa nitrificante cresca e si mantenga nel sistema sono necessari valori di SRT alti (maggiori di 20 giorni).

Il mantenimento di valori alti di SRT conduce anche a un forte risparmio energetico, in quanto potendo ridurre il volume delle vasche si riduce considerevolmente l'energia richiesta per la miscelazione. Barnard et al. (2004) e Kang et al. (2006) hanno dimostrato che il risparmio energetico all'aumentare dell'SRT risulta maggiore se il processo è del tipo SND, in quanto in questi processi la richiesta di ossigeno risulta minore rispetto ai processi separati. Inoltre secondo Barnard et al. (2004) che la velocità del processo SND aumenta del 70% portando l'SRT da 8 giorni a 24 giorni.

E' comunque da sottolineare il fatto che il valore ottimale dell'SRT dipende da molti fattori, quali la temperatura del refluo, la concentrazione di ossigeno disciolto nelle zone aerobiche, il pH, l'alcalinità e l'eventuale inibizione causata dalla presenza di agenti chimici.

Tempo di Detenzione Idraulica

Il tempo di detenzione idraulica (TDI) influenza tanto il processo di nitrificazione quanto quello di denitrificazione. Le zone aerobiche dei sistemi di nitrificazione/denitrificazione devono essere abbastanza grandi, tali da consentire che la maggior parte del BOD venga consumato prima che il processo di nitrificazione possa innescarsi. La dimensione delle zone anossiche deve invece essere sufficiente a consentire che il processo di denitrificazione si verifichi senza che si consumi l'intera fonte di carbonio; la quale potrebbe essere necessaria per la rimozione biologica del fosforo. Il volume delle zone anossiche è generalmente pari al 30-50% del volume dell'intero trattamento secondario.

Tang et al. (2004) hanno proposto un test per verificare se il TDI del comparto anossico sia un fattore limitante per la denitrificazione. Il test prevede il prelievo di due campioni contemporanei all'uscita del comparto anossico. Uno dei due campioni viene filtrato, immediatamente dopo il prelievo, e sul filtrato viene misurata la concentrazione di $N\text{-}NO_3$; stessa operazione viene fatta sul secondo campione, ma dopo avere atteso 30 min dal prelievo. Se la concentrazione di $N\text{-}NO_3$ del secondo campione è minore di quella del primo allora il TDI è un fattore limitante la denitrificazione. Se la differenza tra le due concentrazioni risulta trascurabile, allora l'eventuale fattore limitante del processo di denitrificazione va ricercato nella fonte di carbonio.

Ossigeno disciolto

La nitrificazione richiede una significativa quantità d'ossigeno; pertanto è importante che il sistema di areazione sia adeguatamente progettato in modo da mantenere una concentrazione di ossigeno disciolto in vasca di circa 2 mgO_2/l in modo da non limitare il processo. La costante di semisaturazione K_O può porsi pari a 0.3÷2 mgO_2/l, tale valore viene in genere ricavato sperimentalmente e dipende dalle dimensioni del fiocco, dall'intensità del mescolamento e dalla velocità di diffusione all'interno del fiocco (WEF e ASCE, 2006).
Il processo di denitrificazione, invece, viene inibito laddove la concentrazione di ossigeno disciolto nel comparto anossico superi il valore di 0.2 mgO_2/l. Ciò si verifica perché l'utilizzo dell'ossigeno libero molecolare come accettore di elettroni è energeticamente favorito rispetto a quello combinato in $N\text{-}NO_3$.

2.2.3 Rimozione del fosforo

Il fosforo, a differenza dell'azoto, non possiede una forma gassosa che può essere rimossa dalle acque reflue. Conseguentemente il fosforo deve essere convertito a una forma particellare e rimossa per sedimentazione e/o filtrazione, oppure essere concentrato in un flusso laterale (side-stream) usando dei trattamenti a membrana.

In generale il fosforo può essere rimosso dalle acque reflue per assimilazione biologica da parte dei microrganismi, per precipitazione chimica (mediante l'aggiunta di composti dell'alluminio, ferro e calcio), secondo processi ibridi che vedono combinate le due modalità di rimozione oppure per filtrazione su membrana.

Per analogia al lavoro eseguito in questa tesi, di seguito verranno presentati i fondamenti e le peculiarità del solo processo di rimozione biologica del fosforo. Il vantaggio principale del processo biologico è rappresentato dai costi più contenuti e dalla minore produzione di fango. Ad oggi comunque sono parecchi gli impianti che integrano il processo di rimozione biologica del fosforo con un trattamento fisico-chimico, laddove devono essere raggiunti valori allo scarico molto bassi (< 1 mgP/l).

La rimozione biologica del fosforo avviene grazie alla crescita di microrganismi eterotrofi detti "fosforo accumulanti" (PAO) sottoposti all'alternanza di fasi anaerobiche ed aerobiche. Infatti, tali batteri sono in grado di assimilare in condizioni anaerobiche la sostanza organica rapidamente biodegradabile (preferibilmente acidi grassi volatili VFA), accumulata sotto forma di poli-idrossialconati (PHA). L'energia richiesta per l'immagazzinamento dei PHA è fornita dalla decomposizione dei polifosfati (poli-P) che si trovano, sotto forma di prodotti di immagazzinamento (granuli), nelle cellule batteriche dei microrganismi PAO e dalla glicolisi del glicogeno necessaria a mantenere il bilancio redox nelle stesse cellule batteriche (Mino et

al., 1987; Arun et al., 1989; Smolders et al., 1994b). Il processo di idrolisi dei polifosfati connesso all'immagazzinamento della sostanza organica porta al rilascio di fosforo sotto forma di ortofosfato nel bulk liquido.

In presenza di un accettore di elettroni (ossigeno o nitrati), i batteri PAO consumano le riserve di PHA per generare l'energia necessaria per la loro crescita, per l'assimilazione dei fosfati al fine di ricostituire i granuli di polifosfato e per la sintesi del glicogeno (Smolders et al., 1994a; Kuba et al., 1996). In tale fase i PAO assimilano fosfato in eccesso rispetto a quanto rilasciato nella precedente fase anaerobica. Il fosforo assimilato in condizioni aerobiche è da 2.5 a 4 volte superiore al fosforo utilizzato per via metabolita nei tradizionali impianti di depurazione dove non è prevista l'alternanza delle fasi anaerobiche ed aerobiche (WEF and ASCE, 1998). L'assimilazione del fosforo è infatti più alta della somma del fosforo presente nell'influente e di quello rilasciato in fase anaerobica.

La rimozione netta del fosforo totale (TP) dal sistema è raggiunta spurgando il fango di supero ricco di fosfati immagazzinati nelle cellule.
Le reazioni coinvolte nel processo di rimozione biologica del fosforo sono così riassumibili:

1. rilascio anaerobico di fosforo da parte dei PAO:

$$\text{PAO+ polifosfati accumulati} + Mg^{++} + K^{+} + \text{glicogeno} + \text{VFA} \rightarrow \text{PAO} + \text{polifosfati accumulati} + Mg^{++} + K^{+} + CO_2 + H_2O + PO_4^{3-}\ \text{(rilasciato)} \quad (2.5)$$

2. acquisizione aerobica o anossica del fosforo da parte dei PAO:

$$\text{PAO+ polifosfati accumulati} + Mg^{++} + K^{+} + O_2\ (\text{o } NO_3) + PO_4 \rightarrow \text{PAOs} + \text{polifosfati accumulati} + Mg^{++} + K^{+} + \text{glicogeno} + CO_2 + H_2O \quad (2.6)$$

Come detto, l'assimilazione biologica del fosforo può avvenire anche in condizioni anossiche, utilizzando come accettore di elettroni l'ossigeno combinato. Tale processo è basato sull'attività di organismi fosforo accumulanti con capacità denitrificanti, in grado di accumulare elevate quantità di polifosfati con la conseguenza di ottenere una rimozione simultanea di azoto e fosforo.

Kuba et al., (1996c) riportano che i batteri PAO sotto condizioni anossiche utilizzano un metabolismo biologico basato sui PHA e sul glicogeno intracellulari del tutto simile a quello che si verifica in condizioni aerobiche. Dagli inizi degli anni '90 infatti sono state osservate significative assimilazioni di fosforo in condizioni anossiche, sia in sistemi BNR a scala di laboratorio che a piena scala sistemi che operano con la sequenza anaerobico-anossica (Comeau et al., 1986, 1987; Vlekke et al., 1988; Kuba et al., 1993, 1996c, 1997a; Bortone et al., 1996; Wachmeister et al., 1997; Meinhold et al., 1999;

Ekama et al., 1999; Lee et al., 2001; Shoji et al., 2001, 2003; Soejima et al., 2008).

Nonostante l'efficienza più bassa, buone performance di rimozione del fosforo sono state riscontrate in sistemi arricchiti con biomassa PAO con capacità denitrificanti (Vlekke et al., 1988; Kuba et al., 1993; Sorm et al., 1997; Wachmeister et al., 1997; Meinhold et al., 1999; Lee et al., 2001).

2.2.3.1 Fattori che influenzano la rimozione biologica del fosforo

Disponibilità di VFA nel refluo

Il fattore chiave per la rimozione biologica del fosforo è la disponibilità di VFA o rbCOD (readly biodegradable COD). La letteratura indica che i valori di COD/TP e BOD/TP rispettivamente pari a 45 e 20 sono quelli minimi necessari per raggiungere il limite di legge di 1 mgTP/l (McGrath, 2005a; WEF and ASCE, 2006), riferendosi invece al rapporto rbCOD/TP esso deve almeno essere pari a 15 (Barnard et al., 2005).

Temperatura

Brdjanovic et al., (1997a) hanno studiato gli effetti che le variazioni di temperatura, nel range tra 5 e 30 °C, in un sistema SBR A/O (anaerobico-aerobico), alimentato con acetato, hanno sulla rimozione biologica del fosforo dimostrando che la stechiometria del processo anaerobico è insensibile alla variazioni di temperatura, qualche effetto viene osservato sulla stechiometria del processo aerobico. Invece, la temperatura ha una grande influenza sulle cinetiche di entrambi i processi. Nella sperimentazione condotta da Brdjanovic et al., (1997a) il tasso anaerobico di rilascio del fosforo o quello di assimilazione dell'acetato raggiungono il valore massimo a 20°C.

Altri studi hanno mostrato una riduzione della capacità di accumulo, in condizioni aerobiche ed anossiche, da parte dei PAO per temperature superiori a 30°C ed una seria inibizione dell'attività microbica alla temperatura di 40°C (Panswad et al., 2003; Rabinowitz et al., 2004).

Rilascio secondario di fosforo

Il rilascio secondario di fosforo è uno dei meccanismi che può inficiare considerevolmente l'intero processo di rimozione biologica del fosforo. Infatti, se dopo l'assimilazione, i PAO vengono sottoposti a condizioni anaerobiche si verifica nuovamente il rilascio del fosforo secondo il processo descritto sopra. Condizioni anaerobiche possono insorgere all'interno dei sedimentatori secondari con lungo SRT, oppure all'interno delle stesse unità a fanghi attivi nel caso in cui l'aerazione non sia mantenuta a un livello sufficiente.

Il fosforo rilasciato a valle delle unità a fanghi attivi ritorna in testa all'impianto con il ricircolo di fango proveniente dal sedimentatore secondario.

In alcuni casi per ridurre la concentrazione di fosforo rilasciato nei filtri terziari viene aggiunta una piccola quantità di alluminio; trattamenti sidestream sono stati proposti nel caso di grandi impianti (Constantine, 2005; 2006).

Ossigeno disciolto e nitrati nel ricircolo all'anerobico

L'ossigeno e/o i nitrati sono un fattore inibente per il rilascio del fosforo nella fase anaerobica laddove il COD è disponibile (Iwema et al., 1985; Yeoman et al., 1986; Comeau et al., 1990; Jenkins et al., 1991; van Starkenburg et al., 1993; Kuba et al., 1994). Generalmente si può affermare che quando un accettore di elettroni (ossigeno o nitrati) è presente in concomitanza con un donatore di elettroni (COD), si ottiene energia dalla diretta ossidazione del COD (con O_2 o NO_3) invece che dalla scissione dei poli-P. Quando il COD ed un accettore di elettroni sono presenti simultaneamente, la riduzione equivalente per la produzione di PHB sarà derivata dall'ossidazione del COD invece che dalla degradazione anaerobica del glicogeno. Questo porta come conseguenza una minore associata degradazione di Poli-P (meno fosforo rilasciato) e una minore produzione di PHB.

Il rilascio del fosforo con nitrati è molto più elevato di qeullo di P in presenza di ossigeno. Infatti in presenza di ossigeno si riscontra un bassissimo rilascio di fosforo, a conferma del fatto che sotto condizioni aerobiche si genera sufficiente energia tale da consentire l'assimilazione del COD e la formazione del PHB senza alcuna idrolisi dei Poli-P.

2.2.4 Tecnologie per la rimozione combinata di azoto e fosforo

La rimozione di azoto e fosforo per via biologica viene ottenuta in sistemi di trattamento che agiscono sulla corrente principale; di seguito verranno illustrati sinteticamente alcuni dei principali schemi esistenti più frequentemente utilizzati.

Processo Phoredox

Il processo Phoredox (Phosphorus Reduction Oxidation) (Figura 2.1) consiste sostanzialmente in un processo di predenitrificazione preceduto da un reattore anaerobico, avente la duplice funzione di provocare lo stress batterico necessario per il rilascio del fosforo e, nel contempo, di favorire i processi idrolitici che producono i substrati semplici (ad es. l'acido acetico) utilizzati dai batteri PAO.

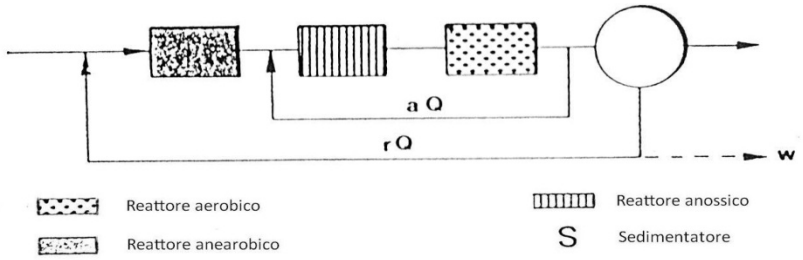


Figura 2.1 Schema del processo Phoredox (Barnard, 1975b)

Il processo Phoredox prevede un doppio circuito di ricircolo, il primo della miscela aerata ricca di nitrati, dal reattore aerobico a quello anossico, e il secondo dei fanghi biologici dal sedimentatore secondario al reattore anaerobico per il ricircolo della biomassa. Questo comporta l'immissione di nitrati nel reattore anaerobico, innalzando il potenziale redox e inibendo i fenomeni di rilascio del fosforo che qui devono aver luogo. La rilevanza di questi inconvenienti dipende dalle condizioni specifiche, soprattutto dal livello di denitrificazione conseguito e dalla disponibilità di rbCOD nel reattore anaerobico.

In Figura 2.2 sono riportate alcune configurazioni alternative del processo Phoredox, in cui le reazioni per la rimozione dell'azoto e del fosforo avvengono in un unico reattore.

Una variante proposta da Barnard (1982) valida per i casi caratterizzati da elevati rapporti di TKN/COD è illustrata in Figura 2.3. Un reattore anossico con TDI brevi (dell'ordine di 15-30 min) assicura la denitrificazione dei fanghi di ricircolo alla massima velocità possibile, sviluppando condizioni anerobiche nel reattore successivo, deputato al rilascio del fosforo.

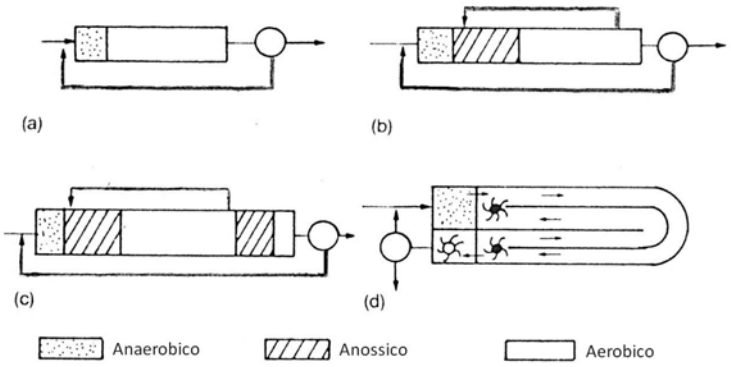


Figura 2.2 Possibili configurazioni impiantistiche dello schema Phoredox. Legenda: (a) senza nitrificazione; (b) con nitrificazione e pre-denitrificazione; (c) con post-denitrificazione; (d) schema "Carrousel", con denitrificazione in simultanea (Barnard et al., 1985)

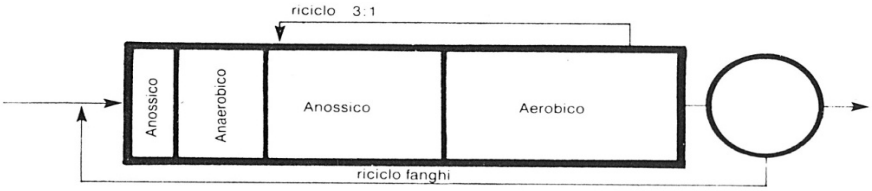


Figura 2.3 Variante del processo Phoredox per rimuovere i nitrati dal fango di ricircolo (Barnard, 1982)

Processo A^2O

Il processo A^2O (anaerobico/anossico/aerobico) (Figura 2.4) consiste nella sequenza di un comparto anaerobico, uno anossico ed uno aerobico con gli opportuni ricircoli. A differenza del Phoredox prima descritto, la biomassa viene ricircolata dal sedimentatore secondario in testa al comparto anaerobico mentre i nitrati sono ricircolati dal comparto aerobico al comparto anossico. Tale processo consente pertanto al simultanea rimozione di azoto e fosforo.
I rendimenti di rimozione dell'azoto conseguibili con questo schema sono del 40-70%. La rimozione contestuale dell'azoto e del fosforo comporta generalmente minori rendimenti di rimozione del fosforo a causa della presenza di nitrati nel fango di ricircolo. La denitrificazione che si sviluppa inibisce sia i processi fermentativi che il rilascio del fosforo.

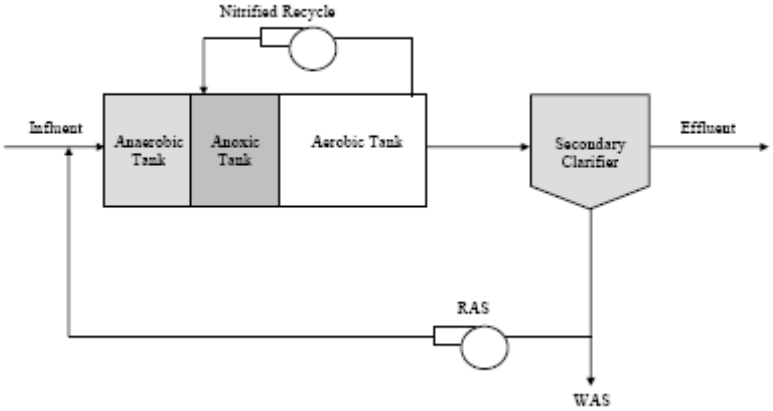


Figura 2.4 Diagramma di flusso del processo A^2/O

In tale tipo di processo è necessario che il sedimentatore venga gestito prevedendo spurghi frequenti di fango per evitare il rilascio del fosforo causato dalla respirazione endogena dei PAO.

Il processo UCT

Mediante il processo UCT (University of Cape Town) (Figura. 2.5) è in teoria possibile trattare scarichi con rapporto TKN/COD più elevato (fino a 0,11-0,12 mgN/mgCOD) rispetto al Phoredox, in quanto il fango di ricircolo viene inviato nel reattore anossico, dove vengono rimossi i nitrati, e da qui ripreso e rinviato al reattore anaerobico.

Ammesso un rapporto di ricircolo del fango r = 1, la concentrazione della miscela in quest'ultimo reattore risulta pari alla metà di quella del reattore aerobico. Ammesso, inoltre, un rapporto di ricircolo della miscela aerata a = 3, del fango presente nel reattore anossico solo una parte viene ricircolata nel reattore anaerobico, mentre nella configurazione Phoredox due parti su cinque vengono ricircolate nel reattore anaerobico. Ciò significa che la configurazione UCT richiede un reattore anaerobico più grande, per compensare con un maggior tempo di permanenza la minore quantità di fango che vi transita ogni volta (Barnard, 1982). Rapporti TKN/COD elevati comportano minori valori del rapporto di ricircolo della miscela aerata, in quanto i nitrati trasportati nel fango di ricircolo saturano la capacità di denitrificazione del reattore anossico. D'altra parte un dimensionamento eccessivo di questo reattore penalizza la nitrificazione, in quanto la frazione di biomassa aerata sarebbe troppo esigua per far fronte al carico ammonico da ossidare (non si ha un tempo di contatto sufficientemente elevato). Infine, bassi ricircoli di liquame aerato (aQ) ed eccessivi tempi di ritenzione nel reattore anossico (superiori a 1 ora) possono comportare cattive sedimentabilità del fango attivo (Ekama et al., 1983).

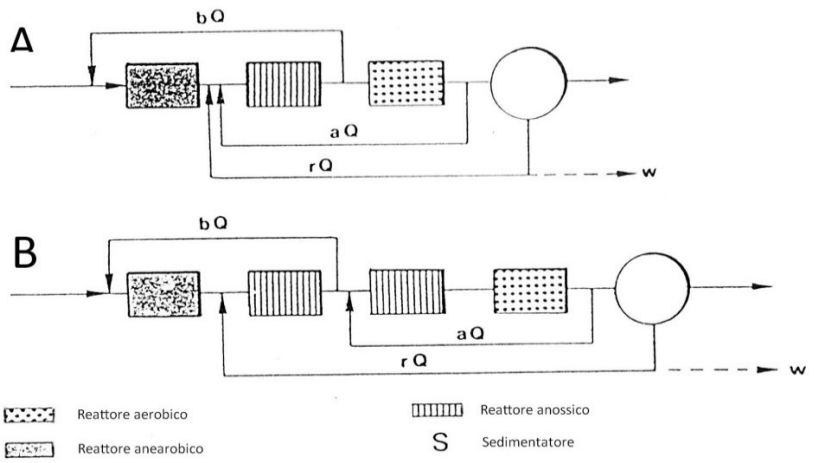


Figura 2.5 Schemi di processo per la rimozione combinata di azoto e fosforo. (A) Processo UCT; (B) Processo UCT modificato (Ekama et al., 1983)

Per ovviare a questo problema è stato introdotto il processo "UCT modificato" (MUCT, Figura 2.5b), indicato per liquami aventi un rapporto TKN/COD = 0,10-0,11 e concentrazioni di COD superiori a 500 mg/l. Secondo questo schema il reattore anossico viene sdoppiato in un primo reattore (circa 1/4 del totale) deputato esclusivamente alla denitrificazione dei fanghi di ricircolo (rQ) e in un secondo reattore (i rimanenti 3/4) per la denitrificazione dei liquami ricircolati dalla vasca di aerazione. Con ciò, per alti rapporti TKN/COD si rinuncia a buone efficienze di rimozione del fosforo, in quanto buona parte del substrato rapidamente biodegradabile viene consumato per la denitrificazione del fango di ricircolo, ma si salvaguarda la sedimentabilità dei fanghi, elemento essenziale per il buon funzionamento di tutto il processo.

Una variante dello schema UCT, anche se ricalca lo schema generale è il VIP (Virginia Initiative Plant) (Daigger et al., 1987; Randall et al., 1989) riportati in Figura 2.6. La differenza principale con lo schema UCT è legata all'alto carico del fango e alla conseguente bassa età del fango, che non consente la nitrificazione durante la stagione invernale. L'impianto, tuttavia, è stato concepito per privilegiare la rimozione del fosforo rispetto a quella dell'azoto e, rimuovendo i nitrati dal fango di ricircolo, ottimizza il processo in tal senso. Sostanzialmente lo schema VIP costituisce una variante migliorativa dello scema A^2/O.

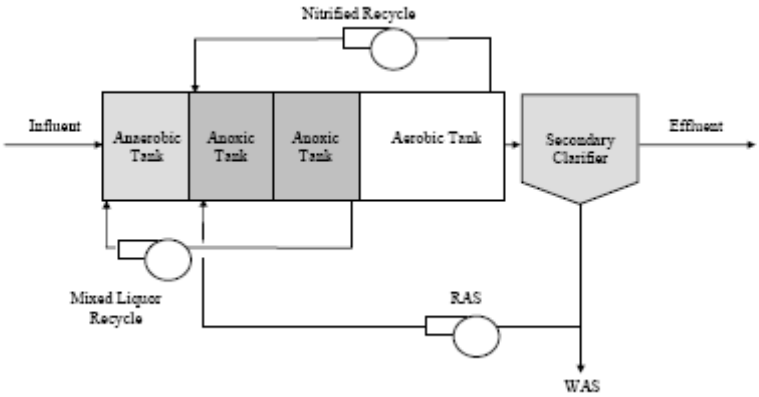


Figura 2.6 Processo Virginia Initiative Plant (Daigger et al., 1987; Randall et al., 1989)

La conoscenza dei sistemi BNR convenzionali è ormai abbastanza consolidata; quasi tutti i processi metabolici che governano le dinamiche di tali sistemi sono stati ben interpretati e modellati, anche se alcuni dubbi e incertezze permangono per gli aspetti legati alla rimozione del fosforo in condizioni anossiche.

La richiesta di limiti allo scarico sempre più restrittivi, introdotta dalle norme vigenti sul trattamento delle acque reflue, ha comportato l'esigenza di

ampliamento e adeguamento degli impianti di depurazione esistenti o la creazione di nuovi impianti di depurazione.

2.3 Nuovi approcci per la rimozione dei nutrienti: la tecnologia MBR

I processi convenzionali BNR richiedono una considerevole disponibilità di superficie, soprattutto quando sia necessario ottenere un'elevata efficienza di rimozione degli inquinanti, in particolare azoto e fosforo e comunque difficilmente riescono a raggiungere e mantenere limiti così restrittivi come quelli dettati per esempio sullo scarico in aree ritenute "sensibili".
Ciò considerato negli ultimi hanno sono nate nuove tecnologie in grado di soddisfare questi requisiti a costi sopportabili e che risultano competitivi rispetto ai sistemi convenzionali a fanghi attivi. Tra queste si possono individuare le seguenti tipologie:

- reattori a letto mobile (MBBR: Moving Bed Biofilm Reactor);
- reattori a letto fisso sommerso (IFAS: Integrated Fixed-Film Activated Sludge);
- reattori a membrana (MBR: Membrane BioReactor).

Le diverse configurazioni impiantistiche realizzabili con tali processi, di tipo aerobico, anossico ed anaerobico, sono particolarmente indicate per ottenere elevati rendimenti dei solidi sospesi, della sostanza organica e dei nutrienti.

I sistemi IFAS si differenziano in funzione del tipo di supporto utilizzato (plastica, spugna, ecc.) su cui si sviluppa la pellicola biologica. L'effetto principale è quello di aumentare la biomassa disponibile senza dovere aggiungere ulteriori unità ((Sen et al., 1994; Randall e Sen 1996; Sriwiriyarat e Randall, 2005; Sriwiriyarat et al., 2005).

I reattori MBBR sono costituiti da vasche del tutto simili a quelle dei fanghi attivi convenzionali, all'interno delle quali vengono mantenuti in movimento elementi a forma prismatica (realizzati in diversa natura) e sui quali si sviluppa la pellicola biologica. Gli aspetti che contraddistinguono i reattori MBBR rispetto quelli IFAS sono: 1) non sono soggetti ad intasamento; 2) non richiedono controlavaggi; 3) presentano limitate perdite di carico. I reattori MBBR a differenza dei reattori IFAS hanno lo svantaggio di non rimuovere i solidi sospesi, per cui è necessaria l'unità di sedimentazione a valle del reattore biologico.

La tecnologia che più di ogni altra permette di soddisfare i requisiti sopra indicati è quella dei bioreattori a membrana. Tale tipologia di trattamento, oggetto di questa investigazione, sarà ampiamente illustrata in seguito.

La tecnologia Membrane BioReactor (MBR) consente di sfruttare sinergicamente i vantaggi dei processi convenzionali a fanghi attivi (CAS) e della filtrazione su membrana.
La sostituzione del comparto di sedimentazione con un comparto di filtrazione su membrana comporta (Judd, 2006):

- una notevole riduzione dell'ingombro planimetrico dell'impianto di depurazione, dovuta sia alla scomparsa del sedimentatore che all'incremento della concentrazione di solidi sospesi nel reattore biologico;
- la possibilità di gestire il processo biologico in maniera totalmente indipendente dalle fluttuazioni di carico idraulico (il tempo di residenza cellulare e il tempo di ritenzione idraulica sono completamente svincolati tra loro);
- la diminuzione dei fanghi di supero associata ai più alti valori di età del fango;
- l'eliminazione dei frequenti problemi di sedimentabilità del fango, tipici degli impianti a fanghi attivi tradizionali;
- il sensibile miglioramento delle caratteristiche qualitative dell'effluente, compatibili con il potenziale riuso dell'acqua depurata.

Nonostante questi indubbi vantaggi, l'incremento dell'utilizzo degli impianti MBR è ancora limitato dalle problematiche ad essi connessi; in particolare, lo sporcamento delle membrane (*fouling*) che condiziona fortemente la vita utile delle stesse. Il ricorso alle membrane risulta conveniente rispetto ad altre tecnologie quando occorre rendere conformi alla normativa impianti esistenti, quando i limiti allo scarico diventano più restrittivi, ovvero per il riuso delle acque reflue depurate per uso agricolo e/o industriale. In alcune aree del mondo nelle quali la risorsa idrica è limitata, quello che potrebbe sembrare un mercato di nicchia diventa di fondamentale importanza.

2.3.1 Processi di filtrazione su membrana

In generale, i processi di filtrazione consentono la separazione di sostanze sospese in una miscela liquida o gassosa. Particolari configurazioni consentono inoltre di separare anche quelle disciolte. Le membrane sono perciò delle barriere selettive in grado di essere attraversate solo da alcune particelle a seconda della grandezza dei pori. Il flusso in ingresso alla membrana viene suddiviso in due flussi di uscita: il "permeato" con una concentrazione della sostanza che si vuole separare inferiore rispetto a quella in ingresso, e il "retentato" o concentrato con concentrazione maggiore rispetto a quella in ingresso (Figura 2.7).
A differenza di quanto avviene nella filtrazione convenzionale, in cui il flusso liquido attraversa il supporto filtrante perpendicolarmente ad esso (*dead-end*),

nei processi MBR, il flusso si muove solitamente in direzione parallela al supporto ed è forzato ad attraversarlo dal gradiente di pressione fra l'esterno e l'interno.

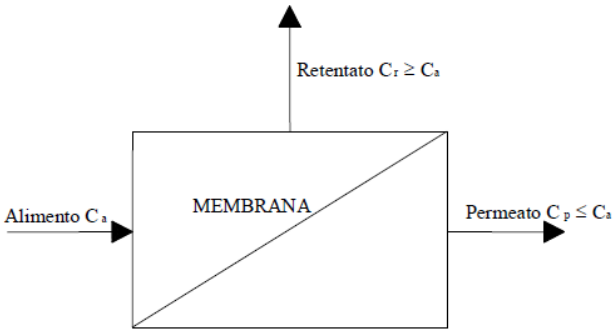


Figura 2.7 Schema di filtrazione su membrana (Ca: concentrazione alimento; Cp: concentrazione permeato; Cr: concentrazione retentato) (Antonelli et al., 2000)

Questa modalità di filtrazione viene detta tangenziale (*cross-flow filtration*). Il suo vantaggio, rispetto al metodo convenzionale di filtrazione, è quello di limitare il deposito di sostanze sulla superficie del supporto filtrante grazie alle elevate velocità tangenziali che trascinano le particelle, evitando il repentino intasamento dei pori della membrana. La Figura 2.8 mostra le differenze fra i due metodi di filtrazione, mettendo in particolare risalto l'andamento qualitativo nel tempo del flusso di permeato e dello sporcamento.
I processi di filtrazione su membrana comprendono la microfiltrazione (MC), l'ultrafiltrazione (UF), la nanofiltrazione (NF), l'elettrodialisi (ED), l'osmosi inversa (OI), la dialisi e l'osmosi (le ultime due si verificano spontaneamente).

Essi trovano tutti applicazione nei trattamenti di affinamento spinto delle acque; ma nel trattamento biologico delle acque reflue vengono utilizzate maggiormente le membrane di microfiltrazione e ultrafiltrazione.
Convenzionalmente i processi a membrana sono classificati in base alla dimensione caratteristica dei pori di passaggio.

Per le membrane di microfiltrazione si fa riferimento al diametro nominale, definito come dimensione di particella o molecola al di sopra della quale è trattenuta una certa percentuale di soluto presente nell'alimento, stimata secondo metodi statistici che portano alla curva di distribuzione delle dimensioni dei pori (Cheryan, 1998).

Per altri processi (UF, NF e OI), si fa riferimento al peso molecolare dei composti che la membrana può trattenere. Questo parametro prende il nome di MWCO (Molecular Weight Cut Off) e si riferisce al taglio molecolare del soluto trattenuto in percentuale pari al 90% ed è espresso in Dalton.

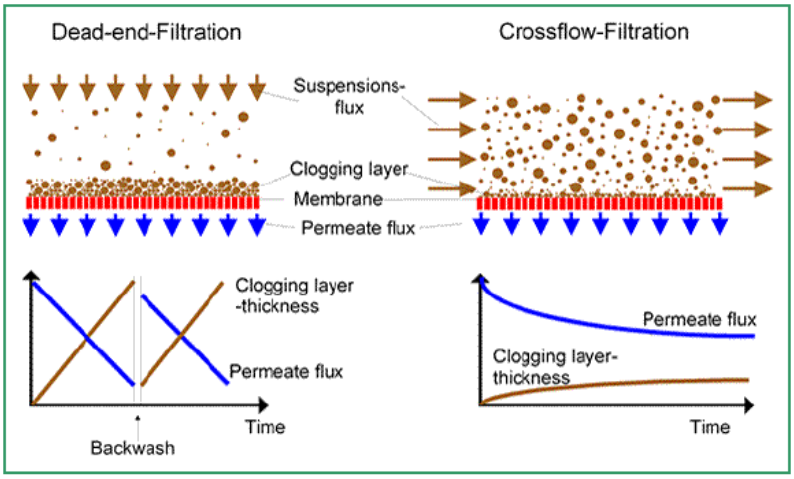


Fig. 2.8 Filtrazione convenzionale e tangenziale (EcoMemTMMBR)

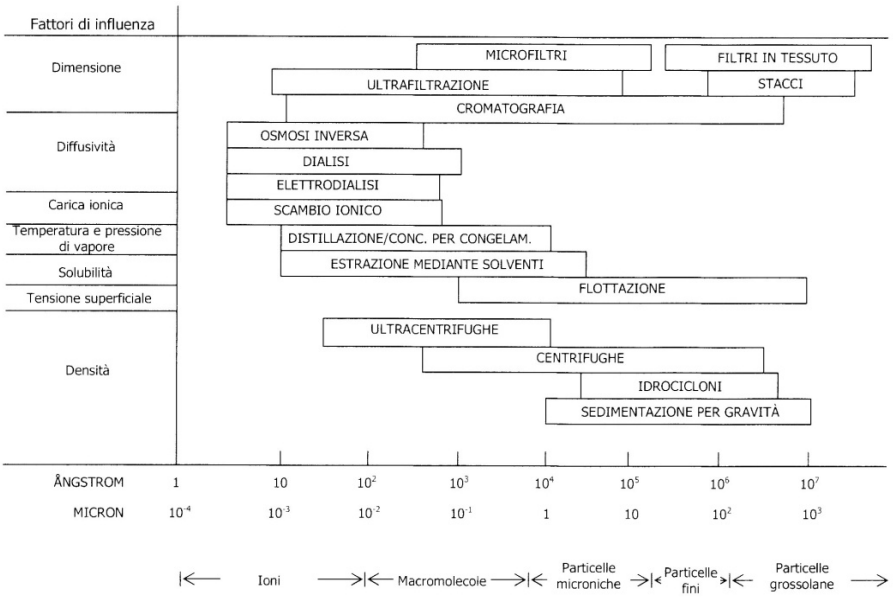


Figura 2.9 Campi di applicazione dei processi di separazione riferiti alle dimensioni delle particelle da separare (riadattata da Cheryan, 1998)

La classificazione dei processi a membrana in base alla forza motrice è descritta in Tabella 2.3.

Le membrane di MF possono separare le particelle dell'ordine dei micrometri (da 0,05 a 10 μm); a causa soprattutto della maggiore porosità, risultano scarsamente efficaci nei confronti delle macromolecole e dei virus. Per le membrane di UF, la dimensione dei passaggi è di 2-50 nm, equivalente in termini di MWCO a 1.000-100.000 Dalton, con possibilità quindi di trattenere grosse molecole, polimeri, batteri e virus. In Figura 2.9 si riporta una classificazione dei diversi processi di separazione che tiene conto delle dimensioni dei composti da separare e dei fattori che influenzano la separazione.

I processi a membrana possono essere distinti anche in base al tipo di forza motrice che permette al permeato di attraversare la superficie filtrante. Il passaggio del flusso attraverso la membrana può infatti essere dovuto a un gradiente di pressione, a una differenza di potenziale chimico o alla differenza di potenziale elettrico fra un lato della membrana e l'altro.

Tabella 2.3 Tipologie di processi a membrana e relative forze motrici (riadattata da Cheryan, 1998)

PROCESSO	FORZA MOTRICE	RETENTATO (COMPRESA L'ACQUA)	PERMEATO (ESCLUSA L'ACQUA)
Osmosi	Gradiente di concentrazione	Soluti	
Dialisi	Gradiente di concentrazione	Molecole grosse dimensioni	Molecole di piccole dimensioni
Microfiltazione	Gradiente di pressione	Particelle sospese	Soluti disciolti
Ultrafiltrazione	Gradiente di pressione	Molecole di grosse dimensioni	Molecole di piccole dimensioni
Nanofiltrazione	Gradiente di pressione	Ioni divalenti	Ioni monovalenti
Osmosi inversa	Gradiente di pressione	Ioni monovalenti	
Elettrodialisi	Forza elettromotrice	Soluti non ionici	Soluti non ionici
Per evaporazione	Gradiente di pressione	Molecole non volatili	Molecole volatili di piccole dimensioni

Evidentemente il tipo e l'entità della forza motrice è legato 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 (Tabella 2.4).

Tabella 2.4 Pressioni da applicare per differenti processi di filtrazione su membrana

Processo	Pressione (bar)	Dimensione pori (nm)
Microfiltrazione	0,1-2	100-1.000
Ultrafiltrazione	1-10	10-100
Nanofiltrazione	4-20	1-10
Osmosi Inversa	10-30	0,1-1

Nei processi MBR si utilizza generalmente come forza motrice il gradiente di pressione che prende il nome di pressione di TMP (*Trans membrane pressure*), definita come:

$$TMP = \Delta P_T - \Delta\Pi \qquad (2.7)$$

in cui $\Delta\Pi$ rappresenta la differenza tra le pressioni osmotiche Π_R e Π_P relative alle soluzioni presenti nel retentato e nel permeato, rispettivamente. ΔP_T è definito come:

$$\Delta P_T = P_M - P_P \qquad \text{con: } P_M = \frac{P_A + P_R}{2} \qquad (2.8)$$

dove P_A, P_R e P_P rappresentano rispettivamente le pressioni dell'alimento, del retentato e del permeato. Il termine Π_P viene trascurato perché ha un valore molto più basso rispetto a quello di Π_R. Inoltre, per la MF e UF, si assume come valore della pressione trasmembrana solo il termine ΔP_T, essendo trascurabile anche Π_R.

Un'altra classificazione possibile delle membrane è quella che fa riferimento alla natura dei materiali che le compongono: naturali o sintetici e organici o inorganici. Le membrane organiche naturali derivano da prodotti cellulosici (acetati di cellulosa, nitrato di cellulosa, ecc.); mentre quelle sintetiche possono essere costituite da poliammidi, polietilene, poliolefine, polisolfoni. Tra le membrane inorganiche che rivestono maggiore importanza ci sono quelle ceramiche, che rispetto alle altre hanno il vantaggio di essere chimicamente inerti e di avere una maggiore resistenza in condizioni critiche di esercizio (pH, pressione, temperatura), ma risultano più fragili e costose.

Si è detto che le membrane sono assimilabili a dei setti che consentono la separazione delle particelle che tentano di attraversarli con il flusso liquido.

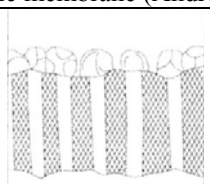
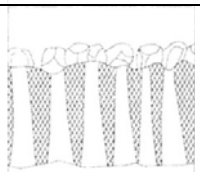
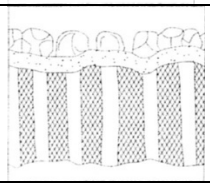
Sulla base della struttura membrane si hanno membrane microporose e asimmetriche.

Le membrane microporose si dividono in isotrope e anisotrope. Le membrane prime sono costituite da materiale omogeneo nel quale i pori, che si estendono per tutto lo spessore della membrana, sono posizionati in modo più o meno ortogonali alla sua superficie e sono distribuiti casualmente. Con queste membrane la taglia delle particelle che si ritrovano nel permeato è inferiore o uguale a quella dei pori; per questo motivo essi tendono ad essere ostruiti dalle particelle con diametro analogo a quello dei pori stessi. Invece, nelle membrane anisotrope la dimensione dei pori è variabile lungo lo spessore della membrana.

Le membrane anisotrope sono formate da uno strato più denso e più sottile (0,1-2,0 μm) supportato da una parte porosa che può essere spessa anche 200 μm. Lo strato sottile rappresenta la vera membrana le cui proprietà sono determinate dalla natura del polimero e dalle condizioni di preparazione. Il trasporto di materia è inversamente proporzionale allo spessore di tale strato. Il sottostrato poroso ha principalmente funzione di sostegno meccanico per la sottile barriera polimerica ed influenza poco o per nulla la selettività della membrana ed il trasporto di materia.

Nella Tabella 2.5 sono riportate le caratteristiche in base alle quali si differenziano la struttura microporosa e la struttura asimmetrica.

Tabella 2.5 Caratteristiche della struttura delle membrane (Andreottola et al., 2003)

MICROPOROSA	Isotropa (dim. pori costante nello spessore)		Massimo diametro equivalente dei pori
	Anisotropa (dim. pori variabile nello spessore)		
ASIMMETRICA	Strato di separazione + strato di supporto		Diametro nominale

Nella pratica operativa, per ridurre i volumi necessari alla filtrazione e per raggiungere velocità sufficienti a garantire un limitato accumulo di sostanze sull'interfaccia, occorrono elevate superfici filtranti, che si ottengono assemblando le membrane in "moduli".

Le principali tipologie di moduli sono:
- moduli piani;
- con avvolgimento a spirale;
- moduli tubolari;
- a fibre cave.

I moduli sono a loro volta interconnessi al fine di ottenere le unità di filtrazione con le caratteristiche desiderate.

Le membrane ad unità piane (Figura 2.10) sono formate da una serie di coppie di membrane che aderiscono alle facce opposte di un supporto. Ogni coppia di membrane così costituita è opportunamente distanziata dalle altre per evitare lo schiacciamento del comparto del permeato.

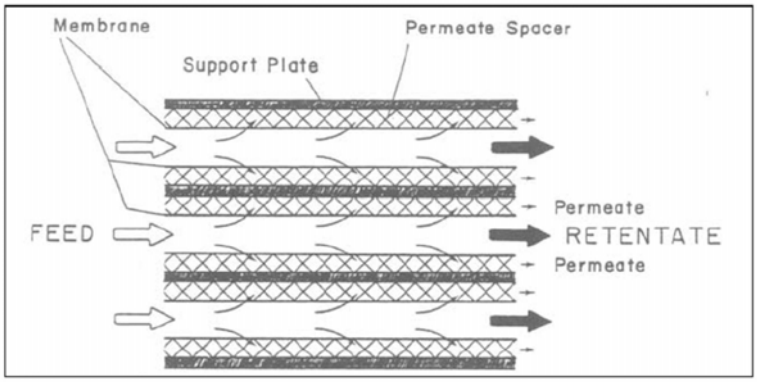


Figura 2.10 Processo di filtrazione con membrane piane (Cheryan,1998)

Più unità costituiscono le cartucce filtranti, che vengono assemblate in moduli aventi in comune i canali di alimentazione e scarico del permeato (Figura 2.11). Con questa configurazione si può raggiungere una densità di impaccamento compresa fra 100 e 400 m^2 m^{-3}.

Le membrane a spirale avvolta consentono di migliorare i pregi del tipo precedente. Un'unità di questo tipo di membrane è costituita da due strati di membrane, opportunamente distanziati da una rete spaziatrice per facilitare il drenaggio del permeato, che vengono chiusi su tre lati, il quarto lato viene collegato ad un tubo forato per la raccolta del permeato, attorno al quale le due membrane vengono avvolte a spirale (Figura 2.12).

Il flusso da filtrare viene alimentato in direzione tangenziale al tubo centrale, tenuto in depressione rispetto all'esterno al fine di forzare il liquido ad oltrepassare la membrana. Il permeato, dopo aver attraversato la membrana, scorre in direzione ortogonale al tubo di raccolta del permeato (Figura 2.13).

Figura 2.11 Modalità di membrane piane (doc. KUBOTA)

Il rapporto superficie/volume è particolarmente alto (800-1.000 m^2 m^{-3}); da ciò deriva uno dei vantaggi di questa configurazione, e cioè la sua compattezza. Un secondo vantaggio è associato alla notevole semplicità costruttiva, affiancata ad una discreta superficie di filtrazione specifica che rappresenta la configurazione di riferimento per moduli ad osmosi inversa e nanofiltrazione. Lo svantaggio principale è la tendenza al rapido sporcamento dovuto alle basse velocità tangenziali di filtrazione e alle dimensioni ridotte dei passaggi. Un esempio di unità di membrane a spirale avvolta è riportata in Figura 2.14.

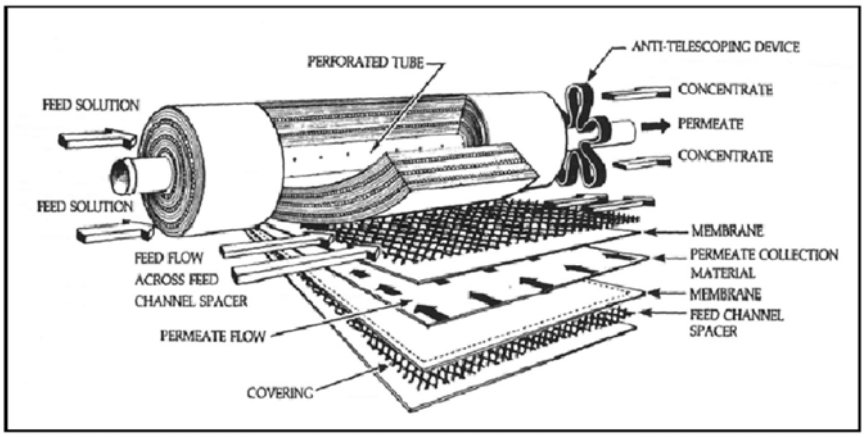


Figura 2.12 Struttura di un modulo con avvolgimento a spirale (Cheryan, 1998)

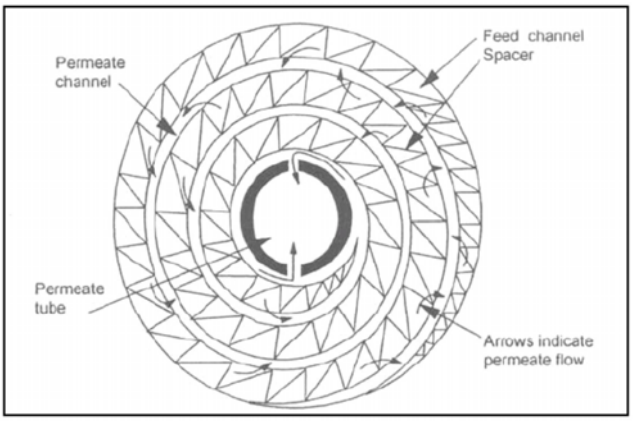


Figura 2.13 Meccanismo di raccolta del permeato nei moduli con avvolgimento a spirale (Cheryan, 1998)

Le membrane a fibra cava sono costituite da membrane anisotrope a forma di tubi capillari aventi diametro esterno di 100 µm ed interno di 40µm. Questi tubicini sono formati da un supporto poroso su cui è applicato uno strato sottile filtrante che costituisce la membrana vera e propria. Ogni fibra forma un percorso ad U, tutte le estremità aperte delle varie fibre vengono fissate in una matrice di resina epossidica e confluiscono in una piccola camera di raccolta del permeato su cui è praticata un'apertura per la sua fuoriuscita.

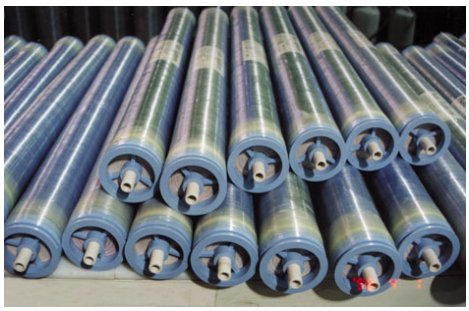
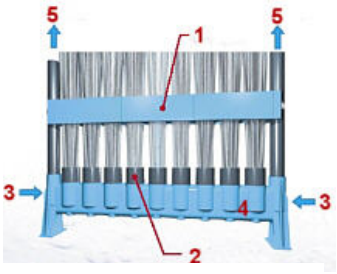


Figura 2.14 Membrane a spirale avvolta (doc. FLUID SYSTEMS® TFC® 4-inch Diameter Spiral Elements)

Anche l'altra estremità viene annegata nella resina poi le fibre vengono inserite in un tubo in pressione. Questa configurazione consente di ottenere delle densità di impaccamento estremamente elevate, dell'ordine di 1.000 ÷ 100.000 m^2 di superficie filtrante per m^3 di modulo (Figura 2.15).

Esiste un altro tipo di membrane a fibra cava, le cui fibre hanno un diametro esterno di 2 mm; esse sono disposte verticalmente e collettate alle due estremità (Figura 2.16).



Legenda:
1) fiber support;
2) module element;
3) air supply;
4) module row;
5) filtrate.

Figura 2.15 Modulo di membrane a fibra cava (doc. PURON®).

Questi moduli di membrane vengono inseriti direttamente nei reattori biologici degli impianti di depurazione delle acque reflue. Nella fase di funzionamento, il permeato attraversa la membrana dall'esterno verso l'interno a causa della depressione creata all'interno della fibra. Dal collettore superiore viene insufflata aria che ha una duplice funzione: quella di far fluttuare le fibre in modo da limitare il loro sporcamento e quella di fornire ossigeno al mixed liquor. La fluttuazione è possibile perché le fibre sono collegate alle estremità in modo lasco. Nonostante ciò le sostanze tendono ad aderire alla superficie e i pori, in parte, si ostruiscono, perciò si rende necessario un controlavaggio periodico con cadenza variabile tra 5 e 10 min e una durata che va da pochi secondi fino ad un minuto. Durante la fase di controlavaggio il permeato viene aspirato e attraversa la membrana dall'interno verso l'esterno, cioè in verso contrario a quanto accade in fase di funzionamento (suzione).

Figura 2.16 Membrane a fibre cave (Modello ZW10, ZENON Enviromental)

Infine, ultima tipologia di sistema a membrana è quella tubolare, in questo caso la membrana è appoggiata alla parete interna di un tubo poroso, solitamente in materiale plastico, più unità così formate costituiscono un modulo. Il liquido da filtrare passa all'interno dei tubi e il permeato oltrepassa la membrana in direzione radiale ai tubi ed eventualmente raccolto nell'eventuale involucro esterno. Con questa configurazione, si possono raggiungere elevate velocità del flusso, fino a 5 m/s, quindi risulta molto indicata nei processi di microfiltrazione ed ultrafiltrazione di soluzioni molto concentrate. Si ottengono superfici filtranti comprese fra 1.000 e 100.000 m^2 per m^3 di volume di modulo. Nella Figura 2.17 sono riportati dei tipi particolari di membrane tubolari in materiale ceramico.

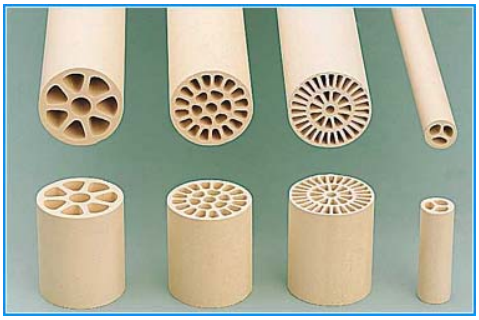


Figura 2.17 Membrane ceramiche tubolari ("CERAM INSIDE", doc. Tami Idustries, supporto brevettato ATZ)

2.3.2 Problematiche connesse all'utilizzo delle membrane

Nonostante gli innumerevoli vantaggi dei processi a membrana, ci sono dei problemi legati alle loro condizioni operative. Si è notato sperimentalmente che, con il passare del tempo, la portata di permeato decresce; ciò è imputabile principalmente alla polarizzazione per concentrazione e al fouling (sporcamento delle membrane).

La polarizzazione per concentrazione è dovuta all'accumulo di sostanze all'interfaccia, che formano uno strato limite di concentrazione, dando luogo a un gradiente che causa l'instaurarsi di fenomeni retro-diffusivi che si oppongono al flusso del permeato. Fisicamente ciò si traduce in una resistenza aggiuntiva a quella data dalla membrana stessa. Questo strato gelatinoso viene detto anche "membrana dinamica" perché è in grado di esercitare un'ulteriore azione filtrante, ma rende meno permeabile la membrana e quindi, a parità di pressione trasmembrana, diminuisce la portata di permeato ed un altro incremento della pressione causa un ulteriore addensamento di particelle sulla superficie contribuendo all'acuirsi del fenomeno.

Secondo la definizione IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), il fouling è quel processo che ha come risultato una diminuzione dell'efficienza della membrana, a causa del deposito di sostanze sospese o disciolte sopra le sue superfici esterne, sulle aperture dei pori o al loro interno (Koros et al., 1996).
La natura del fouling è dunque fondamentalmente duplice:

- il fouling interno o "*pore bloking*" che include anche l'occlusione da adsorbimento, dovuto essenzialmente al deposito dei colloidi, macromolecole, batteri, protozoi e virus all'interno dei pori stessi, generalmente in modo irreversibile;
- il fouling esterno o "*cake deposition*" dovuto al deposito superficiale di fiocchi e microfiocchi di biomassa, influenzato da molti fattori, proprio per la sua natura risultando generalmente reversibile.

Il termine "reversibile" sta ad indicare quei fenomeni di sporcamento che possono essere annullati, rigenerando le condizioni iniziali, agendo con procedure di pulizia della membrana non aggressive quali il controlavaggio con permeato o con acqua; al contrario con il termine "irreversibile" sono indicati quei fenomeni che portano uno sporcamento che può essere annullato, rigenerando la membrana, con procedure più aggressive, quali i lavaggi chimici che implicano non solo un costo maggiore, ma anche un più veloce decadimento delle membrane per usura, oltre che non indifferenti problemi per la biomassa (Defrance et al., 2000).

La conseguenza del fouling è una perdita progressiva di permeabilità della membrana, con relativa riduzione del flusso di permeato prodotto a parità di TMP o di un aumento di TMP a parità di flusso da produrre.
Il fouling è un fenomeno molto complesso, tale che ad oggi non sono state chiarite tutte le dinamiche che lo caratterizzano.

Le cause del fouling sono diverse e i fattori da cui dipende sono molteplici; esso si sviluppa soprattutto attraverso processi di tipo fisico-chimico e dipende dal tipo di membrana, dall'alimento e dalla dimensione e distribuzione dei pori. Il fouling può essere causato anche da fenomeni biologici dovuti alla colonizzazione della superficie da parte di batteri, specialmente se questa è costituita da acetato di cellulosa, essendo questo un ottimo substrato per l'attecchimento della biomassa.

Le strategie di controllo del fouling sono diverse, e tra queste si evidenziano:

- la creazione di condizioni idrodinamiche ottimali mediante l'insufflazione di bolle d'aria, che creano le condizioni di flusso tangenziale e velocità tali da creare sforzi di taglio che allontanano le sostanze sporcanti dalla membrana;
- l'applicazione di cicli di lavaggio-controlavaggio della membrana con permeato;

- il mantenimento del flusso di permeato al di sotto del "flusso critico", che rappresenta quel valore di flusso al di sotto del quale non si verifica il fouling (Field et al., 1995); tale valore viene individuato con diverse tecniche e dipende molto dal tipo di membrana usato, dalle condizioni operative e dalle condizioni della soluzione da trattare;
- gli interventi di pulizia chimica, che come si è già detto servono per rimuovere la componente irreversibile del fouling e sono attuati con controlavaggi con soluzioni di ipoclorito di sodio, perossido di idrogeno, acido ossalico, etc.

2.3.3 Interrelazione tra trattamento biologico e separazione su membrana

Nella tecnologia MBR, il trattamento biologico e la separazione su membrana non possono essere considerate come operazioni sequenziali indipendenti, tuttavia essi sono fortemente interconnessi e danno vita ad un nuovo processo caratterizzato da peculiarità proprie. Tali interazioni, che peraltro, rappresentano la caratteristica tipica della tecnologia MBR verranno nel dettaglio discusse nei paragrafi successivi (Drews and Kraume, 2005).

2.3.3.1 Influenza dei processi biologici sulla separazione su membrana

Poiché la membrana nei sistemi MBR è a diretto contatto con il mixed liquor, le caratteristiche fisico chimiche di quest'ultimo inevitabilmente influenzano il processo di filtrazione. Come noto, il mixed liquor può essere idealmente suddiviso in tre componenti: solidi sospesi, colloidi e soluti. Tale suddivisione è stata spesso utilizzata per valutare quale fosse il contributo relativo di ognuna delle frazioni di biomassa sul fouling della membrana, sebbene essa trascuri qualsiasi effetto sinergico che si può generare tra le tre componenti. Inoltre, non è ancora stata messa a punto nessuna metodologia standard per tale classificazione, rendendo difficile il confronto dei risultati ottenuti in studi differenti (Le-Clech et al., 2006). Sebbene il contributo di ognuno dei componenti sul fouling è ancora poco chiaro, sembra che il contributo della componente solubile del mixed liquor (ad es. materiale organico solubile e colloidi) sia molto più importante r ispetto a quello dei solidi sospesi (Le-Clech et al., 2006; Judd, 2008); infatti, per quanto riguarda il meccanismo del fouling, la biomassa surnatante è considerata la principale responsabile del fouling irreversibile, mentre i solidi sospesi tendono per lo più a formare il cake layer reversibile (Le-Clech et al., 2006; Judd, 2008; Meng et al., 2009).

Il ruolo del mixed liquor surnatante

La composizione e la concentrazione della materia organica presente nel mixed liquor surnatante (materiale organico disciolto: DOM) sembra avere un ruolo importante nei processi di filtrazione. Per DOM, come noto si intende tutto quel materiale organico avente dimensione inferiore a 0.45μm; esso comprende dunque tanto i soluti quanto i colloidi. Nei sistemi MBR una grande porzione del DOM è rappresentata dai componenti organici di origine microbica, definiti come *Soluble Extracellular Polymeric Substances* (sEPS) o *Soluble Microbial Products* (SMP). Tali sostanze sono originate a partire da substrati intermedi e/o come prodotti di processi di idrolitisi, lisi e decadimento della biomassa (Barker and Stuckey, 1999).

La restante parte del DOM è rappresentata dal materiale organico non biodegradabile e dai potenziali residui di materiale organico biodegradabile presenti nel refluo influente; pertanto il termine sEPS/SMP non rappresenta, come impropriamente indicato da molti autori, il materiale organico totale presente nel mixed liquor surnatante.

Durante il processo di filtrazione parte del DOM viene assorbito all'interno della membrana e/o trattenuto sulla superficie della stessa, originando il fenomeno del *pore blocking* e la formazione del *cake layer*, che rappresenta una struttura gelatinosa parzialmente irreversibile sulla membrana; in tal modo viene fornita una eccellente base su cui i batteri possono aderire, che rappresenta una sorgente di nutrimento per la crescita dei batteri adesi e la formazione del biofilm (Patsios e Karabelas, 2010). Tutti questi meccanismi sono considerati responsabili dell'aumento della resistenza idraulica del flusso di permeato (Rosenberger et al., 2006).

Le-Clech et al. (2006) e Meng et al. (2009) hanno studiato il legame che intercorre tra lo sporcamento della membrana e la concentrazione di DOM; gli autori hanno concluso che, in generale, al crescere della concentrazione di DOM peggiorano le performance idrauliche del sistema. In particolare è stata identificata una relazione diretta tra il contenuto di carboidrati nel DOM e le grandezze indicatrice dello sporcamento (ad esempio velocità di sporcamento; indice di filtrazione, flusso critico, etc.) (Le-Clech et al., 2006; Meng et al., 2009).

Il ruolo del mixed liquor solido sospeso

I solidi sospesi sono i responsabili della formazione del cake layer sulla superficie della membrana (Le-Clech et al., 2006; Meng et al., 2009). La concentrazione di solidi sospesi presenti nella miscela liquida (MLSS) o di solidi volatili (MLVSS) sono dei parametri chiave per definire la concentrazione di biomassa sospesa in un impianto in quanto sono misurabili su base giornaliera.

Meng et al. (2009) hanno riportato varie espressioni matematiche, principalmente di natura empirica, che descrivono il flusso attraverso la membrana o la velocità di sporcamento della membrana che tengono conto della concentrazione di MLSS e MLVSS.

Una dettagliata analisi della struttura del biofiocco rivela la grande presenza di un gel di matrice polimerica fortemente idratato, formato da EPS in cui i batteri sono più o meno immobilizzati. Per definizione gli EPS possono essere interni o esterni alla superficie cellulare in funzione della loro origine (Gujer et al., 1999). Molti autori utilizzano il termine *EPS bound* per differenziare gli sEPS/SMP dagli EPS contenuti nel biofiocco. In generale il termine *EPS* si riferisce a varie classi di macromolecole come ad esempio polisaccaridi, proteine, acidi nucleici, sostanze umiche e altri composti polimerici i quali sono stati trovati negli spazi intracellulari di diversi aggregati microbici come il biofilm, i fiocchi di fango attivo e i granuli di fango anaerobico. La loro composizione può essere diversa a seconda dei processi di quali vengono originati (Wingender et al., 1999).

Gli EPS vengono solitamente indicati come i fattori principali che causano il fouling delle membrane (Chang et al., 2001; Nuengiamnong et al., 2005; Drew et al., 2006). È stato riportato che la filtrabilità del fango diminuisce con l'aumento della concentrazione degli EPS (Nagaoka et al., 1996); Chang e Lee (1998) hanno osservato che l'aumento di EPS è uno dei fattori causanti la riduzione del flusso di permeato; Cho et al. (2004) hanno trovato che la resistenza dello strato di cake presente sulla membrana diventava più alta quando la quantità di EPS aumenta. Nonostante questi studi siano veramente di aiuto per la comprensione delle caratteristiche degli EPS, non si ha una piena conoscenza per affermare l'effettivo ruolo che essi hanno sul fouling delle membrane dei bioreattori ciò è dovuto sia alla complessità dei loro costituenti sia al fatto che gli studi vengono effettuati su impianti pilota spesso alimentati con refluo sintetico.

Dal punto di vista biologico, variando i parametri correlati alla produzione o riduzione degli EPS come la composizione del substrato, il carico organico e il tempo di detenzione cellulare, si può regolare la concentrazione di polimeri extracellulari in modo tale da massimizzare il processo e limitare i fenomeni di sporcamento (Brookes et al., 2003; Lee et al., 2003; Cha et al., 2004; Fawehinmi et al., 2004; Hernandez Rojas et al. 2005; Ng et al., 2005b, Holakoo et al., 2007; Jang et al., 2007; Liang et al., 2007).

2.3.3.2 Influenza della separazione su membrana sul processo biologico

La separazione su membrana ha una influenza rilevante sulla biologia del sistema degli impianti MBR; essa può essere di tipo *diretta* o *indiretta.*

Il processo di filtrazione influenza in modo *diretto* il trattamento biologico attraverso la completa ritenzione delle componenti della miscela liquida che hanno dimensione maggiore dei pori della membrana. Ciò è in contrasto con i processi convenzionali (CAS) laddove le componenti della biomassa scarsamente sedimentabili vengono trascinati fuori dall'impianto insieme all'effluente del sedimentatore secondario.

Ng e Hermanowicz (2007) e Parco (2006) hanno studiato le performance e le caratteristiche della biomassa di un sistema CAS e di uno MBR, gestiti con gli stessi valori di HRT e SRT e alimentati entrambi con lo stesso refluo sintetico. E'stato chiaramente osservato che, per tutte le condizioni operative studiate, la presenza di microrganismi non flocculanti nei sistemi MBR era molto maggiore rispetto ai sistemi CAS. Inoltre, la composizione e la struttura dei fiocchi di biomassa negli MBR era differente a quella dei sistemi CAS nonostante la natura identica del fango utilizzato per l'inoculo in fase di start up. Queste differenze sono state attribuite al fatto che negli impianti CAS i microrganismi non flocculanti non sono trattenuti nel sistema, a differenza dei sistemi MBR dove vengono trattenuti tanto i microrganismi fiocco-formatori, quanto quelli dispersi. Masse et al. (2006) hanno confrontato la struttura della biomassa di un impianto MBR e di uno CAS utilizzando diverse tecniche le quali hanno tutte confermato delle differenze significative nella morfologia dei due fanghi. E' stato riscontrato inoltre che la frazione preponderante del DOM, negli impianti MBR, è rappresentata dagli SMP, che da alcuni ricercatori vengono considerati anche come inibitori per le specie batteriche nitrificanti (Chudoba, 1985). Infine, la completa ritenzione del fango che si ha negli impianti MBR favorisce, sotto appropriate condizioni operative, la crescita di una comunità microbica molto diversificata.

Il processo di filtrazione può avere anche un'*influenza indiretta* sul processo biologico e sulle cinetiche della biomassa. Il trattamento biologico infatti, negli impianti MBR, è reso indipendente dalle caratteristiche di sedimentabilità del fango a differenza dei sistemi CAS. Negli impianti MBR è inoltre possibile rendere indipendente il controllo dell'HRT e dell'SRT. I valori tipici di SRT in un impianto MBR sono molto più alti (10-30 giorni) dei valori usuali per gli impianti CAS; ciò comporta una elevata concentrazione di biomassa in vasca, una riduzione nella produzione di fango e la riduzione de volumi delle vasche (Stephenson et al., 2001; Judd, 2006). Sotto tali condizioni operative la biomassa è mantenuta nelle condizioni ambientali in cui il substrato è limitante al fine di favorire il decadimento endogeno. Tale circostanza conduce ad una riduzione della crescita osservata della biomassa ed alla conseguente riduzione della produzione di fango rispetto ai CAS (Drew set al., 2005).

Inoltre, la velocità di aerazione nei sistemi MBR è maggiore di quella dei sistemi CAS, ciò è legato alle necessità di favorire il movimento delle fibre

della membrana al fine di ridurre lo sporcamento della stessa. Le condizioni idrodinamiche di particolare stress che si creano negli impianti MBR influenzano anche la morfologia dei fiocchi i quali risultano, in generale, di dimensioni ridotte rispetto ai CAS favorendo la dissoluzione degli EPS (Le-Clech et al., 2006; Drews et al., 2005; Wang et al., 2009; Masse et al., 2006).

2.3.4 Sintesi delle peculiarità degli impianti MBR rispetto ai CAS

La tecnologia MBR viene spesso usata come upgrading di impianti di depurazione esistenti per garantire il rispetto dei limiti imposti dalla normativa vigente. Per via dell'assenza del comparto di sedimentazione, questa tecnologia consente di risolvere il problema legato al crescente costo delle aree per la localizzazione o espansione degli impianti di trattamento, grazie agli spazi più contenuti che necessita rispetto agli impianti convenzionali, e inoltre la qualità dell'effluente e i rendimenti di rimozione dei nutrienti ottenuti sono nettamente superiore a quelli conseguibili con tecnologia convenzionale.
I vantaggi offerti dai sistemi MBR possono essere così riassunti:

- Semplificazione dello schema di processo. L'effluente ottenuto con i sistemi MBR risponde a standard igienici elevati, per cui in molti casi si presta anche al riuso; in questo senso, un modulo a membrana utilizzato per la separazione dei solidi può inglobare ulteriori fasi di trattamento terziario realizzate normalmente da unità di processo supplementari, quali la filtrazione e la disinfezione. In questo modo si ottiene un notevole risparmio planimetrico per la mancanza degli ingombranti bacini di sedimentazione. Svariate fasi di trattamento, addizionali ai trattamenti biologici, possono quindi essere sostituite da una sola unità di filtrazione su membrana. A fronte di questa importante riduzione di spazio ottenibile, è però consigliabile prevedere a monte del trattamento almeno un'unità di stacciatura con passante 1-2 mm, per evitare il deposito di materiale fibroso sulle membrane.
- Opportunità di svincolare le efficienze depurative del processo biologico dalle caratteristiche di sedimentabilità dei fanghi. Nei sistemi convenzionali a biomassa sospesa, le specie batteriche che intervengono nel processo di depurazione sono selezionate a seconda della loro capacità di aggregarsi in fiocchi e, quindi, dalla loro attitudine a sedimentare. La concentrazione massima di biomassa nel reattore biologico dipende dalle caratteristiche dei sedimentatori finali che a loro volta dipendono da quelle di sedimentabilità dei fanghi. La biomassa che non si aggrega in fiocchi viene allontanata con l'effluente e se si instaurano fenomeni di "bulking" (rigonfiamento dei fanghi) viene persa un'ulteriore aliquota di biomassa, potenzialmente attiva nella rimozione degli inquinati. Il vantaggio offerto dai sistemi MBR è

quello di poter mantenere all'interno del reattore anche la biomassa non flocculante che negli impianti convenzionali viene allontanata con l'effluente (Rozzi et al., 1998; Ng e Hermanovicz, 2005). Nei sistemi MBR perciò si garantisce una maggiore biodiversità, favorendo lo sviluppo di ceppi batterici (*free swimming bacteria*) altrimenti allontanati nei sistemi convenzionali, potenzialmente in grado di fornire notevoli capacità depurative. Nei sistema di rimozione biologica del fosforo in corrispondenza di un aumento di carico organico aumenta l'efficienza di rimozione dell'azoto da parte dei batteri fosforo-accumulanti, ma contestualmente si può verificare una fuoriuscita di solidi dal sedimentatore, vanificando il processo di rimozione. Questo problema viene superato in maniera efficace nel sistema MBR, che trattiene tutte le particelle di dimensione superiore ai suoi pori, indipendentemente dalle caratteristiche di sedimentabilità dei fanghi.

- Possibilità di svincolare il TDI dal SRT. Ciò consente di mantenere concentrazioni elevate di biomassa, fino anche a 50 g/l (Houten and Eikelboom, 1997; Muller et al., 1995), riducendo i volumi dei reattori e il fango di supero rispetto ai sistemi convenzionali a fanghi attivi. I lunghi SRT caratteristici dei sistemi MBR determinano le condizioni favorevoli per la crescita di specie con basso tasso di crescita, come i batteri nitrificanti (Suwa et al., 1992, Cicek et al., 1999; Rosenberger et al., 2002). In pratica però gli aspetti operativi ed economici riguardanti l'areazione e l'idraulica del sistema e i problemi correlati alla limitazione di diffusione dei substrati connessa a sua volta al crescere della viscosità con l'età del fango (Rosenberger et al., 2001; Nah et al., 2000), limitano, negli impianti di trattamento delle acque reflue civili, le concentrazioni del mixed liquor a valori compresi tra 8 e 18 g/l.
- Riduzione della produzione di fango. Con elevate età del fango si ottengono minori produzioni di fango di supero con una notevole riduzione dei costi di smaltimento dei fanghi stessi che possono costituire il 60% dei costi totali di gestione dell'intero impianto di trattamento (Low et al., 1999). Inoltre il fango prodotto dai sistemi MBR generalmente non necessita di un processo di stabilizzazione, dal momento che un'età del fango elevata ed un'aerazione prolungata a cui è sottoposto il fango stesso implicano un fango ben digerito e completamente mineralizzato.
- Possibilità di degradare composti lentamente biodegradabili o di difficile degradazione. Le condizioni imposte dai sistemi MBR permettono la crescita di microrganismi specializzati alla rimozione di tali composti (Knoblock et al., 1994; Rosenberger et al., 2002; Yamamoto, 2002).

- Maggiore degradazione delle sostanze organiche. Sostanze organiche disciolte nell'effluente di peso molecolare superiore al limite massimo consentito dalle dimensioni dei pori delle membrane, vengono ricircolate nel reattore e trattenute per un tempo più lungo. In questo modo la popolazione batterica ha più tempo per completare efficacemente il processo di degradazione delle sostanze organiche disciolte lentamente biodegradabili.
- Qualità dell'effluente. Le membrane consentono di ottenere un effluente in cui la presenza di solidi sospesi è trascurabile e di trattenere anche virus e patogeni, così da rendere l'acqua trattata ideale per successivi trattamenti di affinamento per il riuso dell'acqua.
- Altri vantaggi sono costituiti dall'ingombro estremamente contenuto che comporta per via degli elevati valori di concentrazione di biomassa, relativa facilità nell'implementare l'upgrading di impianti esistenti, migliore facilità gestionale, per l'elevato grado di automazione e per l'assenza di controlli delle caratteristiche di sedimentabilità dei fanghi, riduzione dei costi per il trattamento fanghi, per la minore quantità prodotta e perché non è necessario il dosaggio di reagenti per il suo condizionamento.

A fronte di questi vantaggi, questa tecnologia non si è ancora diffusa a causa di alcuni aspetti importanti che devono essere risolti:

- Portate elevate con bassi valori di COD, come quelli caratterizzanti le acque reflue municipali, traggono parziali benefici da un processo che ad oggi si presenta ancora relativamente costoso.
- Il costo energetico è attualmente più elevato rispetto a quello tipico di un impianto di trattamento convenzionale.
- Non è infine da trascurare che le membrane, debbono ancora dimostrare su larga scala una vita utili certa sulla quale calcolare costi gestionali più accurati.

2.3.5 Schemi di processo

Le tre principali configurazioni impiantistiche MBR, rappresentate in Figura 2.18, sono:

- ✓ schema con membrane esterne al comparto biologico (side-stream);
- ✓ schema a membrane sommerse all'interno del reattore biologico;
- ✓ schema con membrane immerse all'interno di un reattore esterno al reattore biologico.

Nella configurazione side-stream, la miscela aerata viene pompata dal reattore biologico all'unità di filtrazione. Un'altra pompa forza il soluto a passare attraverso la membrana per via della differenza di carico imposta, mentre il retentato viene ricircolato nel reattore biologico. La presenza di questa

unità supplementare, rispetto allo schema di un impianto convenzionale a fanghi attivi, comporta un maggior consumo energetico dovuto alla pompa di ricircolo.

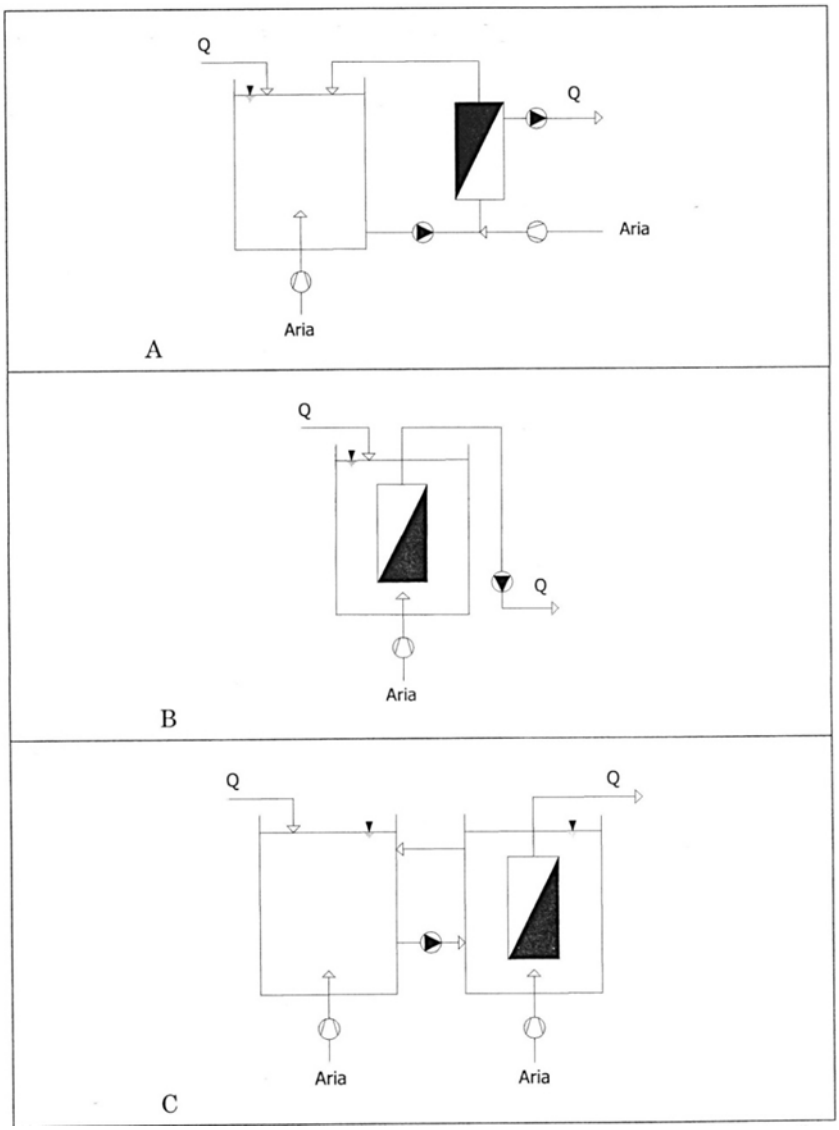


Figura 2.18 Configurazioni impiantistiche dei sistemi MBR. A: schema side stream; B: membrana sommersa in reattore aerato; C: membrana sommersa in reattore aerato esterno al reattore biologico (Andreottola et al., 2003)

Il relativo passaggio attraverso la pompa, sottopone la biomassa a sforzi di taglio causando la frantumazione dei fiocchi con possibile rottura delle pareti

cellulari, riducendo così la capacità depurativa dei fanghi (Brockmann e Seyfried, 1996). I valori tipici di portata trattata con questo schema di impianto sono compresi in un range di 50 – 120 l/(m^2h), la pressione trasmembrana è dell'ordine di alcuni bar (1 – 5 bar) mentre le velocità tangenziali hanno valori compresi fra 2 e 5 m/s (Rosenberger et al., 2000). Questa configurazione viene spesso usata per il trattamento di reflui industriali contraddistinti da basse portate ed alte concentrazioni.

Lo schema di installazione a membrane sommerse, usato per il trattamento di reflui domestici, prevede l'immersione del modulo delle membrane direttamente all'interno del reattore biologico; si possono utilizzare a tale scopo moduli a fibre cave o a pannelli piani. In questo caso non è necessario il ricircolo del retentato, con un importante risparmio energetico rispetto allo schema precedente; nei processi aerobici, il sistema di aerazione consente anche di garantire il flusso tangenziale e di limitare il fenomeno del fouling.

Infine, l'ultimo schema è una via di mezzo fra i due precedenti; in questo caso infatti la membrana è sommersa all'interno di un reattore posto a valle del reattore biologico. Il maggior vantaggio dei sistemi a membrane sommerse rispetto a quelli con membrane esterne risiede nella possibilità di ridurre i costi energetici legati alla pulizia meccanica della membrana. Nel caso in cui l'unità filtrante viene immersa in una vasca esterna è necessario tener conto del progressivo accumulo di solidi all'interno di tale vasca, ciò può determinare dalle differenze di concentrazione di SST fra i due comparti.

2.4 Sistemi BNR-MBR

Negli ultimi 20 anni una considerevole conoscenza è stata accumulata sulle performance, sulla progettazione e sulla gestione dei sistemi BNR convenzionali. Tuttavia, le condizioni operative imposte dalla presenza delle membrane all'interno dei reattori MBR comportano regimi idraulici e cinetiche di reazione differenti da quelli dei sistemi convenzionali.
Pertanto, la corretta applicazione delle procedure di progettazione e dei modelli esistenti per i sistemi BNR convenzionali ai sistemi MBR richiede informazioni aggiuntive sull'effetto prodotto dall'introduzione delle membrane sui rendimenti depurativi, sulla composizione della popolazione, sulla struttura e sulla dinamica delle comunità batteriche e sulle cinetiche che si sviluppano nei sistemi MBR-BNR.

Molti sono gli studi riguardanti proprio le cinetiche del processo, anche se non tutti realizzati con tecniche respirometriche. Si è riscontrata una carenza di informazioni riguardanti i sistemi UCT-MBR, oggetto di questa tesi, poiché le sperimentazioni dedicano una maggiore attenzione ai sistemi BNR innovativi, che meglio si prestino dal punto di vista gestionale all'utilizzo delle membrane.

Molti studi hanno dimostrato che i sistemi a membrana hanno ottime performance nella rimozione dei nutrienti, anche se la conoscenza dell'influenza che la separazione su membrana ha sul processo BNR è ancora limitata (Suwa et al., 1992, Ghyoot et al., 1999, Nagaoka et al., 1999, Luxmy et al., 2000, Yamagishi et al., 2001, Rosengerber et al., 2002, Lesjean et al., 2002, Stamper et al. 2003, Lesjean et al. 2005, Wang et al. 2005; Sun et al., 2007; Zhang et al. 2009; Kim e Nakhla, 2009; Fu et al., 2009; Song et al., 2010).

Uno dei maggiori vantaggi associati ai bioreattori a membrana è indubbiamente legato alla possibilità di favorire lo sviluppo delle popolazione autotrofe nitrificanti, il cui tasso di crescita è nettamente più basso di quello della biomassa eterotrofa. Di seguito vengono riportati alcuni risultati ottenuti in studi recenti.

Alcune ricerche effettuate sui sistemi MBR volte ad investigare l'influenza dell'SRT sull'attività biologica del sistema (Han et al., 2005) hanno comprovato che l'efficienza di rimozione del COD e dei nutrienti (N e P) e le attività biologiche specifiche (rimozione del substrato carbonioso, nitrificazione e denitrificazione) non sono linearmente proporzionali alla concentrazione della biomassa presente nel sistema. In particolare, gli autori hanno evidenziato che l'attività specifica si riduceva una volta superato il valore di età del fango di 100 giorni, dimostrando che la causa di ciò è strettamente connessa all'accumulo di materia inerte con conseguente diminuzione della frazione attiva (Hasar et al., 2002, Wagner et al., 2000) e all'aumento della viscosità del mixed liquor del fango con conseguente limitazione al tasso di trasporto dei substrati (Rosenberger et al., 2002).

Sun et al. (2007) hanno riportato uno studio effettuato su un impianto pilota alimentato con refluo industriale, costituito da un reattore a fanghi attivi diviso in tre comparti: uno aerobico, uno anossico e uno aerobico in cui era immerso un modulo di membrane ceramiche di microfiltrazione (Figura 2.19). Era presente anche un circuito di ricircolo da quest'ultima vasca alla prima. Lo scopo era quello di esaminare l'effetto di elevati SRT sulle perfomance dell'impianto. Il sistema operava con completa ritenzione dei fanghi. La concentrazione di MLSS dopo 40 giorni di sperimentazione raggiungeva il valore di 12 g/l. Registrando a partire dal giorno 40 una riduzione della velocità di crescita della biomassa. Il rapporto fra i solidi sospesi volatili e i totali (MLVSS/MLSS) risultava tuttavia mediamente pari a 0,9 dimostrando che, operando con SRT elevati, non si registrava un accumulo di sostanza inorganica, imputabile a una possibile idrolisi o solubilizzazione per via enzimatica. Ciò è in disaccordo con alcune ricerche in cui, al contrario, si verificava un accumulo di sostanze inorganiche nel sistema MBR (Huang et al., 2001; Han et al., 2005). L'efficienza di rimozione del COD per via biologica è stata determinata mediante analisi del surnatante della miscela aerata, risultando superiore al 90%; l'efficienza totale di rimozione del COD, valutata sul

permeato, ha raggiunto il 99%. L'efficienza di rimozione dell'azoto totale (NT) è intorno al 98%, mentre il fosforo totale si è ridotto da 1,35 mg/l a 0,1 mg/l.

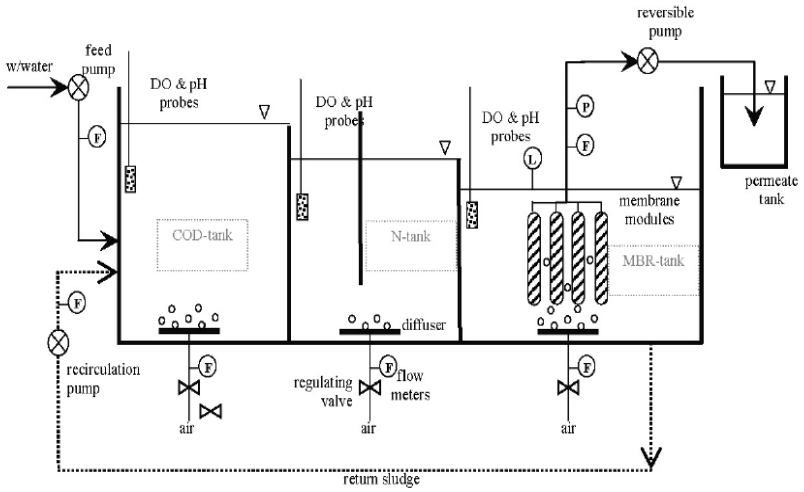


Figura2.19 Schema dell'impianto pilota MBR (Sun et al., 2007)

In questo sistema MBR a completa ritenzione dei fanghi, il rapporto COD/N era di 100:1, più basso del valore stechiometricamente necessario pari a 100:5. Tuttavia l'insufficenza di azoto non ha influito sulla rimozione delle sostanze organiche, indicando la presenza di un'altra fonte di azoto, proveniente probabilmente dalla lisi delle cellule batteriche morte.

Zhang et al. (2009), hanno presentato una sperimentazione per valutare le performance della rimozione dei nutrienti e l'influenza del rapporti C/N. La particolarità di questo studio è lo schema di impianto del tipo MUCT-MBR. Questo schema prevedeva originariamente l'utilizzo di cinque reattori che sono stati sostituiti da due reattori Ra ed Rb funzionanti in discontinuo. Il refluo veniva alimentato nel reattore Ra attraverso una valvola elettromagnetica azionata da un timer, nel quale si instauravano alternativamente condizioni anaerobiche e anossiche. Invece nel Rb, provvisto di modulo di membrane a fibre cave sommerse, si alternavano condizioni anossiche e aerobiche. Nei primi 10 min di fase anaerobica venivano immessi 2 l di refluo nel reattore Ra, durante la quale i batteri PAO rilasciavano il fosforo, accumulando sostanza organica sotto forma di PHA. Allo stesso tempo Rb si trovava in condizioni aerobiche e la membrana filtrava 2 l di miscela aerata. In questa fase i PAO utilizzavano l'ossigeno come accettore di elettroni per assorbire il fosforo, mentre i batteri nitrificanti ossidavano l'ammoniaca a nitriti e quindi a nitrati che poi venivano utilizzati come accettori di elettroni dai batteri PAO nella successiva fase anossica. Alla fine della fase anaerobica per Ra (fase aerobica per Rb), 2 l di mixed liquor venivano pompati da Rb a Ra (R1) e 6 l venivano

trasferiti da Ra ad Rb (T) con una pompa peristaltica in 12 min. A questo punto i reattori si trovavano entrambi in condizioni anossiche e i PAO denitrificanti, utilizzando nitriti e nitrati come accettori di elettroni, accumulavano il fosforo compiendo una simultanea denitrificazione. Per ricircolare il fango, 2 l di mixed liquor venivano pompati da Rb ad Ra (R2) alla fine della fase anossica in 12 min. Il ciclo consisteva in: 77 min in condizioni anaerobiche (includendo i 10 min di alimentazione), 67 min anossiche (includendo 12 min per T/R1 e 12 min per R2) e 77 min aerobiche. Durante la sperimentazione il valore dell'età del fango era mantenuto a 15 d mediante spurgo di fango alla fine della fase aerobica. Il rapporto di trasferimento (definito come il rapporto fra il volume trasferito da Ra ad Rb (T) e il volume influente) era pari a 3. Il rapporto di ricircolo (definito come il rapporto tra il volume ricircolato da Rb ad Ra e il volume influente) era pari a 2 (includendo R1 ed R2). La sperimentazione, durata 5 mesi, constava di 3 fasi in cui i parametri operativi dei due reattori venivano mutati come mostrato in Tabella 2.4.

Tabella 2.4 Parametri operativi dei due reattori (Zhang et al., 2009)

Phase (C/N)	I (5.58)		II (3.98)		III (3.98)	
	A	B	A	B	A	B
HRT (h)	13.2	13.2	11.4	13.2	11.4	13.2
Volume (L)	11	11	9.5	11	9.5	11
Air flow rate (L/h)	–	100	–	100	–	150

La maggior parte del COD influente veniva consumato nella fase aerobica raggiungendo un'efficienza di rimozione del 70-75% che alla fine della fase aerobica aumentava all'85,5% mediamente. Tuttavia, con il modulo di membrane si raggiungeva un'efficienza di rimozione del 90%. Il sistema ha raggiunto la stabilità dopo 14 giorni, con rimozione dell'ammoniaca pari al 95,5%. Ciò significa che la presenza dei batteri nitrificanti era piuttosto consistente, tanto da raggiungere un elevato grado di nitrificazione a fronte di un basso tempo di detenzione idraulico (77 min). La massima efficienza di rimozione del fosforo totale si era avuta il 50° giorno con una percentuale del 96,7% e con una concentrazione di TP nell'effluente di 0,27 mg/l. Dopo 60 giorni l'efficienza di rimozione del fosforo era diminuita. Al 70° giorno gli NO_x-N (somma di nitriti e nitrati) formatisi alla fine della fase aerobica diminuivano al valore di 4,22 mg/l e l'efficienza di nitrificazione e denitrificazione simultanea (SND) raggiungeva il 40% (Katie et al., 2003). La nitrificazione avviene ad opera dei batteri autotrofi, invece la denitrificazione avviene ad opera dei batteri PAO denitrificanti (DPAO) che usano gli NO_x-N come accettori di elettroni nella fase di accumulo del fosforo.

Ciò viene attribuito dagli autori alla dimensione delle particelle di fango che aumentarono da 21 µm (14° giorno) a 40 µm tale da ridurre la permeabilità dell'ossigeno nei fiocchi biologici. La carenza di accettori di elettroni ha avuto un effetto negativo sulla defosfatazione in condizioni anossiche, così l'efficienza di rimozione del fosforo in quel periodo risultava diminuita al 51,8%.

Nella fase II gli autori decisero di aumentare il carico di azoto, di mantenere lo stesso livello di aerazione e di diminuire il volume del reattore Ra per aumentare il carico organico in fase anaerobica. A causa dell'aumento del carico di azoto, l'efficienza di rimozione dell'ammoniaca risultava diminuita all'82,7% per poi stabilizzarsi su un valore del 91,3% dopo 80 giorni. A differenza della fase I, nell'effluente erano a malapena presenti i nitrati, mentre si è riscontrato un accumulo di nitriti, la cui concentrazione nell'effluente risultava di 3,67 mg/l. Ciò era dovuto agli effetti di variazione di pH e di ossigeno disciolto. Il pH nel reattore Rb era di 8,1±0,1 valore al di fuori del range ottimale per i batteri che ossidano i nitriti. La concentrazione di ossigeno disciolto era di 0,66 mg/l, tale da poter inibire alcune popolazioni batteriche nitrificanti. Quando la concentrazione di nitriti nella fase finale superava gli 11 mg/l, l'efficienza di rimozione del fosforo totale arrivava all'89,1% in media. Ciò indicava che i DPAO (PAO denitrificanti) potevano usare i nitriti come accettori di elettroni durante l'accumulo del fosforo, questo stesso comportamento era stato riscontrato in altre sperimentazioni (Hu et al., 2003). Dopo l'aumento del carico organico in fase anaerobica, il rilascio del fosforo era aumentato al 49,1% così da garantire l'aumento della capacità di assimilazione del fosforo. La massima quantità di TP nel fango era aumentata al 27,2%. Alla fine di questa fase, la concentrazione di solidi sospesi era aumentata da 3534 mg/l a 4596 mg/l, il che spiegava la bassa concentrazione di OD in fase aerobica (in media 0,28 mg/l) causando una diminuzione dell'efficienza di rimozione dell'ammoniaca all'88,9%, il 112° giorno di sperimentazione. In questa fase, la nitrificazione risultava indebolita mentre era presente la SND, causando la presenza di NO_x-N alla fine della fase aerobica superiore a 2,31 mg/l e l'efficienza di rimozione del TP si riduceva al 63,8% a causa della carenza di accettori di elettroni.

In fase III, la portata d'aria è stata aumentata per stabilire una più robusta comunità nitrificante, così da far aumentare l'efficienza di rimozione dell'ammoniaca fino al 93,4%. Nei primi giorni della fase III la concentrazione di nitriti era aumentata. I nitriti sono stati principalmente usati come accettori di elettroni per la fase anossica di accumulo del fosforo. La corrispondente rimozione di TP era mediamente del 74,6%. Il 154° giorno la concentrazione di nitrati prodotti dalla nitrificazione era pari a quella dei nitriti. I DPAO hanno utilizzato come accettori di elettroni sia i nitriti che i nitrati e l'efficienza di rimozione del TP era dell'89%. Dopo 158 giorni l'ammoniaca è stata

principalmente ossidata a nitrato. Nella parte finale della sperimentazione si è registrata una rimozione molto alta del TP (89,5%). I risultati dimostrarono che in tutte e tre le differenti condizioni di accettori di elettroni (nitriti, nitrati e una combinazione di essi) questi potevano essere utilizzati per l'accumulo del fosforo in condizioni anossiche, ottenendo delle buone efficienze di rimozione fino a quando la quantità di accettori di elettroni era sufficiente (circa 14 mg/l alla fine della fase aerobica). Durante l'intera sperimentazione il sistema è risultato molto stabile, con efficienze di rimozione di TN che raggiungevano mediamente l'81,6%. Con la modifica delle condizioni operative, l'efficienza di rimozione del TP era superiore all'83,5% se venivano forniti abbastanza accettori di elettroni. I risultati hanno dimostrato che il sistema raggiungeva elevati rendimenti di rimozione di TP e TN. Nelle acque reflue urbane il COD disponibile risultava limitato per via della concorrenza fra la denitrificazione e la rimozione del fosforo. Per i processi convenzionali di rimozione dei nutrienti l'efficienza del fosforo diminuisce quando il rapporto COD/TKN risulta inferiore a 7-9. Per usare il COD disponibile sia per la rimozione del fosforo che dell'azoto si può ricorrere alla defosfatazione denitrificante. Questo sistema risulta ottimale nei processi A2/O quando il rapporto COD/N è mantenuto nel range di 5-7,1 (Wang et al., 2006). Il sistema A^2/N (Anaerobic/Anoxic/Nitrification) ha permesso la rimozione di 15 mgP/l e di 105 mgN/l a fronte di solo 400 mg/l di acido acetico, risultando un rapporto C/N pari a 3,8 (Kuba et al., 1996). Nel sistema MUCT-MBR quando il rapporto C/N era pari a 3,98 la defosfatazione denitrificante era ottimale. Le efficienze di rimozione dell'ammoniaca, di TN e TP erano rispettivamente 90,6%, 82,2% e 89,1% con il nitrato come accettore di elettroni per la rimozione del fosforo denitrificante. L'efficienza di rimozione del COD era ridotta, aspetto su cui prestare attenzione quando il limite allo scarico della sostanza organica è piuttosto restrittivo.

Kim e Nakhla (2009) hanno condotto una sperimentazione su due impianti pilota con configurazione NMBR (Novel MBR) e UCT-MBR, i cui schemi sono riportati rispettivamente nella Figura 2.20a e 2.20b, per valutare il contributo dei vari processi che intervengono nella rimozione del fosforo nei sistemi MBR. L'altro obiettivo era quello di confrontare i due sistemi presi in esame. Lo schema NMBR prevede lo stesso schema dell'UCT-MBR con la differenza che è stato interposto un chiarificatore fra il reattore anaerobico e l'anossico, il cui surnatante viene mandato nel reattore aerobico, invece il fango ispessito arriva al reattore anossico. Il chiarificatore serviva a concentrare la biomassa ricca di sostanza organica e successivamente usata per la denitrificazione in fase anossica. Kim e Nakhla (2009a) hanno sottolineato come il chiarificatore intermedio favorisca l'accumulo della biomassa fosforo accumulante e denitrificante (DPAO) così da rafforzare la denitrificazione e la rimozione biologica del fosforo.

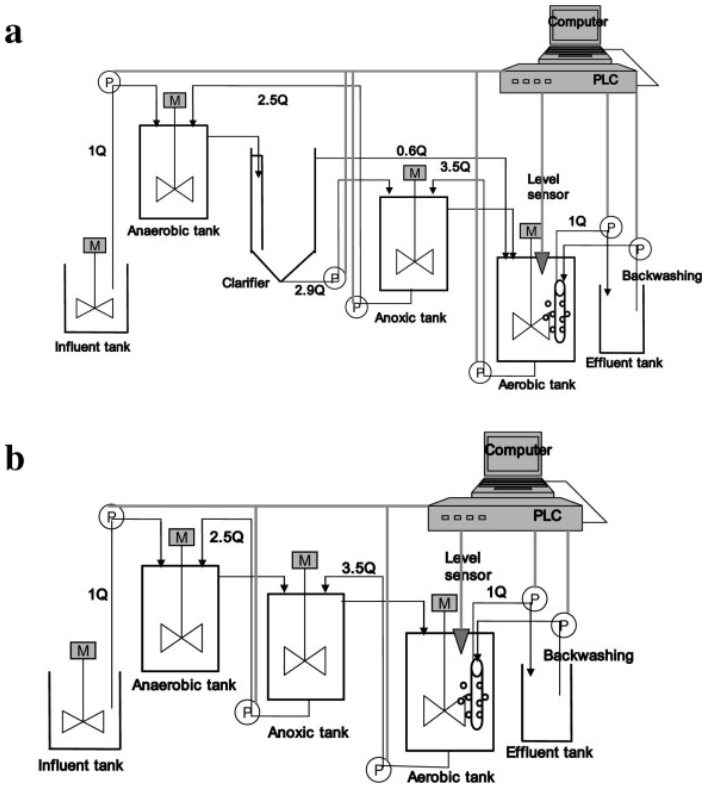


Figura 2.20 Schema degli impianti pilota NMBR (a) e UCT-MBR (b) (Kim e Nakhla, 2009)

I sistemi venivano alimentati con refluo municipale sottoposto a sedimentazione primaria che proveniva dall'impianto di depurazione di Adelaide (London, Canada) per un totale di 300 giorni di sperimentazione (due fasi di 150 giorni ciascuno). Nella fase I il refluo era sedimentato così da non consentire la rimozione biologica del fosforo, invece in fase II, il refluo non veniva più sottoposto a sedimentazione e furono aggiunti 30 mg/l di acido acetico per favorire la rimozione del fosforo.

La Tabella 2.5 mostra la qualità dell'influente durante il periodo di sperimentazione. La concentrazione totale di COD nell'influente era pari a 260-440 mg/l per le fasi I e II rispettivamente, invece le concentrazioni di COD nell'effluente per entrambi i sistemi erano circa 13-20 mg/l. I valori medi di concentrazione di acidi grassi volatili (VFA) erano di 30 e 70 mg/l rispettivamente per le fasi I e II. L'efficienza di rimozione dell'azoto totale era del 73-80% per l'impianto NMBR e 70-77% per l'UMBR, l'azoto totale nell'effluente risultava pari a 29 e 43 mg/l rispettivamente per le fasi I e II.

Tabella 2.5 Qualità dell'influente e dell'effluente per i due sistemi (tutte le unità di misura sono espresse in mg/l tranne per i parametri in cui è esplicitamente indicata (riadattata da Kim e Nakhla, 2009)

Parameter[a]	Phase I		
	Influent	NMBR	UMBR
TCOD	260 ± 100 (25)[b]	-[c]	-
SCOD	76 ± 40 (25)	13 ± 4 (22)	12 ± 5 (22)
VFA	30 ± 5 (10)	-	-
TKN	29 ± 5 (20)	-	-
STKN	20 ± 5 (15)	0.6 ± 0.5 (13)	0.8 ± 0.7 (13)
NH_3-N	16 ± 3 (15)	0.2 ± 0.2 (25)	0.1 ± 0.1 (26)
NO_3-N	-	6.8 ± 2.1 (24) [6.5-8.1][d]	8.5 ± 2 (20) [7.9-9.5]
NO_2-N	-	0.1± 0.1 (21)	0.1 ± 0.1 (21)
TP	3.5 ± 1.3 (14)	-	-
PO_4-P	2.2 ± 0.7 (18)	1.5 ± 0.6 (23) [1.2-2]	1.6 ± 0.5 (23) [1.3-1.9]
SS	116 ± 72 (20)	-	-

Parameter[a]	Phase II		
	Influent	NMBR	UMBR
TCOD	440 ± 150 (19)	-	-
SCOD	180 ± 80 (19)	14 ± 7 (19)	18 ± 6 (19)
VFA	70 ± 5 (10)	-	-
TKN	43 ± 5 (10)	-	-
STKN	31 ± 5 (10)	0.8 ± 0.5 (10)	1.1 ± 0.5 (10)
NH_3-N	21 ± 2 (19)	0.2 ± 0.2 (19)	0.2 ± 0.2 (19)
NO_3-N	-	7.6 ± 2.1 (19) [5.8-8]	8.6 ± 2.2 (19) [6.8-8.7]
NO_2-N	-	0.5± 0.2 (19)	0.1 ± 0.1 (15)
TP	8.7 ± 2 (19)	-	-
PO_4-P	4 ± 1.5 (19)	0.5 ± 0.2 (19) [0.4-0.6]	0.8 ± 0.3 (19) [0.6-1]
SS	270 ± 90 (19)	-	-

Parameter	Phase I	
Operational conditions	NMBR	UMBR
System TSS[e] (g)	57 ± 10 (23)	51 ± 15 (23)
System VSS[e] (g)	44 ± 7 (22)	40 ± 8 (21)
Membrane tank SS (gL^{-1})	2.5 ± 0.6 (24)	2.5 ± 0.7 (24)
Sludge yeld, Y_{obs} ($gSSVg^{-1}COD$)	0.27	0.28
VSS/TSS	0.77	0.78
P contenent in sludge (% of VSS)	3.1	2.7

Segue →

Parameter	Phase II	
Operational conditions	NMBR	UMBR
System TSS[e] (g)	88 ± 25 (15)	82 ± 20 (15)
System VSS[e] (g)	64 ± 7 (15)	58 ± 7 (15)
Membrane tank SS (gL^{-1})	4 ± 1.3 (15)	4 ± 1.2 (15)
Sludge yeld, Y_{obs} ($gSSVg^{-1}COD$)	0.25	0.25
VSS/TSS	0.73	0.74
P contenent in sludge (% of VSS)	6.3	5.9

[a] SCOD, TKN, STKN and SS denote soluble COD, total kjeldahl nitrogen, soluble TKN and sospended solids , respectively.
[b] Means ± standard deviation (the number of samples)
[c] Not measured
[d] 25-75 percentiles of data
[e] TSS and VSS were calculated over all reactor compartments

L'efficienza di rimozione del fosforo totale era del 57% nell'NMBR a fronte del 54% del sistema UMBR durante la fase I e 94 e 91% nella fase II. La quantità di solidi sospesi totali (TSS) nella fase I era di 57 g per il sistema NMBR e 51 per il sistema UMBR, aumentando poi in fase II a 88 e 82 g rispettivamente. La produzione di fango è stata calcolata come rapporto fra SSV e COD rimosso ed è risultata pari a 0,28 e 0,25 gSSV/gCOD nelle fasi I e II rispettivamente per entrambi i sistemi.

Lesjean et al., (2002) hanno condotto una sperimentazione su un impianto pilota in configurazione UCT-MBR.

Tabella 2.6 Qualità di influente ed effluente SRT di 15 e 26 giorni (riadattata da Lesjean et al., 2002)

(a)	COD mg/l	COD_f mg/l	N_T mg/l	NH_4-N mg/l	NO_3-N mg/l	P_T mg/l	$P_{T\,f}$ mg/l
Raw water config. 1	998	322	69.7	41.3	0.42	10.5	4.0
BSP effluent config. 1	35.7	n.d.	9.17	0.49	6.0	0.10	0.10
Removal, %	96.4	-	86.8	98.8	-	99.0	97.5
WWTP effluent	56	n.d.	11.5	2.0	6.9	0.22	0.08

(b)	COD mg/l	COD_f mg/l	N_T mg/l	NH_4-N mg/l	NO_3-N mg/l	P_T mg/l	O-PO_4-P mg/l
Raw water	740	282	61	43	n.d.	9.1	3.5
MSP effluent config. 1	32	n.d.	11.0	<0.5	9.0	0.06	0.05
Removal, %	95.7	-	81.9	>98.9	-	99.3	98.6

I rendimenti di rimozione sono riportati in Tabella 2.6a e 2.6b distinguendo la prima fase con età del fango di 15 d e la seconda fase con età del fango di 26 d.
Questo studio mostra come anche per elevati rapporti di C/N (100:7) si ottengono elevati rendimenti di rimozione del fosforo ottenendo anche concentrazioni di fosforo totale nell'effluente inferiori a 0,1 mg/l.

Ng ed Hermanovicz (2005) hanno confrontato le performance di due impianti, uno MBR e uno convenzionale a fanghi attivi (CAS), a scala di laboratorio alimentati con refluo sintetico, operanti entrambi a bassi valori di tempo di ritenzione cellulare nel range fra 0,25 e 5 giorni ed un tempo di ritenzione idraulica da 3 a 6 ore. I loro risultati hanno messo in evidenza le migliori performance depurative del sistema MBR nonostante il valore estremamente basso di SRT.
L'efficienza di rimozione dell'MBR è stata approssimativamente del 97,3-98,4% (TCOD) comparato con il 77,5 – 93,8% (TCOD) e 94,1 – 97,0% (SCOD) nell'impianto CAS. La nitrificazione si arrestava completamente quando il valore di SRT era inferiore a 2,5 giorni.

Han et al. (2005) investigarono 4 sistemi MBR in modalità SBR con sequenza A/O/A/O (anerobica- aerobica-anossica-aerobica), Figura 2.21, in parallelo con differenti età del fango (30, 50, 70 e 100 d) alimentati con lo stesso refluo sintetico in cui erano presenti glucosio, $(NH_4)_2SO_4$ e KH_2PO_4 come fonti di carbonio, azoto e fosforo rispettivamente, le cui caratteristiche sono ripoertate in Tabella 2.7.

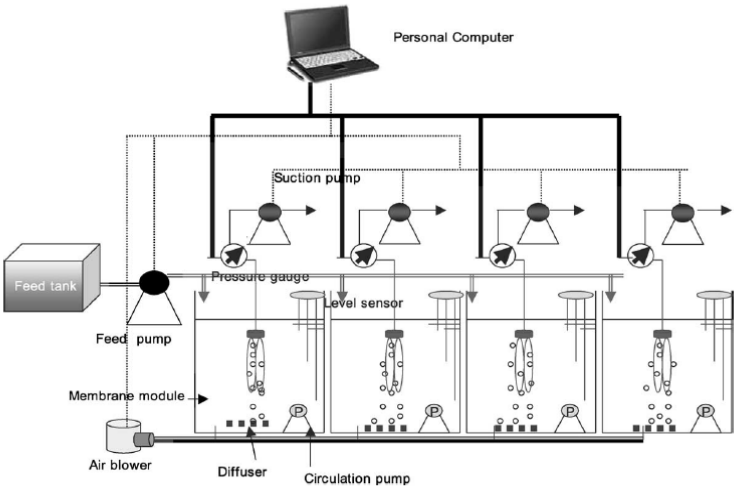


Figura 2.21 Schema dell'impianto pilota (Han et al., 2005)

Sebbene la rimozione del COD decresceva leggermente al crescere dell'età del fango, si manteneva comunque al di sopra del 92%. L'elevata e stabile

rimozione del COD era dovuta all'elevata concentrazione di biomassa e alla separazione per effetto delle membrane delle componenti macromolecolari del COD.

Tabella 2.7 Qualità del refluo in ingresso al sistema (riadattata da Han et al., 2005)

Parameters	Concentration
COD	500 mg/l
N	100 mg/l
P	50 mg/L

Anche la rimozione dell'azoto mostrava livelli soddisfacenti con una concentrazione dell'effluente minore di 10 mgN/l. Comunque i rendimenti e le attività specifiche della biomassa, come già osservato in altre investigazioni (Huang et al., 2001; Lee et al., 2003) non erano linearmente proporzionali all'SRT.

Monclús et al., (2009) hanno investigato sulla possibilità di ottimizzare, in fase di start-up, il processo di rimozione biologica dei nutrienti in un impianto con schema UCT-MBR alimentato con refluo urbano. Lo studio dimostra che in un impianto pilota MBR con configurazione UCT è possibile ottenere elevati rendimenti di rimozione dei nutrienti già in fase di start-up conseguendo un significativo aumento di efficienza una volta raggiunte le condizioni quasi-stazionarie, ottenendo un rendimento di rimozione di COD superiore a 94% e di N tra l'89 e il 93%. Sono state ottenute, inoltre, efficienze di rimozione del P tra l'80 e il 92%.
Durante il periodo di sperimentazione (4 mesi) l'evoluzione dell'attività dei PAO e DPAO, ottenuta come rapporto tra il fosforo rilasciato e il fosforo trattenuto, ha mostrato un continuo incremento. Il fosforo accumulato alla fine della sperimentazione risulta pari a 8,0 $mgPg^{-1}VSSh^{-1}$ e 3,29 $mgPg^{-1}VSSh^{-1}$, rispettivamente per i PAO e i DPAO.
La sperimentazione ha altresì consentito di verificare che l'attività dei batteri DPAO è aumentata più rapidamente rispetto all'attività dei batteri PAO.

E' noto che la rimozione biologica del fosforo è il risultato della incorporazione dei fosfati all'interno di nuovo materiale cellulare e termina con l'eliminazione di questi mediante il fango spurgato.
Nonostante il fatto che i processi con elevato SRT di solito sono caratterizzati da una ridotta rimozione biologica del fosforo (Metcalf and Eddy, 2003), la rimozione dei fosfati in un impianto MBR può essere comunque implementata. La ragione di ciò è da ricercare nel fatto che lo sviluppo dei batteri poli-P (PAO) all'interno di un sistema MBR è favorito rispetto a quello dei batteri non poli-P. I batteri poli-P sono infatti in grado di sopravvivere in condizioni di

scarsa disponibilità di substrato, condizione, questa, caratteristica dei sistemi MBR per effetto del basso rapporto F/M presente (Yilmaz et al., 2008). Durante i periodi di limitata disponibilità di carbonio, un sistema MBR è infatti in grado di produrre un effluenti con livelli di fosforo totale (PT) inferiori rispetto a un sistema tradizionale EBPR, grazie alla completa ritenzione solidi sospesi (Monti et al., 2006).

Dagli studi citati è evidente come allo stato attuale i risultati siano controversi. Per alcuni autori (Sun et al., 2007), anche per elevati valori dell'età del fango, vengono raggiunti elevati rendimenti di rimozione biologica. Mentre, per altri (Ng ed Hermanovicz, 2005) si hanno migliori performance nel trattamento biologico per valori di età del fango contenuti. Zhang et al. (2009) hanno riscontrato buone performance per SRT di 15 giorni anche se l' efficienza di rimozione del COD risultava penelizzata dai processi di rimozione dei nutrienti.

Nello studio di Lesjean et al. (2002) si sono riscontrati buoni rendimenti di rimozione sia con SRT di 15 e 26 giorni solo che l'efficienza di rimozione del COD risultava un po' più bassa per SRT di 26 giorni. Huang et al. (2001); Lee et al. (2003) e Han et al. (2005) hanno notato che l'attività specifica della biomassa e i rendimenti di rimozione dei substrati non erano linearmente proporzionali all'SRT.

Un altro aspetto controverso è il possibile accumulo di biomassa inerte nel reattore per via delle condizioni operative imposte dalla presenza delle membrane. Huang et al. (2001) e Han et al. (2005) hanno riscontrato l'accumulo di biomassa inerte al contrario di Sun et al. (2007). L'aspetto che accomuna i diversi studi è l'elevato rendimento di rimozione raggiunto grazie all'azione filtrante della membrana. Altri aspetti che differenziano le performance sono: lo schema di impianto e il rapporto fra le concentrazioni dei substrati nel refluo di ingresso.

2.5 Cinetiche di processo negli impianti MBR

Lo sforzo del mondo scientifico è quello di delineare meglio le cinetiche di rimozione degli inquinanti, soprattutto a sostegno dell'implementazioni di modelli biologici che simulino il comportamento del sistema, facendo particolare attenzione ai nutrienti.

Di seguito verranno i risultati di alcuni studi condotti su impianti MBR in cui sono state determinate le costanti cinetiche sia per via respirometrica sia analitica, con bilanci di massa dei substrati.

Al-Malack (2005) ha condotto una sperimentazione su un impianto MBR a scala pilota alimentato con refluo sintetico.

In Tabella 2.8 viene presentata una sintesi delle costanti cinetiche ottenute durante tutto il periodo di sperimentazione in funzione della concentrazione di MLSS (solidi sospesi totali) della miscela aerata.
I valori ottenuti variano in modo significativo in funzione della concentrazione di MLSS, ma non seguono un modello definito e ciò può essere attribuito alla natura del processo stesso.

Tabella 2.8 Valori delle costanti cinetiche ottenute in funzione di diverse concentrazioni dei solidi sospesi della miscela aerata (Al-Malack, 2005)

MLSS (mg/l)	Y (mg/mg)	k_d (day^{-1})	μ_m (day^{-1})	K_s (mg COD/l)
3000	0.487	0.151	1.28	289
5000	0.567	0.062	1.398	326.14
10000	0.571	0.037	5.52	1967
15000	0.583	0.0261	6.46	2933

Prendendo in considerazione i risultati ottenuti nel periodo in cui la concentrazione di MLSS nel reattore era di 15000 mg/l (Tabella 2.9), si può notare che la risposta da parte della biomassa ad un aumento del carico del fango (OLR) comportava una diminuzione dell'efficienza di rimozione del COD. D'altra parte, durante le successive due fasi l'efficienza di rimozione del COD era aumentata nonostante l'aumento del carico del fango.

Tabella 2.9 Dati relativi al periodo di sperimentazione in cui la concentrazione dei solidi sospesi è di 15000 mg/l (Al-Malack, 2005)

Steady-state period	Q (day^{-1})	HRT (h)	X_{incr} (mg/l)	X_{avg} (mg/l)	S_0 (mg/l)	S (mg/l)	OLR (day^{-1})	SRT (days)
204–208	36	13.3	15660	15330	926	32	0.11	22.73
215–219	36	13.3	16280	15640	1988	52	0.23	11.72
225–229	34	14.1	17140	16070	2642	86	0.28	7.01
235–239	34	14.1	17520	16260	3246	92	0.34	5.95
246–250	34	14.1	18450	16725	4468	106	0.45	4.35

Ciò potrebbe essere attribuito ad una delle seguenti cause o ad una combinazione di esse:

- Dal momento che il tasso di crescita viene controllato attraverso l'età del fango, che a sua volta viene stabilita attraverso lo spurgo giornaliero di fango, quest'ultimo potrebbe aver influito sulla cinetica di crescita delle popolazioni microbiche del sistema. Chiu et al. (1972) hanno descritto il processo di crescita delle colture batteriche come un processo competitivo, che si traduce in un arricchimento di certe specie batteriche in funzione dell'età del fango. Le specie con un tasso di crescita elevato sono predominanti per SRT bassi, mentre quelli con un più basso tasso di crescita si ritrovano in maggiori quantità per valori di SRT maggiori.

- Per data concentrazione di MLSS, il sistema raggiunge il massimo di efficienza di rimozione del COD per un certo valore ottimale del carico del fango.

In generale, i valori delle costanti cinetiche presentati nella Tabella 2.8, esclusi quelli della costante di semisaturazione K_S, ricadono all'interno del range tipico dei processi convenzionali a fanghi attivi. I valori di K_S, specialmente quello relativo alla concentrazione di MLSS di 15000 mg/l, sono risultati maggiori di quelli riportati in letteratura per i fanghi attivi. Ciò è attribuibile all'incertezza nella stima del coefficiente di decadimento endogeno (k_d) che influenza la stima di K_S.

La Tabella 2.11 riassume alcune delle costanti cinetiche ottenute in sistemi alimentati con diversi tipi di refluo. Anche se i valori di resa cellulare (Y), di decadimento endogeno (k_d) e di velocità massima di crescita batterica (μ_m) ricadono negli intervalli di valori tipici dei fanghi attivi, essi differiscono molto fra loro in funzione della concentrazione di MLSS. Y è direttamente proporzionale a MLSS, dal momento che rappresenta la quantità di biomassa prodotta dalla crescita durante la rimozione del substrato. Si può notare dal confronto fra le Tabella 2.11 e 2.9 che il valore di Y trovato durante la sperimentazione è simile a quello ritrovato per i fanghi attivi quando il refluo era sintetico a base di glucosio. Tuttavia sono risultati inferiori quando il refluo in questione era municipale. Ciò dimostra che il substrato e il consorzio batterico hanno un effetto significativo sulla determinazione delle costanti cinetiche. Invece il valore di k_d è inversamente proporzionale a MLSS, indicando che la quantità di fanghi prodotti per valori maggiori di MLSS non sono ridotti e che il consorzio batterico era in fase di stress. Un analogo comportamento si è riscontrato per la massima velocità di crescita batterica.

Tabella 2.11 Costanti cinetiche ottenute con diversi reflui (Al-Malack, 2005)

Substrate	Y (mg/mg)	k_d (day^{-1})	μ_m (day^{-1})	K_s (mg COD/l)	Treatment system	Reference
MWW	0.46–0.60	0.05–0.16	5.6–8.1	250–3720	CF-ASP	El-Kebir (1991)
Synthetic	0.42–0.53	0.05–0.19	0.8–6.3	83–646	ASP	Amiritharajah (1983)
Glucose	0.5–0.62	0.025–0.48	7.4–18.5	11–181	ASP	Gaudy (1980)
MWW	0.4–0.8	0.025–0.075	2–10	15–70	ASP	Metcalf and Eddy (1991)
Synthetic	0.49–0.58	0.037–0.151	1.28–6.46	289–2933	IM-ASP	This study

La produzione di fango nell'impianto MBR, funzione dell'aumento di biomassa e della riduzione del COD, era compresa fra 0,0 e 0,48 mgSSV/mgCOD con un valore medio di 0,26 mgSSV/mgCOD.

I risultati relativi alla simulazione di COD nell'effluente ha mostrato che all'aumentare dell'età del fango in qualche misura si era ridotto il COD nell'effluente. Dalla sperimentazione si evince che per valori di MLSS superiori a 3000 mg/l l'effetto dell'età del fango sulla concentrazione di COD nel permeato non ha un effetto significativo e ciò è attribuibile al carico del fango

che non era sufficiente a mostrare variazioni significative all'aumentare di MLSS. Inoltre è stata condotta un'analisi di sensibilità per valutare qual era il principale parametro cinetico che maggiormente influenzava la concentrazione di substrato nell'effluente. Da quest'analisi risulta che k_d e K_S sono direttamente proporzionali alla concentrazione di substrato nell'effluente, mentre μ_m è inversamente proporzionale alla concentrazione di substrato nell'effluente.

Huang et al. (2001) hanno effettuato una sperimentazione su un impianto MBR alimentato con refluo domestico, in cui uno degli obiettivi, oltre a valutare il variare delle performance, era quello di valutare l'attività della biomassa in funzione dell'età del fango.

Poiché è richiesto ossigeno da parte dei microrganismi per la decomposizione della sostanza organica e per l'ossidazione dell'ammoniaca in condizioni aerobiche, è stato scelto come indicatore dell'attività della biomassa la velocità di consumo dell'ossigeno specifica (SOUR, $mgO_2/gSSV \cdot h$).

Per quanto riguarda la decomposizione della sostanza organica, il consumo specifico di ossigeno da parte della biomassa diminuiva all'aumentare di SRT. Ciò era dovuto a due ragioni: (1) accumulo di biomassa inerte prodotta dalla respirazione endogena e (2) difficoltà di trasferimento sia dell'ossigeno che del substrato all'interno dei fiocchi di fango attivo a causa dell'aumento di concentrazione dei solidi sospesi della miscela aerata, associato a elevati valori dell'età del fango. Anche l'attività della biomassa nitrificante era funzione dell'età del fango. La velocità di consumo dell'ossigeno specifica raggiungeva un massimo per SRT pari a 10 giorni e poi diminuiva per valori più bassi a causa di un'insufficiente ritenzione della biomassa nitrificante dovuta allo spurgo di fango. Si era riscontrato un comportamento simile anche per elevati valori di SRT le cui ragioni erano analoghe a quelle esposte per la rimozione della sostanza organica.

Sulla base dell'esame della concentrazione di solidi sospesi nel reattore, le velocità di consumo dell'ossigeno (OUR) sia per la nitrificazione che per la rimozione della sostanza organica, che rappresentano l'intera capacità depurativa del bioreattore a membrane, aumentavano proporzionalmente con l'SRT, come mostra la Figura 2.22.

È stata trovata anche una relazione fra il coefficiente di decadimento endogeno (b) ed SRT. Si è notato, in particolare, come b decrescesse esponenzialmente con l'SRT, comportamento dovuto probabilmente al trasferimento di ossigeno nel bioreattore. Quando SRT era basso, la concentrazione della biomassa nel reattore era bassa, condizione favorevole al trasferimento di ossigeno e conseguentemente all'incremento della respirazione endogena. Invece per più lunghi SRT, la diminuzione del coefficiente di decadimento endogeno era causato probabilmente dalla difficoltà di trasferimento dell'ossigeno, per via delle alte concentrazioni di biomassa, associate a lunghi tempi di età del fango.

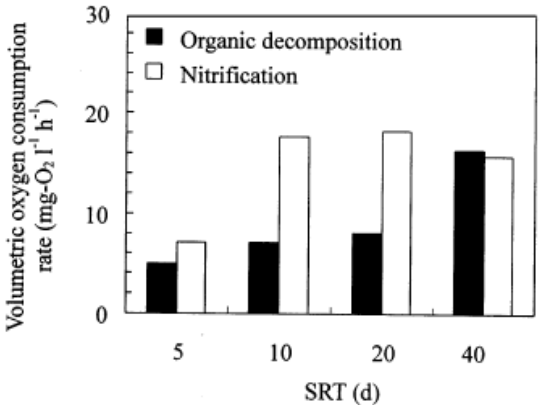


Figura 2.22 Andamento dell'OUR in funzione dell'età del fango (Huang et al., 2001)

Questi risultati hanno mostrato che uno dei principali vantaggi dei sistemi MBR è la completa ritenzione della biomassa nel reattore, migliorando la capacità di decomposizione degli inquinanti anche se al'attività della biomassa varia in funzione dell'età del fango.

Ferraris et al. (2009) Hanno indagato lo start-up di un impianto MBR. L'impianto era costituito da un reattore anossico di pre-denitrificazione e uno aerobico in cui era immerso un modulo di membrane di ultrafiltrazione, alimentato con refluo municipale. L'impianto è stato avviato senza inoculo e, durante l'intero periodo di sperimentazione, non sono stati effettuati spurghi di fango, in modo tale da consentire una completa ritenzione dello stesso. L'attività della biomassa è stata valutata con prove respirometriche e in Figura 2.23 (a) e (b) vengono riportati i valori ottenuti durante la terza fase di start-up.
Dalla Figura 2.23 (a) emerge che l'attività della biomassa si incrementava con l'aumentare della concentrazione di solidi sospesi, poiché la biomassa eterotrofa era presente quasi subito nel sistema, mentre la biomassa nitrificante aveva bisogno di qualche giorno per formarsi. Inoltre, l'OUR era aumentato nel corso della fase di start-up, invece l'OUR specifico sembrava diminuire lievemente (più evidente quando le prove venivano condotte con substrati puri e in condizioni endogene), a causa dell'accumulo di materiale inerte nel sistema. L'OUR misurato con refluo municipale risultava superiore a quello misurato con sostanze pure (Figura 2.23b), ciò è dovuto alla presenza di diverse sostanze nel refluo e alla possibile necessità di acclimatazione della biomassa all'acetato di sodio (substrato utilizzato nelle prove respirometriche).

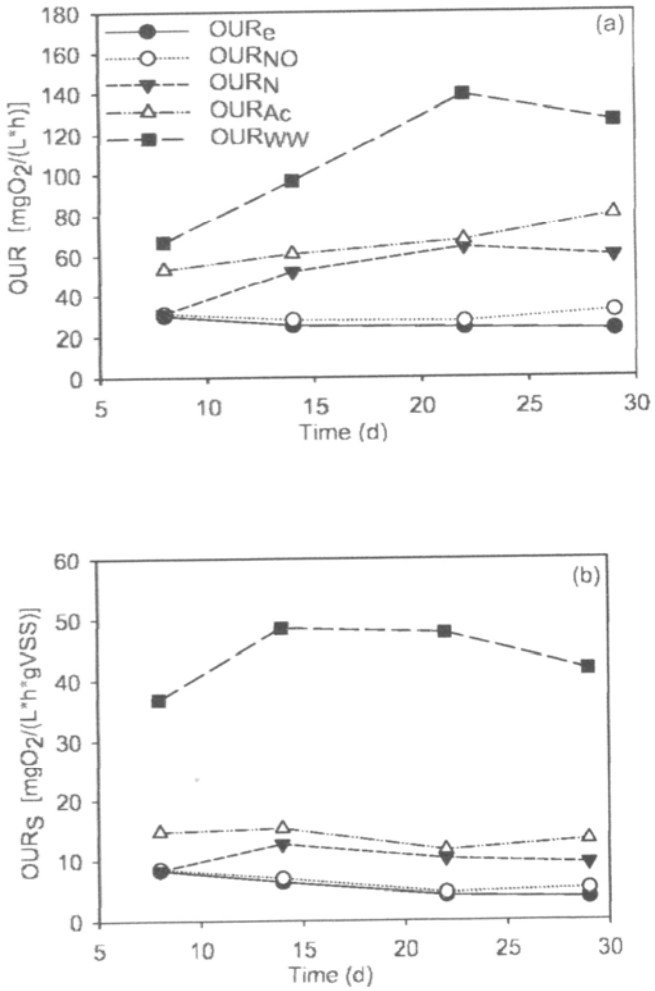


Figura 2.23 Andamento dell'OUR (a) e dell' OUR specifico (b) durante la sperimentazione (Ferraris et al., 2009).

Han et al. (2005) oltre a fare uno studio sulle performance dell'impianto MBR in configurazione A/O/A/O sono stati contdotti batch test per le misure dell'OUR. La variazione dell'attività della biomassa in funzione dell'età del fango è riportata in Tabella 2.12. L'OUR specifico ($mgO_2/gMLSS \cdot h$) non era influenzato fino ad età del fango di 70 giorni e decresceva per SRT=100 d. I tassi relativi alla nitrificazione e alla denitrificazione aumentavano fino all'età del fango di 70 giorni per poi decrescere ad un SRT pari a 100 giorni così come la rimozione totale dell'azoto aumentava dall'87% al 96% e diminuiva all'89% ad età del fango di 100 giorni a causa di una minore attività specifica della

biomassa. L'attività specifica della biomassa poteva essere influenzata dalla quantità di ossigeno e substrato disponibile. Sebbene le concentrazioni del substrato e dell'ossigeno disciolto nel bulk liquido erano a dei livelli sufficienti per mantenere le condizioni non limitanti, si verificava un inefficiente trasferimento degli stessi derivante dell'incremento della resistenza del fluido dovuto all'elevata concentrazione di biomassa e all'elevata viscosità. Inoltre anche lo stato di carenza di substrato (basso rapporto F/M), caratteristico dei sistemi MBR, e l'accumulo della materia inerte dovuto alle condizioni di respirazione endogena producevano una diminuzione dell'attività specifica della biomassa. La rimozione del fosforo non era completa a causa delle limitazioni del processo biologico, attribuite alla scarsa quantità di fango di supero spurgata per elevate età del fango.

Tabella 2.12 Andamento del SOUR in funzione dell'età del fango (Han et al., 2005)

SRT (days)	SOUR (mg O_2/g MLSS h)
30	3.41
50	3.45
70	3.50
100	2.71

Pollice et al. (2004) hanno condotto una sperimentazione su un impianto MBR alimentato con refluo municipale e funzionante con completa ritenzione dei fanghi. La sperimentazione è stata divisa in due periodi di 56 e 59 giorni, distinti per il diverso valore del carico volumetrico adottato (0,8 e 1,7 $gCOD/l_{react.} \cdot d$)
Sono state condotte delle prove respirometriche utilizzando come substrato carbonioso l'acetato di sodio, il quale è rapidamente biodegradabile dalla maggior parte delle popolazioni batteriche eterotrofe. Per monitorare l'attività della biomassa autotrofa nitrificante, sia per l'ossidazione dell'ammoniaca che dei nitriti, è stato utilizzato cloruro d'ammonio. I valori di velocità massime di respirazione endogena (r_{Oend}) e di respirazione dovuta all'acetato ($r_{Oacetate}$) hanno mostrato la stessa tendenza ed era facilmente intuibile dal momento che entrambi i parametri sono riferiti alla biomassa eterotrofa. Durante il transitorio tra le due fasi della sperimentazione, la velocità di respirazione era aumentata proporzionalmente con la concentrazione e la vitalità della biomassa. Quando la quantità di substrato disponibile si avvicinava al valore limitante la crescita, la velocità di respirazione diminuiva lentamente verso un nuovo punto di equilibrio, forse a causa dell'invecchiamento dei fanghi. È evidente che raddoppiando il carico volumetrico sia r_{Oend} che $r_{Oacetate}$ erano triplicati da 9 a 30

mgO_2/h e da 20 a 60 mgO_2/h rispettivamente e come conseguenza si era registrato un aumento dell'efficienza di rimozione del COD influente.
Un comportamento leggermente diverso è stato riscontrato per la popolazione autotrofa, probabilmente a causa del tasso di crescita più lento. Un leggero aumento dei solidi sospesi volatili (indice della quantità di biomassa attiva) durante i due periodi è corrisposto ad una velocità di respirazione costante. Per meglio comprendere come la crescita e la resa della biomassa contribuiva all'evoluzione dell'attività della biomassa sono stati calcolati i tassi di respirazione specifici (OUR specifico), i cui risultati sono riportati in Figura 2.24.

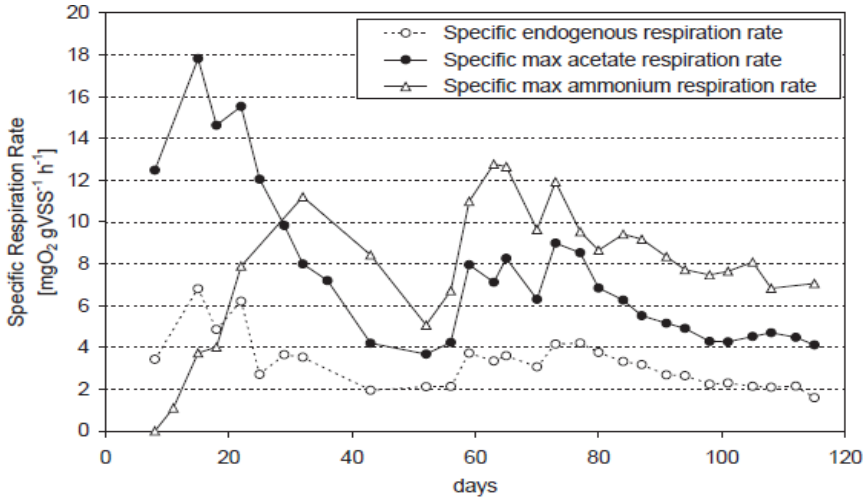


Figura 2.24 Andamento delle velocità di respirazione endogena e massima specifiche con acetato di sodio e cloruro di ammonio (Pollice et al., 2004)

Anche in questo caso i due parametri mostrano un andamento analogo e si può notare che alla fine di ciascun periodo assumono valori simili indipendentemente dal carico volumetrico (2 e 4 mgO_2/mg SSV·h rispettivamente). Ancora una volta la biomassa autotrofa ha avuto un comportamento differente nel primo periodo. Nonostante i bassi valori delle velocità specifiche di respirazione, la biomassa ha mostrato una buona prontezza nel rispondere all'aumento del carico del fango. Inoltre, se si considerano le alte concentrazioni di SS che caratterizzano questi sistemi e i risultati derivanti dalle prove respirometriche, comparabili con quelli tipici dei fanghi attivi, si sono ottenute elevate efficienze di rimozione del COD e la nitrificazione completa.
Questo sistema era caratterizzato da un valore medio del rapporto F/M di 0,15 gCOD/gSSV·d che era tre volte il valore medio dell'OUR specifico relativo alla

respirazione endogena (0,05 gO_2/gSSV·d), così l'energia biochimica che entra nel sistema era dello stesso ordine di grandezza dell'energia minima necessaria al mantenimento delle cellule. Questo potrebbe spiegare la bassa resa dei fanghi osservata (0,12 gSSV/gCOD). Il bilancio di massa delle frazioni solide ha dimostrato che una frazione rilevante del materiale inerte non è stato accumulato dal reattore, probabilmente a causa dell'idrolisi enzimatica.

Munz et al. (2008) hanno presentato uno studio su un impianto MBR a scala pilota alimentato con refluo conciario pretrattato in un impianto a piena scala.
Tutte le analisi sono state condotte in un periodo compreso fra 100 e 230 giorni durante il quale le condizioni operative sono state mantenute stabili, che erano: HRT = 50 h; ossigeno disciolto 4 mg/l; SRT = 85 d; concentrazione media di MLTSS = 15100 mg/l.
Sono state condotte della prove respirometriche per la caratterizzazione della biomassa eterotrofa, i cui risultati sono riportati in Tabella 2.13:

Tabella 2.13 Parametri cinetici relativi alla biomassa eterotrofa Munz et al. (2008)

Parameter	Mean
b_H	0,21 d^{-1}
μ_{max}	5,1 d^{-1}
K_S	30-80 mg/l

La possibilità di stimare la velocità massima di crescita specifica della biomassa eterotrofa richiede la conoscenza della concentrazione di biomassa attiva (X_H). Essa è stata calcolata sia con la tecnica respirometrica che con un modello di simulazione, entrambi gli approcci conducono a risultati simili, confermando la validità della tecnica combinata proposta Novak et al. (1994). Anche se i due metodi conducono a risultati simili per quanto riguarda la biomassa attiva, importanti differenze si sono riscontrate nella determinazione dei parametri cinetici e stechiometrici Y_H, μ_{max} e K_S.
I valori di μ_{max} e Y_H (7,1 d^{-1} e 0,64 mgCOD/mgCOD rispettivamente), determinati con le prove respirometriche utilizzando come substrato l'acetato di sodio, erano maggiori rispetto a quelli determinati con refluo, invece il valore della costante di semisaturazione K_S (18 mgCOD/l) era inferiore.
Pur essendo utili per la determinazione della frazione attiva, le prove respirometriche condotte con un alto rapporto fra substrato e biomassa risultano scarsamente significative per la stime degli altri parametri (Novak et al., 1994).
Questi risultati confermano che, quando il sistema è alimentato con refluo industriale l'acetato di sodio non è un substrato adatto a rappresentare la frazione di COD biodegradabile.

I parametri cinetici e stechiometrici relativi alla biomassa nitrificante sono riportati in Tabella 2.14.

Tabella 2.14 Valori medi dei parametri cinetici per la biomassa che ossida l'ammoniaca (AOB) e per quella che ossida i nitriti (NOB) (Munz et al., 2008).

Y_{AOB} ($gCODX_{AOB}$ gN^{-1})	$\mu_{AOB,max}$ (d^{-1})	K_{SAOB} (mg N–NH_4^+ L^{-1})	b_{AOB} (d^{-1})
0.17	0.25	0.82	0.08
Y_{NOB} ($gCODX_{NOB}$ gN^{-1})	$\mu_{NOB,max}$ (d^{-1})	K_{SNOB} (mg N–NO_2^- L^{-1})	b_{NOB} (d^{-1})
0.078	0.23	0.45	0.04

Il coefficiente di decadimento endogeno per la biomassa autotrofa è stato calcolato facendo riferimento alla procedura proposta da Avcioglu et al. (1998) per la determinazione del coefficiente di decadimento endogeno per la biomassa eterotrofa.
I valori ottenuti giustificano la necessità di operare con età del fango elevate negli impianti di trattamento di reflui conciari. Infatti, dai valori dei parametri cinetici stimati per la biomassa che ossida l'ammoniaca (AOB) si capisce che sono necessari elevati SRT per ottenere la completa nitrificazione.
Poiché i valori ottenuti per la biomassa nitrificante sono molto diversi da quelli riportati in letteratura, è necessario in futuro porre attenzione a questo aspetto.

Lubello et al. (2009) hanno presentato un lavoro che propone una versione modificata del modello IWA-ASM1, in grado di simulare correttamente la produzione di solidi per una vasta gamma di valori dell'età del fango. I parametri del modello modificato son stati stimati integrando i risultati delle prove respirometriche e titrimetriche con quelli degli studi condotti su impianti a scala pilota per il trattamento di acque reflue industriali con diverse caratteristiche.
La sperimentazione è stata condotta su due impianti pilota: un MBR con pre-denitrificazione che trattava refluo conciario e un MBR alimentato da refluo di origine tessile, entrambi gli impianti operavano con età del fango superiori a 30 d. Le caratteristiche dei due tipi di refluo in ingresso sono riportati nella Tabella 2.15.

Tabella 2.15 Caratteristiche del refluo influente (Lubello et al., 2009)

Pilot plant	COD ($mg L^{-1}$)	Total N ($mg N L^{-1}$)	NH_4^+-N ($mg N L^{-1}$)	pH	Cl^- ($mg L^{-1}$)	S^- ($mg L^{-1}$)	TSS ($mg L^{-1}$)	VSS ($mg L^{-1}$)
MBR1 (tannery ww)	2102 ± 385	171 ± 59	118 ± 34	7.2 ± 0.3	3260 ± 611	27 ± 13	576 ± 217	459 ± 188
MBR2 (textile ww)	390 ± 146	29 ± 8.6	21 ± 7.7	7.8 ± 0.2	230 ± 50	<5 ± -	107 ± 47	86 ± 39

Per la valutazione dei parametri stechiometrici e cinetici sono state effettuate delle prove respirometriche i cui risultati sono riassunti nella Tabella 2.16.

Tabella 3.20 Valori dei parametri cinetici e stechiometrici stimati usando prove respirometriche. Per gli altri parametri sono stati assunti valori riportati da Henze et al. (2000) (Lubello et al., 2009)

Parameter	Unit	MBR1 values (at 20 °C)	MBR2 values (at 20 °C)
b_A	d^{-1}	0.08	0.06
b_H	d^{-1}	0.23	0.19
k_h	$mgCOD\ (mgCOD_{cell}\ d)^{-1}$	0.80	3
K_x	$mgCOD\ mgCOD_{cell}^{-1}$	0.05	0.05
K_S	$mgCOD\ L^{-1}$	40	38
K_N	$mgN\text{-}NH_4^+\ L^{-1}$	0.15	0.14
μ_A	d^{-1}	0.38	0.32
μ_H	d^{-1}	5.1	5.7
Y_A	$mgCOD_{cell}\ mgN_{oss}^{-1}$	0.24	0.24
Y_H	$mgCOD_{cell}\ mgCOD_{oss}^{-1}$	0.59	0.61

Sulla base dei risultati sperimentali e della lori successiva elaborazione, sembra che la produzione di solidi sia soddisfacentemente stimata utilizzando il modello modificato, in cui le frazioni particolata inerte del COD influente e quella prodotta dal decadimento endogeno si suppongano idrolizzabili con una cinetica del primo ordine.

Capitolo 3

Modellazione matematica degli impianti di trattamento delle acque reflue

3.1 Generalità sui modelli matematici

Qualunque sistema sia esso meccanico, elettrico o biologico può essere rappresentato mediante un modello, attraverso il quale la esemplificazione della realtà è resa più agevole.
La parola "modello" ha un'ampia gamma di interpretazioni, per esempio, esiste il modello mentale, il modello linguistico, il modello fisico e quello matematico. Per modello matematico si intende un'equazione, generalmente di tipo differenziale, idonea a descrivere l'evoluzione nel tempo e nello spazio delle variabili che rappresentano, nella sintesi del modello, lo stato fisico di un sistema reale.
In questa tesi si farà esclusivamente riferimento ai modelli matematici.

In accordo con il rapido sviluppo dei computer nell'ultimo cinquantennio, il numero di modelli matematici in uso all'interno di ogni area scientifica è andato progressivamente aumentando. Il computer, infatti, oggi consente di risolvere numericamente modelli di processo estremamente complessi, la cui risoluzione era inimmaginabile fino a pochi decenni fa.
Un modello matematico può essere considerato come una "macchina" che trasforma i fattori di input (u) in output (y) attraverso una serie di relazioni. Queste relazioni possono essere formulate come equazioni algebriche o equazioni differenziali. Se gli input (u) vengono trasformati direttamente in output (y), la struttura del modello è rappresentata da una "tranfer function" (Figura 3.1).

Per la rappresentazione di sistemi complessi in cui i meccanismi in gioco sono molteplici tale struttura (tranfer function) può risultare inadeguata. A tal

proposito nel 1960 è stato introdotto l'approccio modellistico "state-space", (Figura 3.2).

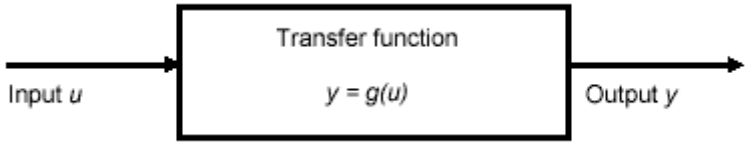


Figura 3.1 Transfer function (Vanrolleghem et al., 1998)

Nella quale struttura viene introdotta la variabile di stato (x) che funge da mediatore tra gli input e gli output. La variabile di stato contiene tutte le informazioni necessarie per determinare lo stato del sistema. Le equazioni relative allo stato di transizione vengono, nella maggior parte dei casi, formulate come equazioni differenziali.

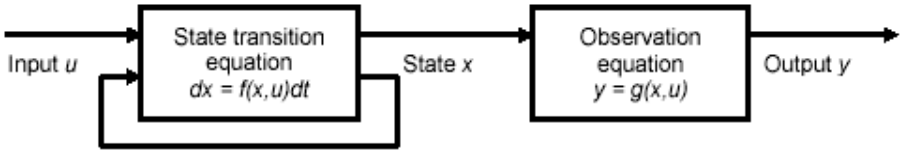


Figura 3.2 State space model (Vanrolleghem et al., 1998)

3.1.1 La necessità dei modelli matematici

La struttura di un modello matematico è fondata sulla definizione di equazioni di vario genere che mettono in relazione gli input, gli output e le caratteristiche di un sistema.
I modelli matematici consentono la concettualizzazione delle informazioni che riguardano un determinato processo, rendendo estremamente semplice e comprensibile la trasmissione di tali informazioni a terzi. Un accurato modello permette di predire per diverse condizioni il comportamento del sistema al quale si riferisce e, dunque, di controllarlo ed ottimizzarlo secondo l'obiettivo prefissato. In tal modo si rende possibile conoscere il comportamento statico e dinamico di un sistema senza dover ricorrere all'esecuzione di esperimenti pratici o, al più, riducendone il numero. In pratica, infatti, un approccio sperimentale ha una serie di limitazioni, più o meno complesse a seconda dello studio di riferimento, che rendono necessario l'utilizzo di un modello. Per citarne alcune, tra le più intuitive, vanno ricordate: il costo, che in alcuni casi rende l'esperimento non riproducibile; l'eccessivo tempo richiesto, soprattutto nel caso in cui si ha a che fare con processi chimici complessi. Senza dimenticare il caso di sistema non esistente, perché ancora in fase di progetto,

per il quale risulta complesso eseguire una sperimentazione, in tal caso l'utilizzo di un modello matematico consente un rapido e chiaro confronto tra diverse soluzioni progettuali, fornendo tutte le indicazioni necessarie sulle quali operare le scelte.
Un modello deve:

- riprodurre il comportamento reale del processo;
- essere costruito in maniera semplice;
- essere accurato;
- essere facile da usare;
- mostrare i rapporti causa-effetto interni al processo.

3.1.2 Le componenti di un modello

Le componenti fondamentali di un modello sono tre:

1. variabili
2. costanti
3. parametri

Gli input, gli output e le grandezze che si riferiscono allo stato del sistema e/o processo sono tutte variabili.
Le componenti del modello il cui valore rimane inalterato in tutte le possibili applicazioni prendono il nome di costanti (per esempio la costante di gravità o il peso molecolare).
Infine, quelle grandezze il cui valore cambia in funzione del tipo di applicazione vengono chiamate parametri. Il valore del parametro può dipendere dal tempo, dallo spazio o dalle variabili di input che per una data applicazione sono costanti.

3.1.3 Le fasi della modellazione

Nella modellazione di un qualsiasi sistema bisogna seguire, in linea generale, cinque distinte fasi (Figura 3.3).
La prima fase consiste nella definizione del sistema da modellare in termini di specificazione funzionale. A tal fine è necessario conoscere quantitativamente i parametri coinvolti e la struttura del processo. Nella modellazione dei processi di trattamento delle acque reflue bisognerà conoscere, ad esempio, la tipologia strutturale dei reattori e le loro dimensioni, le variabili ambientali, le portate e le condizioni operative dell'impianto.
Successivamente vengono definiti gli obiettivi e conseguentemente si procede alla selezione della tipologia di modello da usare.

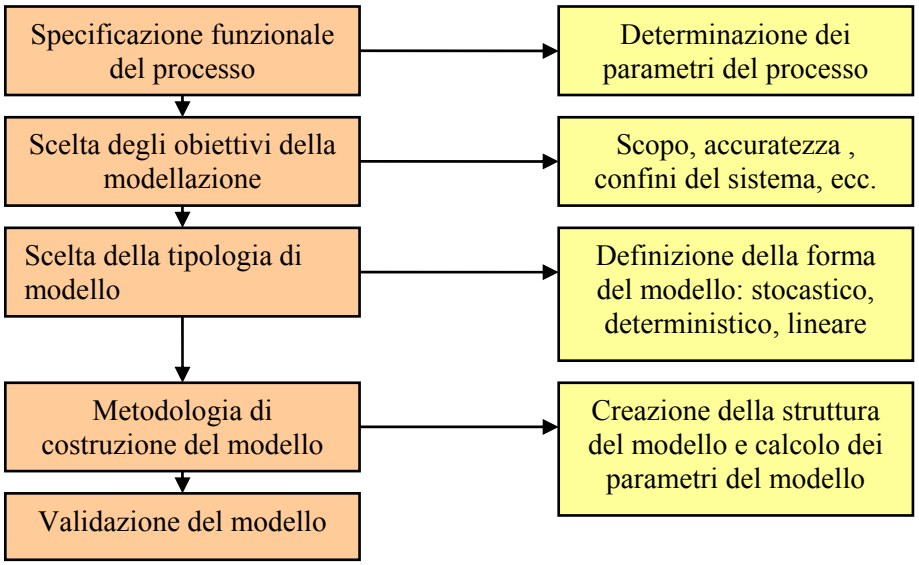


Figura 3.3 Strategia per la realizzazione di un modello matematico (versione tradotta da Jeppsson, 1996).

In ultimo, nella fase di costruzione, viene seguita una precisa metodologia al fine di ottenere un modello che più verosimilmente si adatti al processo in questione.

3.1.3.1 Gli obiettivi della modellazione

Ogni processo può avere uno svariato numero di modelli adattabili; la scelta è esclusivamente funzione degli obiettivi che ci si pone nell'utilizzo dello stesso, i quali andranno definiti prima di procedere alla fase di costruzione.
Nella definizione degli obiettivi è necessario operare una scelta riguardo: lo scopo del modello, i confini del sistema, le costrizioni temporali e l'accuratezza.

<u>Scopo del modello</u>

Il primo passo nella definizione del set di obiettivi è la determinazione dello scopo del modello. Per fare ciò è necessario conoscere quali sono le variabili rilevanti del processo in esame e la precisione con la quale modellarle. Per esempio, nel campo dei processi di trattamento delle acque reflue le finalità dei modelli matematici possono essere le seguenti:

- progettazione: tali modelli permettono - sulla base delle caratteristiche del refluo da trattare, dei trattamenti che si vogliono eseguire e delle

prestazioni richieste dall'impianto da progettare - l'esplorazione dei parametri del sistema più adatti al raggiungimento delle prestazioni desiderate con il minimo costo. Un modello di progetto non può essere completamente validato fino a quando l'impianto non viene costruito;

- ricerca: questi modelli sono lo strumento attraverso il quale è possibile sviluppare ed esaminare nuove ipotesi con la finalità di ampliare le conoscenze sui processi;
- controllo di processo: attraverso lo studio delle risposte del sistema al variare dei parametri di input, questi modelli hanno l'obiettivo di mettere a punto nuove strategie di controllo dell'impianto;
- previsione: questi modelli vengono usati per predire lo scenario futuro delle performance di un impianto sottoposto al cambiamento di alcuni parametri di input, fornendo, così, la possibilità di esaminare gli eventuali accorgimenti da adottare;
- diagnosi: attraverso questi modelli, si intende, a partire dai dati di output dell'impianto, rilevare condizioni anomale e suggerire le cause.

Confini del sistema

Per modellare tutte le dinamiche fondamentali del processo in questione, è necessario scegliere correttamente l'ampiezza della regione di interesse. La scelta della regione di interesse ha un peso rilevante sulla complessità del modello risultante. Infatti, se da un lato confini troppo ampi conducono ad un modello sovradimensionato rischiando, così, di rendere poco chiare le dinamiche di funzionamento dei processi di interesse; dall'altro, confini che non includono caratteristiche significative del processo conducono ad un modello poco valido.

Restrizioni temporali

Nella maggior parte dei casi il sistema in studio contiene una svariata gamma di fenomeni dinamici con velocità di reazione molto diverse tra di loro. In un processo a fanghi attivi, per esempio, la velocità secondo la quale variano le dinamiche dell'impianto di trattamento dipende dal meccanismo che viene preso in considerazione (Tabella 3.1).

Tabella 3.1 Tempi di risposta

Velocità	Meccanismo dell'impianto di depurazione
Alta	Dinamica del flusso OD
Media	Dinamica delle concentrazioni Rimozione dei nutrienti
Bassa	Crescita della biomassa

Infatti, la dinamica relativa alla concentrazione dell'ossigeno disciolto (OD) ha velocità costante e dell'ordine dei minuti mentre quella di crescita della biomassa avviene in un arco temporale compreso tra qualche giorno e qualche settimana.

Al fine, dunque, di produrre un modello più adatto possibile al caso in esame il modellatore deve definire una scala di riferimento temporale i cui limiti superiori ed inferiori saranno rappresentati rispettivamente dalla massima e minima costante di tempo caratteristica dei processi in questione.

Accuratezza

La caratteristica che rende il modello più o meno adatto a simulare un dato processo è rappresentata dalla sua capacità di predire il comportamento dell'impianto, secondo il grado di accuratezza prescritto.
L'accuratezza desiderata deve essere specificata prima della costruzione del modello e deve riflettere e lo scopo prefissatosi che la regione di interesse. E'compito fondamentale, infatti, del modellatore evitare di sovraspecificare il modello. La ricerca di un elevato grado di accuratezza conduce inevitabilmente ad una over-parametrizzazione del modello; in tal caso il numero dei parametri coinvolti risulta troppo elevato rispetto alla disponibilità di misure e la loro determinazione estremamente difficoltosa, rischiando addirittura di perdere l'unicità del loro valore. Il modello deve essere, dunque, il più semplice (meno complesso) e parsimonioso (ristretto numero di parametri) possibile.

3.1.3.2 Tipologie di modelli

Le numerose tipologie di modelli esistenti possono essere classificate in vario modo (Jørgensen, 1992). Di seguito è riportata una classificazione che tiene conto delle diverse filosofie di approccio nella costruzione e della forma matematica del modello.

Modelli "Reductionist" e "Holistic"

I modelli "*reductionist*" contengono, nel tentativo di descrivere il funzionamento del sistema come il risultato del verificarsi di tutti i processi, il maggior numero di particolari possibile. Al contrario, quelli "holistic", sono basati su alcuni parametri globali importanti e sui principi generali che governano il fenomeno.

Modelli Meccanicistici ed Empirici

I primi sono basati sulle conoscenze fisiche, chimiche e biologiche dei processi che avvengono nel sistema.
Nei sistemi complessi può essere molto difficile avere un quadro di conoscenze scientifiche completo; in questi casi si ricorre ai modelli empirici, basati su

funzioni matematiche che mettono in relazione, rappresentando i dati disponibili, gli input e gli output del sistema.
I modelli empirici possono anche essere usati per ottenere descrizioni semplificate di situazioni in cui la validità di quelli meccanicistici è ampiamente accettata.
Nella pratica, quando il meccanismo del sistema risulta complesso o sconosciuto, si ricorre ai modelli "*grey box*" che sono una combinazione di quelli meccanicistici e quelli empirici; essi, infatti, tengono conto e del meccanismo del sistema e delle funzioni empiriche.

Sulla base della forma matematica, i modelli possono essere classificati nel seguente modo:

Modelli Dinamici e Statici

Tale classificazione dipende dall'includere o meno il tempo come variabile.
I modelli statici considerano il sistema in condizioni stazionarie. Di contro, quelli dinamici prevedono il comportamento del sistema in funzione del tempo. Dunque, il modello statico è solo un caso particolare di quello dinamico, all'interno del quale si considera la derivata rispetto al tempo nulla.
Entrambe le forme vengono largamente usate in molte applicazioni ingegneristiche.
Ciò è confermato dal grande numero di "simulatori"disponibili in commercio di ambo i tipi.

Modelli Deterministici e Stocastici

Sulla base della natura incerta o meno dei dati di input ed output i modelli possono essere ulteriormente classificati in stocastici e deterministici. Nei primi, i dati di ingresso o di uscita sono, almeno parzialmente, incerti e vengono decritti in termini di distribuzione di probabilità. Nei modelli deterministici, invece, in corrispondenza di dati di input noti, quelli di output sono unici e certi.
I modelli stocastici, inoltre, prendono in considerazione l'influenza del caso nell'evoluzione temporale del sistema.
Nonostante la descrizione stocastica, per esempio, dei sistemi ambientali, sia più realistica la maggior parte dei modelli in tale ambito sono formulati in modo deterministico. La ragione di ciò va ricercata, nella frequente mancanza di dati che rende impossibile la caratterizzazione delle variabili casuali, nella non facile risoluzione delle equazioni differenziali stocastiche e nella abilità dei modelli deterministici di descrivere bene il comportamento medio che il sistema avrà in futuro.

Modelli a variabili Continue e Discrete

I modelli a variabili continue sono basati sulla formulazione del grado di cambiamento nel tempo delle variabili di stato. I valori di tali variabili in funzione del tempo si ottengono risolvendo un sistema di equazioni differenziali. Al contrario, nei modelli a variabili discrete la scala temporale di riferimento viene suddivisa in intervalli distinti in ognuno dei quali le variabili di stato sono espresse come funzione algebrica dei valori che le stesse avevano nell'intervallo temporale immediatamente precedente.
Nel momento in cui un modello viene simulato al computer - per la natura digitale e quindi discreta del computer stesso - esso viene discretizzato; l'utilizzo, però, di speciali algoritmi e di intervalli temporali molto ristretti consente comunque di avere una rappresentazione, quasi perfetta, del funzionamento del sistema continuo di origine.

Modelli a parametri Distribuiti e Concentrati

La maggior parte degli eventi che interessano la modellazione sono distribuiti non solo nel tempo ma anche nello spazio. Dal punto di vista matematico, le variabili distribuite nello spazio possono essere descritte mediante equazioni differenziali parziali e il modello che ne risulta viene chiamato "modello a parametri distribuiti". L'utilizzo di tali equazioni rende il modello molto complesso è, però, possibile semplificarne la forma mediante l'approssimazione a parametri concentrati, generando in tal modo "i modelli a parametri concentrati".

3.1.3.3 Metodologia di costruzione del modello

Nell'ultimo quarantennio l'importanza della costruzione dei modelli è stata riconosciuta in molte discipline. A tal proposito, si è cercato di definire, in diverso modo, una struttura metodologica da associare alla modellazione. In realtà, oggi esiste un'ampia varietà di metodologie diverse che possiedono, però, un certo numero di caratteristiche comuni. In Figura 3.4 sono riassunte tali caratteristiche.

Tali step fondamentali comuni vengono di seguito trattati.

Caratterizzazione del sistema

La caratterizzazione del processo avviene mediante lo sviluppo di un set di assiomi che lo riguardano.
Il risultato di questa fase è la definizione di una serie di relazioni che, secondo il modellatore descrivono, con l'accuratezza richiesta , il processo in esame.
Gli assiomi possono anche contenere informazioni non corrette. L'identificazione di tutte le caratteristiche del processo importanti può,

comunque, anche risultare impossibile soprattutto nel caso in cui il sistema esplorato è complesso e l'esperienza del modellatore è limitata.

Costruzione del modello

Nella fase di costruzione del modello, gli assiomi sviluppati in precedenza vengono tramutati in relazioni matematiche. Ciò richiede una stima quantitativa dei fenomeni fisici ritenuti importanti durante la fase di caratterizzazione finalizzata all'elaborazione dei relativi parametri di modello.

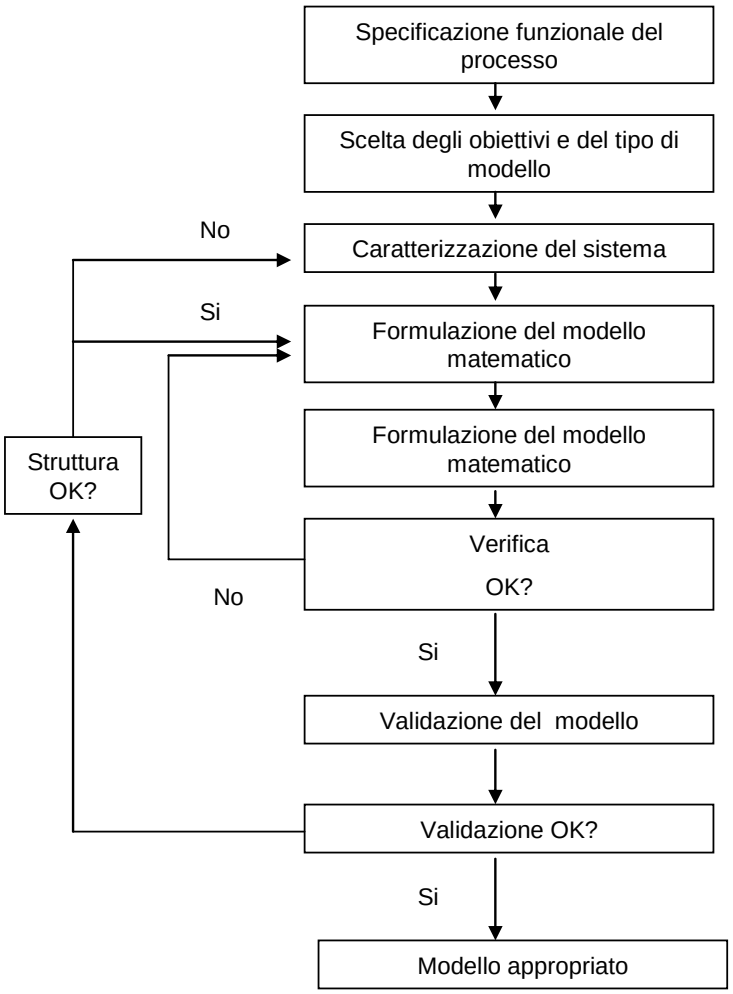


Figura 3.4 Generica metodologia per la realizzazione di un modello matematico (tradotto da Jeppsson, 1996).

Per la costruzione dei modelli si ricorre in genere al *principio di conservazione della massa* che nel caso specifico della modellazione dei processi biologici di un impianto di depurazione può essere espresso tramite un bilancio di massa nel seguente modo:

(velocità secondo la quale avviene il cambiamento del contenuto del reattore) = (velocità dell'influente) – (velocità dell'effluente) + (velocità di ciò che viene generato) – (velocità di ciò che è consumato)

in cui il primo membro dell'equazione può essere espresso matematicamente tramite la derivata nel tempo del contenuto del reattore.
Viene scritto un bilancio di massa per ogni componente del sistema che si intende considerare. Per cui verrà costituito un set di equazioni differenziali ordinarie che poi saranno integrate nel tempo, in tal modo sarà possibile sapere in quale misura i componenti considerati variano al mutare delle condizioni iniziali.

3.1.3.4 Verifica e validazione del modello

La fase di verifica e validazione è lo step conclusivo della metodologia. Risulta chiaro, comunque, lo stretto legame tra tale fase e quella di costruzione; entrambe, richiedono una procedura iterativa. Il modello costruito viene verificato mediante delle simulazioni. Nella prima simulazione viene analizzato/verificato il funzionamento del modello. Ciò consiste nel verificare la coerenza tra le risposte simulate, gli assiomi proposti nella fase di caratterizzazione del processo e la struttura matematica del modello.

La validazione consiste, invece, nel verificare che le risposte fornite dal modello siano in accordo con i dati reali del processo simulato.
Se il modello non supera la validazione deve essere nuovamente riformulato e ripetuta la fase di verifica/validazione. Se il disadattamento tra processo reale e simulato è consistente è necessaria una nuova caratterizzazione del sistema e viene quindi prodotto un nuovo modello. In caso contrario, è possibile regolare i parametri del modello per ottenere un migliore adattamento; in tal caso non sarà necessaria una nuova caratterizzazione.

3.2 Activated Sludge Models (ASMs)

3.2.1 Generalità sui modelli ASM

Nel 1982 l'International Association on Water Pollution and Control (IAWPRC) formò una "task Group on Mathematical modelling for Design and

Operation of Activated Sludge Process" con l'obiettivo di promuovere lo sviluppo di modelli da applicare nella progettazione e nella gestione dei sistemi biologici di trattamento delle acque reflue. Il risultato finale, presentato nel 1987, fu il modello ASM1 (Activated Sludge Model No.1), largamente usato per lo sviluppo di successivi modelli della stessa famiglia.
Nel 1995 fu pubblicato da Henze et al. (1995) il modello ASM2 che includeva anche i processi di rimozione dei nutrienti, prevedendo pertanto tanto i processi di nitrificazione e denitrificazione quanto quelli di rimozione biologica del fosforo eseguito dagli organismi fosforo accumulanti (phoshate accumulating organism, PAO).

La maggiore conoscenza sui PAO, permise di modellare il processo di defosfatazione mediante i modelli ASM2d (Henze et al., 1999, Henze et al., 2000b) in cui è previsto il processo di denitrificazione eseguito a mezzo dei PAO. Con le finalità di dare risposta ai punti deboli dell'ASM1 nel 1999 è stato presentato il modello ASM3 (Gujer et al., 1999, Gujer et al., 2000), in cui a differenza dell'ASM1, i processi di conversione dei microrganismi etrotrofi ed autotrofi vengono descritti in modo separato. Per far fronte a quei casi in cui non è possibile la determinazione chimica del COD per la presenza di metalli pesanti (Hg, Ag, Cr), è stata proposta, in alternativa, una versione adattata dell'ASM3: l'Activated Sludge Model No.3C (ASM3C). Nell'ASM3C le variabili di stato organiche sono espresse in termini di carbonio organico e quindi è utilizzato il parametro TOC (Total Organic Carbon) anziché il COD come nell'ASM3.
L'importanza dei modelli appartenenti alla famiglia degli ASM si rileva principalmente sotto tre aspetti:

1. la redazione dei modelli ha introdotto, per mezzo della notazione matriciale, una lingua ed una nomenclatura comune utilizzata nella modellizzazione dei fenomeni biocinetici;
2. l'utilizzo dei modelli matematici ha aiutato i gestori degli impianti di depurazione a capire meglio ed organizzare le informazioni inerenti il loro impianto;
3. i modelli servono come guida nella ricerca e ne migliorano l'efficienza.

I modelli ASM rappresentano ad oggi un utile e potente mezzo attraverso il quale comprendere meglio sistemi già esistenti o studiarne dei nuovi. I fondamenti dei modelli ASM (notazione, formato matriciale etc) sono stati utilizzati negli anni per sviluppare nuovi modelli che includono delle particolari specificità tra questi ricordiamo tra gli altri: ASM3+ Bio-P (Rieger et al., 2001), ASM2d + TUD (Meijer, 2004), ASM3-2N (Iacopozzi et al., 2007), ASM2dSMP (Jiang et al., 2008). Allo stato dell'arte esistono tuttavia altri modelli cinetici in grado di descrivere i processi di rimozione della

sostanza organica e dei nutrienti dai reflui tra i quali ricordiamo: New General (Barker & Dold 1997); (7) UCTPHO + (Hu et al., 2007).

3.2.2 Presentazione dei modelli ASM

La simulazione di sistemi a fanghi attivi complessi, in cui sono interessati fenomeni come l'ossidazione del carbonio organico, la nitrificazione, la denitrificazione e la rimozione biologica o fisica (precipitazione) del fosforo, coinvolge un elevato numero di reazioni che avvengono tra le diverse componenti interessate. La trattazione matematica di tali reazioni fornisce previsioni tanto più verosimili quanto più rappresentative dei processi fondamentali che avvengono nel sistema sono le stesse relazioni. In questo contesto il termine *processo* ha il significato di evento distinto che si verifica su uno o più componenti del sistema. Inoltre, il modello deve quantificare la cinetica (dipendenza tra velocità e concentrazione) e la stechiometria (relazione tra diversi componenti in una stessa reazione) di ogni processo. Nello sviluppo di un modello matematico la fase di identificazione dei processi fondamentali e di selezione delle espressioni cinetiche appropriate per ognuno di essi risulta alquanto laboriosa. Quanto detto rivela anche le non poche difficoltà di rappresentazione (cartacea) dei modelli di sistemi complessi il cui numero di componenti e processi può essere molto elevato. Altro problema legato alla presentazione di tali modelli è rappresentato dalla difficoltà di seguire lo sviluppo logico del modellatore e di tracciare tutte le interazioni delle componenti del sistema. Il problema della rappresentazione dei modelli viene ovviato dal task group mediante l'introduzione del formato matriciale.

3.2.2.1 Formato e notazione

Il formato matriciale per la presentazione dei modelli, basato su un lavoro di Petersen (1965), consente di superare le difficoltà legate alla rappresentazione di sistemi complessi e nello stesso tempo di fornire una elevata quantità di informazioni.
Riconosciute tutte le componenti (biomassa, substrati, ossigeno, etc.) e tutte le reazioni (crescita, morte, idrolisi, etc.) essenziali per una buona descrizione del sistema, l'utilizzo di tale formato, cioè la rappresentazione delle relazioni cinetiche e stechiometriche tra le componenti e i processi che caratterizzano il modello, consente di identificare facilmente i percorsi di reazione delle diverse componenti, di verificare rapidamente i bilanci di massa dei reattori ed impostare un sistema di equazioni che rappresenta l'insieme dei processi coinvolti.
Nella prima riga della matrice vengono ordinate le componenti (i = numero delle componenti).

Lungo la prima colonna vengono ordinati i processi (j = numero dei processi). Le espressioni cinetiche (o equazioni della velocità) per ogni processo sono indicate nell'ultima colonna della matrice. Tali velocità vengono indicate come ρ_j , dove j indica il processo corrispondente. Nell'ultima riga vengono di norma riportate le definizioni e le unità di misura di ogni componente. All'interno della matrice sono presenti i coefficienti stechiometrici ν_{ij} nel riquadro corrispondente all'intersezione del processo j e del componente i. Gli elementi vuoti della matrice indicano che una certa reazione non ha alcun effetto su un certo componente (ν_{ij}=0).
Nella matrice si adotta la convenzione che il segno dei coefficienti è positivo per indicare la produzione e negativo per il consumo di un certo componente.
Per chiarire meglio la struttura del formato matriciale, prendiamo in esame la matrice che descrive un modello elementare riferito ad un reattore aerobico in cui sono presenti solo due reazioni (crescita e morte batterica) e tre componenti (biomassa eterotrofa, substrato organico ed ossigeno), Figura 3.5.

Continuità →					
Bilancio di massa ↓	**Component i** **i**	1 X_B	2 S_S	3 S_O	Velocità di reazione $[ML^{-3}T^{-1}]$
	j Processi				
	1 Crescita	1	-1/Y	-(1/Y-1)	$\frac{\hat{\mu} S_S}{K_S + S_S} X_B$
	2 Morte	-1		-1	bX_B
	Parametri stechiometrici Y: coefficiente di crescita cellulare	Biomassa $[M(COD)L^{-3}]$	Substrato $[M(COD)L^{-3}]$	Ossigeno (COD negativo) $[M(-COD)L^{-3}]$	Parametri cinetici: Massima velocità specifica di crescita: μ_H Costante di semisaturazione: K_S Velocità specifica di decadimento: b

Figura 3.5 Matrice rappresentante i processi di crescita e scomparsa dei batteri eterotrofi in ambiente aerobico (Henze et al., 2000)

I simboli usati per indicare le componenti seguono la nomenclatura dell'IAWPRC (Grau et al., 1982), secondo la quale le componenti particellate vengono indicate con la lettera X e quelle solubili con la S. L'utilizzo dei pedici consente di specificare i singoli componenti: B per la biomassa, S per il substrato e O per l'ossigeno. Per quanto riguarda le espressioni della velocità poiché viene usato il modello di Monod-Herbert (Herbert, 1958), l'espressione di ρ_1 (equazione di Monod) esprime che la crescita della biomassa è

proporzionale alla concentrazione della biomassa secondo una cinetica del primo ordine e a quella del substrato, mentre quella di ρ_2 (espressione di Herbert) che la velocità di scomparsa è funzione, secondo una cinetica del primo ordine, esclusivamente della concentrazione della biomassa. Come rappresentato dai coefficienti stechiometrici si può dire che la crescita della biomassa (+1) avviene a spese del substrato solubile (-1/Y) e dell'ossigeno utilizzato per il processo metabolico [-(1-Y)/Y].

3.3.2.2 Uso del bilancio di massa

All'interno del sistema, la concentrazione di un singolo componente può essere influenzata da un elevato numero di processi. Un importante vantaggio della rappresentazione matriciale sta nel fatto che essa consente un rapido e semplice riconoscimento del destino di ogni componente, rendendo quindi più semplice la stesura dei bilanci di massa.
L'equazione generale del bilancio di massa di un qualunque componente all'interno di un sistema, in condizioni dinamiche, è:
Input-Ouput+Reazione=Accumulo
Mentre in condizioni stazionarie è:
Input-Ouput+Reazione=0
I termini di input ed output sono termini di trasporto e dipendono dalle caratteristiche fisiche del sistema da modellare. Il termine di reazione, r_i , è ottenuto muovendosi lungo la colonna corrispondente al componente i-esimo, sommando tutti i prodotti dei coefficienti stechiometrici ν_{ij} per le rispettive velocità di reazione ρ_j e moltiplicando per l'opportuno termine di flusso o di volume:

$$\text{Reazione} = r_i = \sum_j \left(\nu_{ij}\rho_j\right)\cdot V_n \qquad [\text{M L}^{-3}\ \text{T}^{-1}] \qquad (3.1)$$

dove V_n è il volume del reattore n-esimo.

3.3.2.3 Verifica della continuità

Un altro vantaggio del formato matriciale, nel caso in cui vengono usate unità di misura coerenti (ad esempio tutte le componenti vengono espresse in termini di COD), sta nella possibilità, muovendosi lungo una riga della matrice, di verificare la continuità che altro non è che l'equivalente matematico del principio di conservazione di massa.
L'equazione di continuità per un certo processo j è:

$$\sum_i \nu_{j,i} i_{c,i} = 0 \qquad (3.2)$$

dove:

ν_{ij} = coefficiente stechiometrico per il componente i nel processo j $[M_i M_k^{-1}]$ dove M_k è l'unità di misura del componente k su cui si basa la stechiometria.
i_{ci} = fattore di conversione per convertire l'unità del componente i-esimo nell'unità del materiale c, a cui l'equazione di continuità deve essere applicata $[M_c M_i^{-1}]$.

3.3.2.4 Le funzioni di Switch

Nelle espressioni delle velocità specifiche di reazione sono contenuti dei termini detti "funzioni di switch", espressioni matematiche che attivano, interrompono o limitano una certa reazione in presenza di determinate condizioni ambientali (necessarie nei processi che dipendono dal tipo di elettroni: presenza o assenza di ossigeno e/o nitrati).
In tal modo non deve essere definita o verificata a priori quale delle reazioni sarà operativa in un certo ambiente (reattore anossico o aerobico), in quanto è insita nella matrice, la capacità di attivare, disattivare o limitare certi processi.
Le funzioni di switch sono rappresentate genericamente come:

$$\frac{X}{K_X + X} \tag{3.3}$$

in cui:
X è il componente generico;
K_X è l'effetto limitante o meno della concentrazione della componente X.
Valori bassi di K_X significano che la funzione di switch diminuisce da 1 a valori prossimi a 0 solo per concentrazioni di X molto basse.

3.2.3 Activated Sludge Model No. 1

L'Activated Sludge Model No.1 (ASM1) presentato dall'IAWQ (Henze et al.,1987) è generalmente accettato, ancora oggi, come "stato dell'arte" e viene usato per la simulazione di impianti di trattamento di acque reflue in cui avvengono: l'ossidazione del carbonio, la nitrificazione e la denitrificazione. La biomassa coinvolta nella rimozione di carbonio ed azoto viene distinta in eterotrofa, utilizza cioè carbonio organico per i processi metabolici, ed autotrofa che utilizza carbonio inorganico (CO_2).
L'ASM1 si basa su 8 processi, contiene 13 componenti e 19 parametri, 5 stechiometrici e 14 cinetici di cui solo alcuni possono essere considerati costanti da refluo a refluo. Componenti e parametri cinetici del modello possono essere determinati per via respirometrica. La respirometria ha lo scopo di misurare ed interpretare la velocità di consumo dell'ossigeno in condizioni sperimentali ben definite.

L'ASM 1 si basa fondamentalmente su quattro processi: crescita della biomassa, scomparsa della biomassa, ammonificazione dell'azoto organico ed idrolisi della sostanza organica particolata. Va ricordato che per facilitare la modellazione il materiale velocemente biodegradabile viene considerato l'unico substrato necessario per la crescita della biomassa eterotrofa. Inoltre, si assume che il materiale lentamente biodegradabile viene rimosso dalla sospensione istantaneamente, per intrappolamento nel fiocco biologico dove avvengono una serie di reazioni mirate alla sua trasformazione in substrato velocemente biodegradabile. Tali reazioni, sebbene nella realtà siano molto più complesse, vengono semplicemente indicate con il termine di "idrolisi". Infine, il decadimento è assunto come il risultato della trasformazione della biomassa attiva in particolato inerte e substrato lentamente biodegradabile. I quattro processi fondamentali in gioco si dividono a sua volta, come sotto elencato, così da diventare 8.

Crescita aerobica della biomassa eterotrofa:
avviene a spese del substrato organico solubile velocemente biodegradabile (S_s) e comporta la produzione della stessa biomassa. Tale crescita comporta, inoltre, il consumo di ossigeno. Poiché le unità di COD vengono utilizzate sia dalla biomassa che dal substrato, e l'ossigeno può essere considerato come un COD negativo, l'equazione di continuità impone che l'ossigeno richiesto sia uguale al netto del COD rimosso (S_S rimosso meno cellule formate).
L'azoto ammoniacale è rimosso dalla soluzione e trasformato in azoto organico all'interno della massa cellulare. La cinetica di reazione è soggetta a due fattori limitanti rappresentati dalle concentrazioni di substrato velocemente biodegradabile (S_S) e di ossigeno disciolto (S_O) che risultano determinanti nella valutazione della velocità.

Crescita anossica della biomassa eterotrofa (denitrificazione):
Molti dei batteri eterotrofi hanno la capacità di variare il loro metabolismo utilizzando per la respirazione al posto dell'ossigeno libero disciolto l'ossigeno legato alla molecole dei nitrati e dei nitriti (condizioni anossiche).
Il processo di denitrificazione consiste pertanto nella trasformazione della molecola NO_3 (nitroso) e NO_2 (nitrico) in azoto N_2, che con adeguata turbolenza, si può liberare nell'aria sotto forma gassosa per gorgogliamento.

La crescita anossica avviene dunque a spese di S_S e comporta la produzione della stessa biomassa utilizzando come accettare finale di elettroni i nitrati. Il ruolo dei nitrati (accettori finali di elettroni) comporta che la loro rimozione è proporzionale all'S_S rimosso meno le cellule formate, come imposto dall'equazione di continuità. Analogamente alla crescita aerobica l'azoto ammoniacale viene convertito in azoto organico cellulare.

L'espressione della velocità di crescita anossica è analoga a quella relativa alle condizioni aerobiche. Infatti, l'effetto di S_S sulla velocità è identico così come lo è il valore del coefficiente di saturazione K_S. E', comunque, noto che la massima velocità di rimozione del substrato in condizioni anossiche è inferiore a quella delle condizioni aerobiche, ciò può essere causato o dal fatto che il valore di $\mu_{H,max}$, per le condizioni anossiche, è più basso oppure che, in queste condizioni, solo una frazione di biomassa eterotrofa è in grado di utilizzare i nitrati come accettori finali di elettroni. Dunque, dal punto di vista della modellazione, non avendo attualmente la capacità di scegliere tra le due possibilità di cui sopra, il modo per introdurre tale condizione è quello di aggiungere all'espressione della velocità di reazione un coefficiente empirico correttivo ηg (< 1) (Batchelor, 1982).
La crescita anossica dipende soprattutto dalla concentrazione di nitrati allo stesso modo in cui la crescita aerobica dipende dall'ossigeno disciolto. Inoltre, la crescita anossica viene inibita dalla presenza di ossigeno disciolto e tale fattore viene preso in considerazione con l'introduzione, nell'espressione della velocità, del termine $K_{OH}/(K_{OH}+S_O)$. Il coefficiente K_{OH} ha lo stesso valore delle condizione aerobiche, riverifica quindi che mentre la crescita aerobica diminuisce quella anossica aumenta.

Crescita aerobica della biomassa autotrofa (nitrificazione) :
La nitrificazione è il processo microbiologico di ossidazione, in cui l'azoto ammoniacale NH_4^+ viene convertito in nitriti e successivamente in nitrati, svolto da batteri autotrofi (Nitrosomonas e Nitrobacter), cioè in grado di utilizzare per la sintesi cellulare carbonio inorganico (CO_2) e di trarre l'energia necessaria alla crescita ed al metabolismo, dall'ossidazione di composti facilmente ossidabili (ammoniaca e nitriti) usando l'ossigeno libero come accettore di elettroni.
La nitrificazione è un processo a due stadi che coinvolge due tipi di microrganismi.
Nel primo stadio lo ione ammonio è convertito a nitriti (NO_2^-), nel secondo stadio i nitriti sono convertiti a nitrati (NO_3^-):

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow{Nitrosomonas} NO_2^- + 2H^+ + H_2O \qquad (3.4)$$

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Nitrobacter} NO_3^- \qquad (3.5)$$

complessivamente la reazione che descrive il processo è:

$$NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O \qquad (3.6)$$

Per ogni grammo di NH_4^+ sono necessarie 4,57 grammi di O_2.

Ovviamente gli organismi nitrificanti crescono solo in presenza di ossigeno (aerobi obbligati) e utilizzano l'azoto ammoniacale solubile, S_{NH}, come fonte di energia per la loro crescita con conseguente produzione di massa cellulare autotrofa e di nitrati. Inoltre, una piccola quantità di azoto ammoniacale è incorporato nella biomassa. L'ossigeno utilizzato sarà proporzionale alla quota di azoto ammoniacale ossidato.
I fattori limitanti la cinetica di reazione sono le concentrazioni di S_{NH} ed $S_{O.}$

Scomparsa batterica :
è descritta secondo l'approccio morte-rigenerazione. Nel ciclo morte e rigenerazione, il decadimento e la scomparsa batterica vengono visti come un mezzo per rilasciare nel sistema una certa quantità di substrato particolato lentamente biodegradabile Xs ed inerte X_P. Il primo tipo di substrato, tramite fenomeni idrolitici, viene convertito in substrato solubile rapidamente biodegradabile Ss che può quindi essere assimilato dalle popolazioni batteriche: è questa la fase in cui avviene la respirazione e quindi si ha un consumo di ossigeno. Successivamente, la biomassa prodotta che va scomparendo viene suddivisa in due frazioni, la materia inerte X_p che non subisce alcuna trasformazione e il substrato lentamente biodegradabile X_s.
Non è coinvolta nessuna perdita di COD e non è utilizzato nessun accettore di elettroni. Altro impatto della scomparsa della biomassa è il riciclo dell'azoto nel sistema: la conversione di X_S è associata con la conversione di azoto organico (incluso in X_S) ad azoto ammoniacale.

Ammonificazione :
l'azoto organico solubile è convertito in azoto ammoniacale. La reazione è espressa mediante un equazione empirica del primo ordine che risulta adeguata a modellizzare la conversione quando accoppiata all'equazione del processo di idrolisi dell'azoto organico intrappolato nel fiocco (Dold e Marais, 1986).

Idrolisi del substrato lentamente degradabile e dell'azoto organico particolato:
I substrati organici colloidali o particolati ad alto peso molecolare (X_S) non possono essere utilizzati direttamente dai microrganismi.
Vengono pertanto, prima adsorbiti nel fiocco, quindi trasformati, dagli enzimi extracellulari forniti dagli stessi microrganismi, in composti semplici (S_S). Si assume che solo gli organismi eterotrofi possono catalizzare l'idrolisi.
Il processo di idrolisi è descritto secondo una cinetica di adsorbimento limitata dal trasferimento superficiale (modello di saturazione), con una velocità del primo ordine rispetto alla biomassa eterotrofa. Le velocità di reazione di tali processi vengono modellate come proporzionali alla biomassa, al rapporto tra substrato intrappolato e biomassa, e al tipo di accettore di elettroni. In assenza

di ossigeno, ma in presenza di nitrati la velocità di idrolisi viene ridotta di un fattore η_h che tiene conto della diversa sintesi enzimatica.

Il modello contiene 13 componenti, che ad eccezione di X_p (prodotti particolati inerti derivanti dalla morte della biomassa), possono comparire nell'influente. Tutte le componenti, incluse quelle particellate, sono espresse in unità di COD. Di seguito verrà fatta una breve sintesi dei processi in cui sono coinvolte le 13 componenti.

La componente organica inerte, solubile (S_I) e particellata (X_I), non interviene in nessun processo di conversione della sostanza, tali componenti vengono comunque presi in considerazione in quanto hanno un ruolo importante nella definizione delle performance dei processi. Infatti, S_I contribuisce al COD effluente e X_I diventa parte dei solidi sospesi volatili del fango attivo.

Il substrato rapidamente biodegradabile, S_S, viene rimosso per via della crescita in condizioni aerobiche ed anossiche della biomassa eterotrofa e si forma grazie al processo di idrolisi della materia organica particellata (X_S) intrappolata nel fiocco biologico.

Il substrato particellato lentamente biodegradabile X_S, viene invece rimosso per idrolisi e si forma per via del decadimento sia della biomassa autotrofa che di quella eterotrofa. In altre parole, il decadimento ha come risultato la trasformazione del materiale cellulare in substrato lentamente biodegradabile.

La biomassa eterotrofa, $X_{B,H}$, cresce in condizioni aerobiche ed anossiche e viene distrutta per decadimento. La biomassa autotrofa, $X_{B,A}$, invece, cresce solo in condizioni aerobiche ed analogamente a quella eterotrofa viene distrutta per decadimento.

La componente particolata proveniente dal decadimento della biomassa, X_P (Kountz e Forney, 1959; McKinney e Ooten, 1969) è probabilmente non completamente inerte all'attacco biologico (Obayashi e Gaudy, 1973). Comunque, la sua velocità di distruzione è così bassa da apparire inerte nella maggior parte delle applicazioni pratiche e per i valori di SRTs (solids retention times = tempi di detenzione dei solidi) comunemente raggiunti all'interno dei sistemi a fanghi attivi.

La concentrazione dei solidi volatili all'interno del sistema , espressa in unità di COD, è la somma dei cinque termini particellati: X_S, $X_{B,H}$, $X_{B,A}$, X_P, e X_I. Per passare da unità di COD a unità di SSV è possibile usare un opportuno fattore di conversione.

I processi presi in considerazione nel modello comportano solo la rimozione dell' ossigeno disciolto, S_O, e non contribuiscono al suo aumento. Per simulare le variazioni di concentrazione dell'ossigeno disciolto, nell'equazione del bilancio di massa dell'ossigeno ed in particolare nelle espressioni della velocità di processo, è possibile introdurre alcuni termini di

trasporto. Il consumo di ossigeno è associato esclusivamente alla crescita aerobica della biomassa eterotrofa ed autotrofa. Si assume che il decadimento biologico non comporta alcun consumo di ossigeno.

Ricordiamo che il decadimento è assunto come il risultato del rilascio di substrato lentamente biodegradabile che viene in seguito usato, in quanto substrato solubile, per la crescita cellulare. Pertanto, l'uso di ossigeno normalmente associato direttamente al decadimento viene calcolato come un uso indiretto dovuto alla crescita di nuova biomassa garantita dal rilascio di substrato (Dold et al., 1980).

Il consumo netto di biomassa associato al decadimento è dovuto al fatto che il coefficiente di crescita eterotrofa (Y_H) è minore dell'unità e quindi la quantità della nuova biomassa cresciuta per via del substrato rilasciato è sempre inferiore della quantità persa. Il termine 4.57, presente nel coefficiente stechiometrico relativo alla crescita aerobica della biomassa autotrofa, indica la domanda teorica di ossigeno necessaria per l'ossidazione dell'azoto ammoniacale ad azoto nitrico.

L'altro accettore di elettroni (oltre l'ossigeno) incluso nel modello è l'azoto nitrico, S_{NO}, che viene prodotto durante la crescita aerobica dei batteri autotrotrofi (nitrificazione) e rimosso durante la crescita anossica della biomassa eterotrofa (denitrificazione). Sebbene l'azoto nitroso sia un intermedio formato durante la nitrificazione, per semplicità nel modello si assume che i nitrati sono l'unica forma di azoto ossidato presente.

L'azoto ammoniacale solubile, S_{NH}, che viene formato per ammonificazione dell'azoto organico solubile biodegradabile S_{ND} e rimosso (nitrificazione) per la crescita dei batteri autotrofi ($-1/Y_A$) e per la sintesi cellulare eterotrofa ed autotrofa (i_{XB}).

L'azoto organico solubile, S_{ND}, che viene formato per idrolisi dell'azoto organico particolato e convertito in azoto ammoniacale per ammonificazione.

L'azoto organico particolato biodegradabile, X_{ND}, viene generato dal decadimento della biomassa sia autotrofa che eterotrofa, i_{XB}, meno la frazione associata ai prodotti particolati inerti, $f_P i_{XP}$, e convertito ad S_{ND} per idrolisi.

Nel sistema sono presenti altre tre forme di azoto organico: quello associato alla biomassa, X_{NB}, quello associato ai prodotti particolati, X_{NP}; e quello associato alla materia organica particolata inerte, X_{NI}.

La concentrazione di ognuno di questi componenti può essere semplicemente calcolata moltiplicando X_B per i_{XB}, X_P per i_{XP}, e X_I per i_{XI}. Dove i_{XB}, i_{XP} e i_{XI} rappresentano rispettivamente la frazione di azoto presente nella biomassa, nei prodotti particolati e nella materia organica particolata inerte. Queste tre forme di azoto non vengono contemplate nella matrice in quanto, nel processo di denitrificazione, l'evoluzione dell'N_2 gassoso non viene presa in considerazione e dunque la verifica di continuità sull'azoto non potrà essere eseguita. Comunque, il modello può anche essere facilmente esteso includendo

il processo di produzione dell'azoto gas; in tal caso sarà possibile, anche, valutare gli eventuali problemi di sedimentabilità del fango associati al ciclo dell'azoto nel sistema.

Le 12 componenti sopra discusse sono le minime richieste per una corretta modellazione di un sistema a fanghi attivi in cui avvengono l'ossidazione del carbonio, la nitrificazione e la denitrificazione. Di conseguenza, il modello completo deve contenere 12 equazioni di bilanci di massa. Chiaramente, se l'impianto è stato progettato per raggiungere solo uno o due dei tre obiettivi prima elencati alcune componenti, non più fondamentali, vengono eliminate e il numero dei bilanci di massa risulterà inferiore.

L'alcalinità totale, S_{ALK} può anche non essere presa in considerazione però visto che contiene informazioni in grado di far predire eventuali eccessive variazioni di pH è sempre preferibile includerlo nel modello. Tutte le reazioni che implicano l'aumento o la rimozione di specie in grado di accettare protoni e/o l'aumento o la rimozione di protoni causano variazioni dell'alcalinità. Esempi del primo tipo di reazioni non sono inclusi nel modello perché risultano insignificanti per i sistemi a fanghi attivi presi in considerazione (ossidazione carbonio, nitrificazione, denitrificazione).

I Parametri

Il modello contiene 19 parametri 5 dei quali stechiometrici e 14 cinetici.

Alcuni di questi mostrano piccole variazioni da refluo a refluo e possono essere considerati costanti.

Parametri cinetici:

K_{OH}, K_{NO} *e* K_{OA}: i primi due coefficienti di saturazione vengono utilizzati nelle funzioni di switch per bloccare la crescita aerobica della biomassa eterotrofa e dare inizio alla crescita anossica; il terzo coefficiente viene invece usato nelle funzioni di switch per fermare la nitrificazione quando l'OD diventa troppo basso. Di conseguenza i valori fissati non sono critici finchè essi hanno un appropriato ordine di grandezza e sono piccoli in confronto alle concentrazioni con cui si opera. Quindi non è necessario valutare questi parametri ma è sufficiente utilizzare i valori di letteratura.

μ_{Amax}: si determina mediante un test dinamico all'interno di un reattore in cui inizialmente si diminuisce lo spurgo del fango per aumentare SRT in modo tale da raggiungere un alto grado di nitrificazione. Si misura nel tempo la concentrazione di nitrati proporzionale alla crescita della biomassa autotrofa.

K_{NH}: può essere determinato ponendo dei campioni di fango attivo in un reattore ad alimentazione discontinua in cui immettiamo azoto ammoniacale in condizioni di massimo potenziale nitrificante della biomassa, mantenendo condizioni stazionarie nel reattore (concentrazione cost. di ammoniaca) è

possibile ricavare informazioni della relazione tra la velocità di nitrificazione e la concentrazione di ammoniaca.
b_H : si determina alimentando un reattore batch con del fango e misurando l'OUR (Oxygen Uptake Rate, prova respirometrica) su un periodo di circa 7 giorni.
η_g *e* η_h: il primo parametro è un fattore di correzione che tiene conto che solo una porzione della biomassa può denitrificare o che la velocità massima di rimozione di S_S per unità di biomassa è più bassa sotto condizioni anossiche rispetto a quelle aerobiche; il secondo tiene conto che l'idrolisi di X_S in condizioni anossiche avviene più lentamente rispetto a quelle aerobiche. Si possono determinare effettuando una prova in due reattori batch equivalenti ad eccezione dell'accettore di elettroni (ossigeno in quello aerobico, nitrati in quello anossico) e misurando la velocità di consumo dell'ossigeno OUR e dei nitrati NUR (prove respirometriche).
μ_{Hmax} *e* K_S: sono rispettivamente la velocità massima di crescita e il coefficiente di saturazione per la biomassa eterotrofa; si determinano tramite tecniche respirometriche.
k_h, K_X *e* k_a : il primo parametro è la velocità massima di idrolisi, il secondo è il coefficiente di saturazione per il processo di idrolisi di X_S e il terzo è la velocità di ammonificazione. I primi due si determinano alimentando un reattore in batch con della biomassa attiva, saturando il sistema con X_S e misurando l'OUR (prova respirometrica) su un periodo di 24 ore. Il terzo parametro si misura inibendo la nitrificazione e misurando il rilascio di ammoniaca dall'azoto organico solubile.

Parametri stechiometrici:
Y_H: è valutato osservando la massa di cellule formate durante la rimozione del substrato solubile.
Y_A: poiché si riferisce ad una coltura omogenea e specifica e a causa della natura limitata dei batteri autotrofi nei fanghi attivi, il coefficiente di crescita cellulare Y_A non varia molto tra un sistema e l'altro. Un valore appropriato sembra essere 0,24 mg CODcell/mgN-NO_3 ossidato, derivante dall'osservazione sperimentale che 4,33 g di ossigeno sono utilizzati per ogni grammo di nitrato formato.
i_{XB}: la quantità di azoto contenuta nella biomassa (gN/gCODcell), considerando che la massa cellulare è rappresentata dalla seguente formula: $C_5H_7O_2N$, dipende dalla biologia della cellula e non varia con le condizioni ambientali o le configurazioni dell'impianto e vale 0,086 gN/gCOD.
i_{XP}: la quantità di azoto contenuta nei prodotti particolati inerti, per le stesse ragioni di i_{XB}, può essere approssimata dai valori di letteratura a 0,06 gN/gCOD.

f_P: frazione di biomassa trasformata in prodotti particolati inerti, il suo valore, essendo una caratteristica della biomassa non varia molto tra un refluo e un altro. Per tale modello, in cui la morte ha come risultato il riciclo del substrato f_P =0,08 g COD/g COD.

3.2.4 Actived Sludge Model No. 2

Il modello ASM2 pubblicato dall'IAWPRC nel 1995 è un'estensione dell'ASM1. L'ASM2 include il processo di rimozione biologica del fosforo e mantiene la nomenclatura ed il formato matriciale utilizzati nell'ASM1. Viene, inoltre, introdotto un nuovo gruppo di microrganismi presente nel fango attivo, i cosi detti *PAOs* (phosphorus accumulating organisms). Con tale dicitura si indicano tutti i microrganismi in grado di immagazzinare all'interno delle cellule sia il PHA (poli-idrossi-alcanoti) che i polifosfati, rispettivamente in condizioni anaerobiche ed aerobiche. Il nuovo modello introduce anche due nuovi processi chimici usati per modellare la precipitazione del fosforo e introduce la componente parametro TSS (Total Suspended Solids) tra le variabili. La necessità di inserire il TSS è legata all'impossibilità di utilizzare il COD per esprimere la concentrazione dei solidi (polifosfati) conseguenti alla precipitazione del fosforo.
L'ASM2 non fa distinzione nella composizione (strutturale) delle singole cellule ma considera solo le proprietà medie della biomassa. Perché ogni singola cellula ha una storia differente, e la sua composizione può generalmente deviare da quella della popolazione media. Tale assunzione è di fondamentale importanza in quanto le espressioni cinetiche usate nell'ASM2 sono non lineari e perciò il comportamento medio del sistema non può che essere predetto dalle proprietà medie.

Definizione delle componenti dell'ASM2

Componenti solubili
S_A $[M_{COD}L^{-3}]$: *prodotto di fermentazione, considerato come acetato*. Visto che la fermentazione è inclusa nei processi biologici, il prodotto della fermentazione deve essere modellato separatamente dagli altri materiali organici solubili che sono prodotti finali di fermentazione. Per tutti i calcoli stechiometrici, si assume che S_A è uguale all'acetato anche se nella realtà si ha una vasta gamma di altri prodotti di fermentazione.

S_{ALK} $[M_{HCO3}L^{-3}]$: *alcalinità del refluo.* L'alcalinità viene usata come misura della conservazione delle cariche elettriche nel reattore biologico. Essa consente di individuare preventivamente l'eventuale raggiungimento di valori

bassi valori di pH che potrebbero inibire alcuni processi biologici. In tutti i calcoli stechiometrici si pone pari esclusivamente al bicarbonato, $HCO3^-$.

S_F [$M_{COD}L^{-3}$]: substrato organico fermentabile rapidamente biodegradabile. Questa frazione di COD solubile è direttamente disponibile per la biodegradazione eseguita dagli organismi eterotrofi. Si assume che S_F può servire come substrato per la fermentazione, dunque esso non comprende il prodotto della fermentazione S_A.

S_I [$M_{COD}L^{-3}$]: materiale organico inerte solubile. La caratteristica principale di questo componente è che non può essere degradato all'interno dell'impianto, infatti si ritrova nell'effluente.

S_{N2} [M_NL^{-3}]: azoto molecolare. Si considera l'unico prodotto della denitrificazione.

S_{NH4} [M_NL^{-3}]: azoto ammoniacale solubile. Per il bilancio delle cariche elettriche si assume che tale componente si trova esclusivamente sotto forma di $NH4^+$, mentre in realtà è costituito da NH_3+NH_4^+-N.

S_{NO3} [M_NL^{-3}]: nitrati più nitriti. Si assume che S_{NO3} include anche i nitriti in quanto questi ultimi non vengono considerati come un componenti del modello.

S_{O2} [$M_{O2}L^{-3}$]:ossigeno disciolto. L'ossigeno disciolto può essere soggetto come l'S_{N2} al passaggio in fase gassosa.

S_{PO4} [M_PL^{-3}]: fosforo solubile inorganico, principalmente ortofosfato. Nel bilancio delle cariche elettriche si assume che S_{PO4} è costituito, indipendentemente dal pH, per il 50% da $H_2PO_4^-$ e per la restante parte da HPO_4^{2-}.

S_S [M_PL^{-3}]:Substrato rapidamente biodegradabile. Questo componente è stato introdotto nell'ASM1, qui viene considerato pari a S_F+S_A.

<u>Componenti particellate</u>
X_{AUT} [$M_{COD}L^{-3}$]: organismi autotrofi nitrificanti. Gli organismi autotrofi sono i responsabili della nitrificazione, sono aerobi obbligati e chemio-autotrofi.

X_H [$M_{COD}L^{-3}$]: organismi eterotrofi. Questi organismi possono crescere in condizioni aerobiche ed anossiche (denitrificazione) ed essere attivi in condizioni anaerobiche (fermentazione). Sono responsabili dell'idrolisi del

substrato particolato X_S e possono usare come substrato sia S_A che S_F a seconda però delle condizioni ambientali.

X_I [$M_{COD}L^{-3}$]: materiale organico particolato inerte. Questo materiale non viene degradato all'interno del sistema di trattamento ma piuttosto floccula e viene eliminato con il fango attivo. E'in parte naturalmente presente nel refluo grezzo ed in parte viene prodotto durante il metabolismo batterico.

X_{PAO} [$M_{COD}L^{-3}$]: organismi fosforo accumulanti (PAO). Rappresentano tutti i tipi di organismi in grado di accumulare polifosfati. La concentrazione X_{PAO} non include i prodotti di immagazzinamento cellulare (interni) X_P e X_{PHA} ma solo la reale biomassa.

X_{PHA} [$M_{COD}L^{-3}$]: questo è un prodotto di immagazzinamento cellulare degli organismi PAO. Comprende i polidrossialcanoti (PHA), il glicogeno ecc. Nei calcoli stechiometrici si assume che PHA ha la composizione chimica del poli-idrossi-butirrato $(C_4H_6O_2)_n$.

X_{PP} [M_PL^{-3}]: polifosfati. I polifosfati sono prodotti inorganici di immagazzinamento cellulare dei PAO. Fanno parete del fosforo particolato e possono essere analiticamente calcolati come frazione del fosforo totale.

X_s [$M_{COD}L^{-3}$]: substrato lentamente biodegradabile.

X_{TSS} [$M_{TSS}L^{-3}$]: solidi sospesi totali, TSS. La determinazione di tale componente è importante perché la rimozione biologica del fosforo introduce le frazioni minerali nel fango.

X_{MeOH} [$M_{TSS}L^{-3}$]: idrossido di metallo. Si tiene conto di questo componente nel caso in cui è prevista la precipitazione chimica del fosforo. In genere, per tutti i calcoli stechiometrici, si assume che questo componente è composto da $Fe(OH)_3$.

X_{MeP} [$M_{TSS}L^{-3}$]:fosfato di metallo. Questo componente è il risultato dell'adesione del fosforo all'idrossido di metallo. Nei calcoli stechiometrici si assume pari a $FePO_4$.

I processi

Processi di idrolisi

I substrati organici ad elevato peso molecolare, colloidali o particolati, non possono essere direttamente utilizzati dai microrganismi. Questi substrati

vengono resi utilizzabili grazie ad una serie di reazioni enzimatiche che vengono sintetizzate con il termine di "idrolisi".
Esistono evidenze sperimentali che dimostrano che il processo di idrolisi dipende dal tipo di accettore di elettroni disponibile, perciò nell'ASM2 si distinguono tre processi di idrolisi:

1. *Idrolisi aerobica* del substrato lentamente biodegradabile, in condizioni aerobiche (S_{O2}>0).
2. *Idrolisi anossica* del substrato lentamente biodegradabile, in condizioni anossiche (S_{O2}~0, S_{NO3}>0). Questo processo è comunemente più lento dell'idrolisi aerobica.
3. *Idrolisi anaerobica* del substrato lentamente biodegradabile, in condizioni anaerobiche (S_{O2}~0, S_{NO3}~0). Questo processo non è ancora ben noto, è probabilmente più lento dell'idrolisi aerobica.

Nell'ASM2, contrariamente all'ASM1, non si considera l'idrolisi dell'azoto organico particolato biodegradabile come un processo assestante. Tale processo infatti risulta necessario se il contenuto di azoto nell'X_S è variabile. Al fine di snellire il modello, nell'ASM2 si assume invece che X_S contiene una frazione costante sia di azoto (i_{NXS}) che di fosforo (i_{PXS}).
Nell'ASM1 è incluso il processo di ammonificazione, necessario per descrivere il rilascio di ammoniaca, S_{NH4}, da parte dell'azoto organico solubile biodegradabile. Nell'ASM2 invece, assumendo che il substrato fermentabile, S_F, contiene una frazione di azoto e fosforo costante e pari rispettivamente,a i_{NSF} e i_{PSF}, è possibile ignorare tale processo.

Processi degli organismi eterotrofi facoltativi
Gli organismi eterotrofi, X_H, sono responsabili dell'idrolisi del substrato lentamente biodegradabile X_S, della degradazione aerobica del substrato organico fermentabile S_F e del prodotto della fermentazione S_A, della ossidazione anossica di S_F ed S_A,, della riduzione dei nitrati S_{NO3} (denitrificazione) e della fermentazione anaerobica di S_F a S_A. Inoltre questi organismi sono soggetti al fenomeno di lisi e di decadimento.

Crescita aerobica degli organismi eterotrofi sul substrato fermentabile S_F e sul prodotto di fermentazione S_A. Questi processi vengono modellati come due processi paralleli che consumano i due substrati organici degradabili S_F e S_A.
Per entrambi i processi si assumono gli stessi valori della velocità di crescita μ_m e del coefficiente di produzione Y_H. Le equazioni di velocità vengono formulate in modo tale che la massima velocità specifica di crescita degli organismi eterotrofi non risulti mai superiore a μ_m anche se entrambi i substrati, S_F e S_A, sono presenti in elevate concentrazioni. Questi processi richiedono

ossigeno, S_{O2}, nutrienti, S_{NH4} e S_{PO4}, e possibilmente alcalinità, S_{ALK}, e producono solidi sospesi, X_{TSS}.

Crescita anossica degli organismi eterotrofi sul substrato fermentabile, S_F, e sul prodotto di fermentazione, S_A; denitrificazione. Questi due processi sono simili ai processi di crescita aerobica ma richiedono i nitrati, S_{NO3}, come accettore di elettroni invece dell'ossigeno. La stechiometria per i nitrati viene calcolata basandosi sull'assunzione che tutti i nitrati, S_{NO3}, vengono convertiti in azoto molecolare, S_{N2}. Il processo di denitrificazione viene inibito dall'ossigeno disciolto, S_{O2}. La velocità massima di crescita μ_m, infatti, diminuisce, in condizioni aerobiche, proporzionalmente al valore di S_{O2} secondo un fattore di proporzionalità η_{NO3}. Ciò è dovuto al fatto che non tutti gli organismi eterotrofi, X_H, sono in grado di denitrificare o che la denitrificazione può procedere solamente a basse velocità.

Fermentazione. In condizioni anaerobiche (S_{O2}~0, S_{NO3}~0) gli organismi eterotrofi sono in grado di operare la fermentazione e il substrato velocemente biodegradabile S_F viene convertito nel prodotto della fermentazione S_A. Anche se questo processo può comportare la crescita degli organismi eterotrofi, qui viene introdotto come un semplice processo di trasformazione. Un processo di crescita richiederebbe una cinetica molto più complessa, più parametri cinetici e stechiometrici (difficili da ottenere) e possibilmente l'utilizzo, nei processi da 1 a 7, di coefficienti di produzione Y_H diversi per S_F e S_A. La fermentazione rilascia dei prodotti carichi negativamente, S_A, e perciò necessità di alcalinità, S_{ALK}.

Lisi degli organismi eterotrofi. Questo processo rappresenta la somma di tutti i processi di decadimento degli organismi eterotrofi. Viene modellato in modo analogo all'ASM1; la sua velocità è indipendente dalle condizioni ambientali.

Processi degli organismi fosforo accumulanti

Alcuni organismi, X_{PAO}, sono noti per la loro capacità di accumulare il fosforo sotto forma di polifosfati X_{PP}. Nell'ASM2 si assume che gli organismi fosforo accumulanti , X_{PAO}, non sono in grado di denitrificare e che possono crescere esclusivamente grazie all'utilizzo del materiale organico immagazzinato all'interno della cellula, X_{PHA}. Tali assunzioni sono delle restrizioni dell'ASM2.

Accumulo di X_{PHA}. Gli organismi fosforo accumulanti sono in grado di rilasciare, nel mezzo liquido, fosfati, S_{PO4}, a partire dai polifosfati, X_{PP}; e utilizzano l'energia proveniente dall'idrolisi di X_{PP} per accumulare all'interno della cellula i prodotti della fermentazione, S_A, sotto forma di materiale

organico cellulare, X_{PHA}. Tale processo viene osservato fondamentalmente in condizioni anaerobiche. Però visto che avviene anche in condizioni aerobiche ed anossiche, l'espressione della cinetica del processo non contiene i termini di inibizione per S_{O2} e S_{NO3}. Esistono numerose evidenze sperimentali di tale processo, alle quali si è pervenuti semplicemente analizzando il rilascio di fosforo piuttosto che l'accumulo di materia organica. E' comunque dimostrato che la velocità di accumulo è relativamente costante mentre il rilascio di fosforo varia.

Accumulo di polifosfati. Per l'accumulo di ortofosfati, S_{PO4}, sotto forma di polifosfati cellulari, X_{PP}, i PAO necessitano di un certo apporto di energia che proviene dalla respirazione di X_{PHA}. L'accumulo di X_{PP} cessa quando il contenuto di fosforo dei PAO diventa molto alto. Tale osservazione è rappresentata dal termine di inibizione dell'accumulo di X_{PP} che diventa attivo quando il rapporto X_{PP}/X_{PAO} si avvicina al massimo valore ammissibile di K_{MAX}.

Crescita degli organismi fosforo accumulanti. Questi organismi crescono esclusivamente a spese di X_{PHA}. Durante il rilascio continuo di fosforo per via del fenomeno di lisi di X_{PP} gli organismi PAO consumano ortofosfati, S_{PO4}, come nutrienti per la produzione di biomassa. La crescita dei PAO viene modellata come un processo aerobico obbligato.

Lisi dei PAO e dei loro prodotti di accumulo. L'ASM2 include tre processi di lisi che sono tutti del primo ordine rispetto al componente che viene perso. Se le velocità dei tre processi sono uguali, la concentrazione degli organismi non cambia a causa del decadimento. Esistono evidenze sperimentali che dimostrano che X_{PP} decade più velocemente di X_{PAO} e X_{PHA}.

I processi appena descritti sono schematizzati in Figura 3.6 dove viene sintetizzata la rimozione biologica del fosforo modellata secondo l'ASM2.

Processi di nitrificazione

Crescita degli organismi nitrificanti. Gli organismi nitrificanti sono aerobi obbligati, consumano ammoniaca come substrato e producono nitrati. La nitrificazione riduce l'alcalinità. L'unica novità apportata dall'ASM2 (rispetto all'ASM1) nella modellazione di questo processo è quella di prevedere anche la presenza del fosforo nella biomassa.

Lisi degli organismi nitrificanti. Il processo di lisi è modellato in analogamente all'ASM1 e al processo di lisi degli organismi eterotrofi.

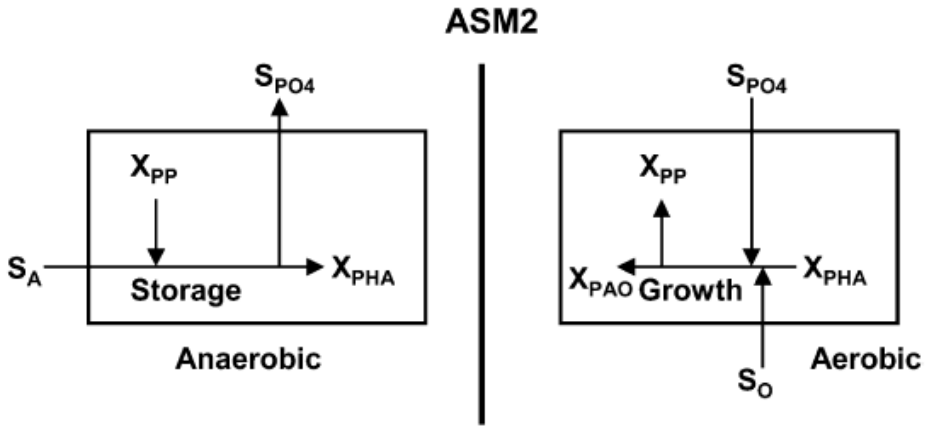


Figura 3.6 Flussi di substrsto per l'accumulo e la crescita dei PAO nell'ASM2 (Henze et al., 1995)

Precipitazione chimica del fosforo

Negli impianti di rimozione dei nutrienti, se si raggiungono elevate concentrazioni di ortofosfati solubili, S_{PO4}, è possibile che si verifichi, grazie alla naturale presenza nei reflui di metalli bivalenti, la precipitazione chimica del fosforo sotto forma per esempio di fosfato di calcio.

Tale precipitazione può venire accelerata aggiungendo al refluo sali di ferro o di alluminio. I due processi di precipitazione e ridissoluzione e le due componenti, X_{MeOH} e X_{MeP}, inclusi nell'ASM2 consentono la modellazione della precipitazione chimica del fosforo.

Caratteristiche tipiche dei reflui, costanti cinetiche e stechiometriche per l'ASM2

E' compito di chi utilizza l'ASM2 determinare le concentrazioni delle componenti significative del refluo, i valori dei parametri cinetici e stechiometrici da applicare al caso specifico.

La qualità della caratterizzazione del refluo e della determinazione di tali parametri influenza significativamente l'affidabilità delle predizioni fornite dal modello.

Composizione tipica dei reflui

L'input del modello è rappresentato dall'influente che giunge alla fase biologica dell'impianto di trattamento. Il pretrattamento non viene incluso nel modello, ma influenza significativamente la distribuzione delle componenti, come mostrato in Tabella 3.2.

Le frazioni di biomassa X_{PAO}, X_{PHA} e X_{AUT} sono piccole nella maggior parte dei casi. In casi particolari (per esempio dopo il pretrattamento in un filtro) però

X_{AUT} può raggiungere valori elevati. Quest'ultima condizione spiega il verificarsi della nitrificazione negli impianti a fanghi attivi aventi un valore molto basso di SRT. Nella Tabella 3.3 vengono elencate tutte le componenti del modello e le concentrazioni tipiche per un refluo grezzo avente un COD totale pari a 260 gCOD/m^3, un contenuto di azoto totale di 25 gN/m^3 e una concentrazione di solidi sospesi totali approssimativamente pari a 140 gTSS/m^3.

Tabella 3.2 Esempio della composizione di un refluo urbano grezzo e dopo sedimantazione primaria, componenti del modello e componenti analitici, (tradotto da Gujer et al., 1995).

Simbolo	**Componente**	**Grezzo**	**Sedimentato (primaria)**	**Unità di misura**
Materia organica sospesa:				
S_F	Substrato velocemente biodegradabile fermentabile	30	30	gCOD/m^3
S_A	Acidi volatili/prodotti di fermentazione	20	20	gCOD/m^3
S_I	Inerte, non biodegradabile	30	30	gCOD/m^3
X_I	Inerte, non biodegradabile	50	25	gCOD/m^3
X_S	Substrato lentamente biodegradabile	190	95	gCOD/m^3
X_H	Biomassa eterotrofa	60	30	gCOD/m^3
C_{COD}	COD totale	440	260	gCOD/m^3
S_{COD}	COD solubile analitico	110	110	gCOD/m^3
S_{COD}	COD solubile del modello	80	80	gCOD/m^3
X_{TSS}	SST analitico	400	160	gSST/m^3
X_{TSS}	SST del modello	420	180	gSST/m^3
Biomassa meno significativa:				
X_{PAO}	PAO	0-1	0-1	gCOD/m^3
X_{PHA}	Poli-idrossi-alcanoti accumulato	0-1	0-1	gCOD/m^3
X_{AUT}	Biomassa autotrofa nitrificante	0-1	0-1	gCOD/m^3
Nutrienti:				
S_{NH4}	Azoto ammoniacale	16	16	gN/m^3
C_{TKN}	Azoto totale Kjdahl	14	9	gN/m^3
C_{TN}	Azoto totale	30	25	gN/m^3
S_{PO4}	Fosforo inorganico	3.6	3.6	gP/m^3
C_{TP}	Fosforo totale	7.6	6	gP/m^3

Nella Tabella 3.4 vengono indicati i valori tipici delle costanti stechiometriche e dei fattori di conversione utilizzati nell'applicazione dell'equazione di continuità. Questi fattori di conversione rappresentano il contenuto di azoto, fosforo e TSS delle diverse componenti.
La Tabella 3.5 riassume le definizioni e i valori tipici di tutti i parametri cinetici dell'ASM2. Quelli che si riferiscono alla rimozione biologica del fosforo sono stati stimati sulla base dei risultati di esperienze di laboratorio e di verifiche su impianti reali. Gli altri parametri sono gli stessi di quelli usati nell'ASM1.

Tabella 3.3 Breve definizione delle componenti e composizione tipica di un refluo grezzo. [a)] Questo valore è più grande del TSS che può essere misurato analiticamente, perché comprende la frazione di X_S che nell'analisi del TSS dovrebbe attraversare il filtro. X_{TSS} inoltre include parte del materiale minerale inerte che è contenuto nell'influente ma non viene tenuto in conto negli altri componenti. In questo caso la concentrazione X_{TSS} nell'influente può risultare maggiore di quella predetta mediante l'uso dell'equazione di continuità. Il valore di TSS misurato analiticamente (0.45μm) è di circa 120 gTSS m^{-3}, (Gujer et al., 1995)

CODtot=260 gCOD m^{-3}, TKN=25 gN m^{-3}, TP= 6 gP m^{-3}			
Dissolved components:			
S_{O2}	Dissolved oxygen	0	gO_2/m^3
S_F	Readly biodegradabile substrate	30	$gCOD/m^3$
S_A	Fermentation products (acetate)	20	$gCOD/m^3$
S_{NH4}	Ammonium	16	gN/m^3
S_{NO3}	Nitrate (plus nitite)	0	gN/m^3
S_{PO4}	Phosphate	3.6	gP/m^3
S_I	Inert, non-biodegradale organics	30	$gCOD/m^3$
S_{ALK}	Bicarbonate alkalinity	5	$molHCO_3^-/m^3$
S_{N2}	Dinitrogen (N2), o.78 atm at 20 °C	15	gN/m^3
Particulate components:			
X_I	Inert, non biodegradabile organics	25	$gCOD/m^3$
X_S	Slowly biodegradabile substrate	125	$gCOD/m^3$
X_H	Heterotrophic biomass	30	$gCOD/m^3$
X_{PAO}	PAO	0	$gCOD/m^3$
X_{PP}	Stored poly-phosphate of PAO	0	gP/m^3
X_{PHA}	Organic strorage products of PAO	0	$gCOD/m^3$
X_{AUT}	Autotrophic, nitifying biomass	0	$gCOD/m^3$
X_{MeOH}	Ferric-hydroxide ($Fe(OH)_3$)	0	$gFe(OH)_3/m^3$
X_{FeP}	Ferric-phosphate ($FePO_4$)	0	$gFePO_4m^3$
X_{TSS}	Particulate material as a model component[a)]	180[a)]	$gTSS/m^3$

Frazioni organiche

Esiste uno stretto legame tra caratterizzazione del refluo, modello e costanti usate. I metodi per la caratterizzazione delle frazioni organiche usati nell'ASM1 e ASM2 non sono standardizzati, in quanto uno specifico metodo può risultare più efficiente in un determinato contesto e meno in un altro.

Il contenuto totale di materia organica viene misurato come COD, C_{TCOD}. Il COD totale può essere frazionato a seconda della complessità e dell'utilizzo che si vuole fare del modello.

Il COD totale nel modello include le seguenti componenti:

Tabella 3.4 Definizione e valori tipici dei coefficienti stechiometrici dell'ASM2 (tradotto da Henze et al., 1995)

Fattori di conversione tipici per le equazioni di continuità			
Azoto:			
Materiale solubile:			
i_{NSI}	N contenuto nel COD solubile inerte	0.01	gN/gCOD
i_{NSF}	N contenuto nel substrato solubile	0.03	gN/gCOD
Materiale particolato:			
i_{NXI}	N contenuto nel COD particolato inerte	0.03	gN/gCOD
i_{NXS}	N contenuto nel substrato particolato	0.04	gN/gCOD
i_{NBM}	N contenuto nella biomassa X_H, X_{PAO}, X_{AUT}	0.07	gN/gCOD
Fosforo:			
Materiale solubile:			
i_{PSI}	P contenuto nel COD solubile inerte	0.00	gP/gCOD
i_{PSF}	P contenuto nel substrato solubile	0.01	gP/gCOD
Materiale particolato:			
i_{PXI}	P contenuto nel COD particolato inerte	0.01	gP/gCOD
i_{PXS}	P contenuto nel substrato particolato	0.01	gP/gCOD
i_{PBM}	P contenuto nella biomassa X_H, X_{PAO}, X_{AUT}	0.02	gP/gCOD
Solidi sospesi totali:			
i_{TSSXI}	Rapporto SST/X_I	0.75	gSST/gCOD
i_{TSSXS}	Rapporto SST/X_S	0.75	gSST/gCOD
i_{TSSBM}	Rapporto SST/Biomassa	0.9	gSST/gCOD
Costanti stechiometriche tipiche			
Idrolisi:			
f_{SI}	Frazione di COD inerte nel substrato particolato	0.00	gCOD/gCOD
Organismi eterotrofi: X_H			
Y_H	Coefficiente di crescita	0.63	gCOD/gCOD
f_{XI}	Frazione di COD inerte generata durante il processo di lisi della biomassa	0.10	gCOD/gCOD
PAO			
Y_{PAO}	Coefficiente di crescita	0.63	gCOD/gCOD
Y_{PO4}	Richiesta di PP per l'accumulo di PHA	0.40	gP/gCOD
Y_{PHA}	PHA richiesto per l'accumulo di PP	0.20	gCOD/gCOD
f_{XI}	Frazione di COD inerte generato durante il processo di lisi della biomassa	0.10	gCOD/gCOD
Organismi nitrificanti: X_{AUT}			
Y_{AUT}	Coefficiente di crescita	0.24	gCOD/gN
f_{XI}	Frazione di COD generato durante il processo di lisi della biomassa	0.10	gCOD/gCOD

$$C_{TCOD} = S_A + S_F + S_I + X_I + X_S + X_H + X_{PAO} + X_{PHA} + X_{AUT} \quad (3.7)$$

Nella maggior parte dei casi però i valori di X_{PAO}, X_{PHA} e X_{AUT} nell'influente sono talmente bassi da poter esprimere il COD totale come segue:

$$C_{TCOD} = S_A + S_F + S_I + X_I + X_S + X_H \quad (3.8)$$

Inoltre, nei casi in cui la biomassa eterotrofa è trascurabile o viene inglobata nell'X_S, il COD totale risulterà pari a:

$$C_{TCOD} = S_A + S_F + S_I + X_I + X_S \tag{3.9}$$

l'inglobamento di X_H in X_S non modifica significativamente il modello ma influisce sulla scelta del valore di Y_H (deve essere scelto un valore più piccolo del coefficiente di crescita).

Frazioni dell'azoto

In genere la caratterizzazione dell'azoto non è dettagliata come quella della materia organica in quanto la maggior parte di azoto nei reflui è presente sotto forma di ammoniaca che non è legata alle componenti organiche.
Per la restante parte di azoto, legata alle componenti organiche, è sufficiente usare delle frazioni fissate per le diverse componenti di COD.
Molte frazioni di azoto possono essere semplicemente determinate attraverso analisi chimiche standard.
La concentrazione di azoto totale nei reflui, C_{TN}, può essere valutata come segue:

$$C_{TN} = C_{TKN} + S_{NO3} = X_{TKN} + S_{TKN} + S_{NO3} \tag{3.10}$$

dove C_{TKN} è l'azoto totale Kjeldahl, X_{TKN} è l'azoto particolato Kjeldahl ed è pari a $X_I \cdot i_{NXI} + X_S \cdot i_{NXS} + (X_H + X_{PAO} + X_A) \cdot i_{NBM}$ ed S_{TKN} è l'azoto solubile Kjeldahl pari a $S_{NH4} + S_F \cdot i_{NSF} + S_I \cdot i_{NSI}$.
La determinazione della frazione di azoto solubile inerte, $S_{I*}i_{NSI}$, è fondamentale per la verifica del rispetto dei limiti imposti allo scarico. Normalmente la frazione i_{NSI} è piccola e le concentrazioni, $S_{I*}i_{NSI}$, trovate in un refluo urbano grezzo sono dell'ordine di 0.5-1 gN/m^3. Valori più alti sono dovuti ad eventuali scarichi industriali.

Frazioni del fosforo

Per la determinazione delle concentrazioni delle diverse forme di fosforo presenti nei reflui è sufficiente, nella maggior parte dei casi, associare alle varie componenti di COD una fissata frazione di fosforo.

La concentrazione totale di fosforo è espressa come segue:

$$C_{TP} = X_{TP} + S_{TP} \tag{3.11}$$

dove X_{TP} è il fosforo particolato e comprende sia il fosforo organico che quello inorganico (espresso come fosfato ferrino X_{MeP}) mentre S_{TP} è quello solubile.

Tabella 3.5 Definizione e valori tipici dei coefficienti stechiometrici dell'ASM2 (Henze et al., 1995)

Temperature		20°C	10°C	Units
Hydrolysis:				
K_H	= Hydrolysis rate constant	3.00	2.00	d^{-1}
η_{NO3}	= Anoxic hydrolysis reduction rate	0.6	0.6	-
η_{FE}	= Anaerobic hydrolysis reduction factor	0.1	0.1	-
K_{O2}	= Saturation/inhibition coefficient for O_2	0.2	0.2	gO_2m^{-3}
K_{NO3}	= Saturation/inhibition coefficient for nitrate	0.5	0.5	gNm^{-3}
K_X	= Saturation coefficient for X_{COD}	0.1	0.3	$gCOD(gCOD)^{-1}$
Heterotrophic organisms:				
μ_H	= Maximum growth rate on subsrtate	6	3	d^{-1}
q_{fe}	= Maximum rate for fermentation	3	1.5	$gCOD(gCOD)^{-1}$
η_{NO3}	= Reduction factor for denitrification	0.8	0.8	-
b_H	= Rate costant for lysis	0.4	0.2	d^{-1}
K_{O2}	= Saturation/inhibition coefficient for O_2	0.2	0.2	gO_2m^{-3}
K_F	= Saturation coefficient for growth on S_F	4	4	$gCODm^{-3}$
K_{fe}	= Saturation coeff. for fermentation on S_F	20	20	$gCODm^{-3}$
K_A	= Saturation coefficient for S_A (acetate)	4	4	$gCODm^{-3}$
K_{NO3}	= Saturation/inhibition coefficient for nitrate	0.5	0.5	gNm^{-3}
K_{NH4}	= Saturation coeff. for ammonium (nutrient)	0.05	0.05	gNm^{-3}
K_P	= Saturation coeff. for phosphorus (nutrient)	0.01	0.01	gPm^{-3}
K_{ALK}	= Saturation coefficient for alkalinity	0.1	0.1	$moleHCO_3^- m^{-3}$
Phosphorus accumulatine organisms:				
q_{PHA}	=Rate constant for storage of PHA	3	2	$gCOD(gPAO)^{-1} d^{-1}$
q_{PP}	=Rate constant for storage of PP	1.5	1	$gPP(gPAO)^{-1} d^{-1}$
μ_{PAO}	=Maximum growth rate	1	0.67	d^{-1}
b_{PAO}	=Rate constant for lysis of X_{PAO}	0.2	0.1	d^{-1}
b_{PP}	=Rate constant for lysis of X_{PP}	0.2	0.1	d^{-1}
b_{PHA}	=Rate constant for lysis of X_{PHA}	0.2	0.1	d^{-1}
K_{O2}	= Saturation coefficient for S_{O2}	0.2	0.2	gO_2m^{-3}
K_A	= Saturation coefficient for S_A (acetate)	4	4	$gCODm^{-3}$
K_{NH4}	= Saturation coeff. for ammonium	0.05	0.05	gNm^{-3}
K_{PS}	= Saturat. coeff. for phosphorus in PP storage	0.2	0.2	gPm^{-3}
K_P	= Saturation coeff. for phosphorus in growth	0.01	0.01	gPm^{-3}
K_{ALK}	= Saturation coefficient for alkalinity	0.1	0.10	$moleHCO_3^- m^{-3}$
K_{PP}	=Saturation coefficient for PP	0.01	0.01	$gPP(gPAO)^{-1}$
K_{MAX}	=Maximum ratio X_{PP}/X_{PAO}	0.34	0.34	$gPP(gPAO)^{-1}$
K_{IPP}	=Inhibition coefficient for X_{PP} storage	0.02	0.02	$gPP(gPAO)^{-1}$
K_{PHA}	=Saturation coefficient for PHA	0.01	0.01	$gPHA(gPAO)^{-1}$
Nitrifiers:				
μ_{AUT}	= Maximum growth rate	1	0.35	d^{-1}
b_{AUT}	=Decay rate	0.15	0.05	d^{-1}
K_{O2}	= Saturation coefficient for O2	0.5	0.5	gO_2m^{-3}
K_{NH4}	= Saturation coeff. for ammonium	1	1	gNm^{-3}
K_{ALK}	= Saturation coeff. for alkalinity	0.5	0.5	$moleHCO_3^- m^{-3}$
K_P	= Saturation coeff. for phosphorus	0.01	0.01	gPm^{-3}
Precipitation:				
K_{PRE}	=Rate constant for P precipitation	1	1	$m^3(gFe(OH)_3)^{-1}d^{-1}$
K_{RED}	=Rate constant for redissolution	0.6	0.6	d^{-1}
K_{ALK}	=Saturation coefficient for alkalinity	0.5	0.5	$moleHCO_3^- m^{-3}$

La componente particellata viene espressa come segue:

$$X_{TP} = 0.205 \cdot X_{MeP} + X_{PP} + X_S \cdot i_{PXS} + X_I \cdot i_{PX\,I} + \\ + (X_H + X_{PAO} + X_{AUT}) \cdot i_{PBM} \tag{3.12}$$

Nei reflui urbani però la concentrazione di polifosfati accumulati, X_{PP}, è prossima a zero così come lo è, in molti casi, anche quella del fosfato di metallo (X_{MeP}). Inoltre, anche il contributo al fosforo particolato fornito dagli autotrofi e dai fosfotrofi è trascurabile. Alla luce di quanto detto la componente particellata sarà semplicemente espressa come:

$$X_{TP} = X_S \cdot i_{PXS} + X_I \cdot i_{PX\,I} \tag{3.13}$$

La componente solubile è :

$$S_{TP} = S_{PO4} + S_F \cdot i_{PSF} + S_I \cdot i_{PSI} \tag{3.14}$$

dove, il primo fattore a secondo membro rappresenta la concentrazione di fosforo inorganico solubile, S_{PO4}, mentre gli altri fattori quella di fosforo organico solubile. La componente inorganica, S_{PO4}, dovrebbe comprendere sia gli ortofosfati che i polifosfati ma nell'ASM2 rappresenta solo gli ortofosfati. Nei reflui urbani, essendo la concentrazione di fosforo organico solubile molto piccola rispetto a quella inorganica viene trascurata. La concentrazione di fosforo totale solubile sarà quindi: $S_{TP} = S_{PO4}$.

3.2.5 Actived Sludge Model No. 2D

L'ASM2D, pubblicato dall'IAWQ nel 1999, è un'estensione dell'ASM2 finalizzata al miglioramento della modellazione dei processi di rimozione dei nutrienti. Tutte le osservazioni relative all'ASM2 sono ancora valide.
La differenza sostanziale tra i due modelli sta nell'assunzione, fatta nell'ASM2D, secondo la quale gli organismi PAO crescono non solo in condizioni aerobiche, come imposto nell'ASM2, ma anche in condizioni anossiche. Ciò implica che i PAO nell'ASM2D sono in grado di utilizzare i prodotti organici immagazzinati anche per la denitrificazione. Quindi, rispetto all'ASM2 vengono introdotti due nuovi processi riguardanti l'accumulo di X_{PP} e la crescita di X_{PAO} in condizioni anossiche.
Le componenti dell'ASM2D sono identiche a quelle dell'ASM2.

Di seguito vengono descritti solo i processi aggiuntivi rispetto all'ASM2:

Accumulo di polifosfati in condizioni anossiche. Per l'accumulo di ortofosfati (S_{PO4}) sotto forma di polifosfati cellulari (X_{PP}), in condizioni anossiche, i PAO necessitano di un certo apporto di energia che proviene, come per le condizioni aerobiche, dalla respirazione di X_{PHA}. L'accumulo di X_{PP} cessa quando il contenuto di fosforo dei PAO diventa molto alto. Tale osservazione è rappresentata dal termine di inibizione dell'accumulo di X_{PP} che diventa attivo quando il rapporto X_{PP}/X_{PAO} si avvicina al massimo valore ammissibile di K_{MAX}. In condizioni anossiche la velocità massima di accumulo dei polifosfati, q_{PP}, è minore del corrispondente valore aerobico in quanto viene moltiplicata per il fattore η_{NO3}. Questo perché non tutti i PAO sono in grado di denitrificare o dentrificano con velocità molto basse.

Crescita degli organismi fosforo accumulanti, in condizioni anossiche.
I PAO anche in condizioni anossiche crescono esclusivamente a spese di X_{PHA}. Durante il rilascio continuo di fosforo per via del fenomeno di lisi di X_{PP} gli organismi PAO consumano ortofosfati, S_{PO4}, come nutrienti per la produzione di biomassa. In condizioni anossiche, poiché non tutti i PAO sono in grado di denitrificare o denitrificano con velocità molto basse, la massima velocità di crescita dei PAO, μ_{PAO}, viene ridotta dal fattore η_{NO3}.

3.2.6 Actived Sludge Model No. 3

Il modello ASM3 (Gujer et al., 1999), proposto dal Task group nel 1999, viene sviluppato con l'obiettivo di correggere le numerose carenze dell'ASM1. Dalle molteplici applicazioni dell'ASM1, fatte durante i dodici anni intercorsi tra le pubblicazioni dei due modelli, infatti sono emersi non pochi difetti del modello, tra i quali:

- L'ASM1 non include le espressioni cinetiche relative al fattore limitante per la biomassa eterotrofa rappresentato dall'azoto e dal fosforo.
- Nell'ASM1 vengono considerate come componenti del modello sia l'azoto organico biodegradabile solubile che quello particolato. Essendo difficili da misurare, tali componenti rendono l'applicazione del modello alquanto complicata. Pertanto, in molti modelli basati sull'ASM1 la distinzione delle due forme dell'azoto (solubile e particolato) viene eliminata.
- La cinetica del processo di ammonificazione presente nell'ASM1 è molto difficile da quantificare. Pertanto in molte versioni dell'ASM1 questo processo viene tolto e si considera una composizione costante di tutte le componenti organiche (rapporto N/COD costante).

- L'ASM1 distingue il materiale organico particolato in base alla sua origine, influente o proveniente dal decadimento della biomassa. Nella realtà è impossibile fare la distinzione tra queste due frazioni.
- Il processo di idrolisi ha un ruolo fondamentale per la predizione del consumo di ossigeno e del processo di denitrificazione da addebitare all'attività degli organismi eterotrofi. Nello stesso tempo però la determinazione dei parametri cinetici di tale processo è molto difficile.
- In ambienti aerobici o anossici, con concentrazioni elevate di substrato organico rapidamente biodegradabile, si verifica l'accumulo di poli-idrossi-alcanoti ed a volte di lipidi o di glicogeno. Questo processo nell'ASM1 non viene incluso.
- L'ASM1 non consente di predire la concentrazione di solidi sospesi nella miscela.
- Dai test respirometrici, anche se condotti aggiungendo solo substrati solubili rapidamente biodegradabili (ad esempio acetato), si ottiene spesso un valore alto del coefficiente di produzione di biomassa. Ciò è dovuto al fatto che questi substrati nella realtà contengono pure una frazione lentamente biodegradabile.

La differenza principale tra i modelli ASM1 e ASM3 è che quest'ultimo riconosce l'importanza dell'accumulo dei polimeri nelle trasformazioni eterotrofe del fango attivo. Nel modello ASM3 si assume che tutto il substrato rapidamente biodegradabile, S_S, viene prima accumulato internamente alla cellula, sotto forma di X_{STO}, e poi usato per la crescita della biomassa, Figura 3.7. Ciò comporta che la modellazione della biomassa eterotrofa, cosi come avviene per i PAO, viene fatta considerando la struttura cellulare degli organismi.
Altra differenza tra i due modelli è che l'ASM3 è più semplice da calibrare dell'ASM1. Ciò è dovuto alla trasformazione del modello circolare *crescita-decadimento-crescita* (ASM1), noto come modello "death-regeneration", nel modello lineare *crescita-respirazione endogena* (ASM3) (Figura 3.7). Infatti, mentre nell'ASM1 tutte le variabili di stato sono direttamente influenzate dal cambiamento del valore di un parametro, nell'ASM3 l'influenza diretta è considerevolmente più bassa tanto da assicurare una migliore identificabilità dei parametri. L'ASM1 e l'ASM3 sono entrambi in grado di descrivere il funzionamento dinamico di un comune impianto di depurazione di reflui urbani anche se l'ASM3 fornisce risultati più verosimili in situazioni in cui l'accumulo di substrato rapidamente biodegradabile è significativo (reflui industriali) o per impianti con notevole presenza di zone non aerate (Koch et al., 2000).

La simbologia usata nella definizione delle componenti dell'ASM3 è identica a quella adottata nei modelli già presentati, che ricordiamo prevede l'impiego della lettera "S" per le componenti solubili e della "X" per quelle particellate.
All'interno dei sistemi a fanghi attivi le componenti particellate vengono associate al fango e separate dalla parte acquosa per sedimentazione, mentre quelle solubili vengono trasportate dall'acqua. Solamente le componenti solubili possono trasportare le cariche ioniche. Una differenza importante rispetto all'ASM1 e all'ASM2 è che nell'ASM3 le componenti solubili e particellate possono essere meglio differenziante mediante l'utilizzo dei filtri a membrana aventi porosità di 0.45 μm.

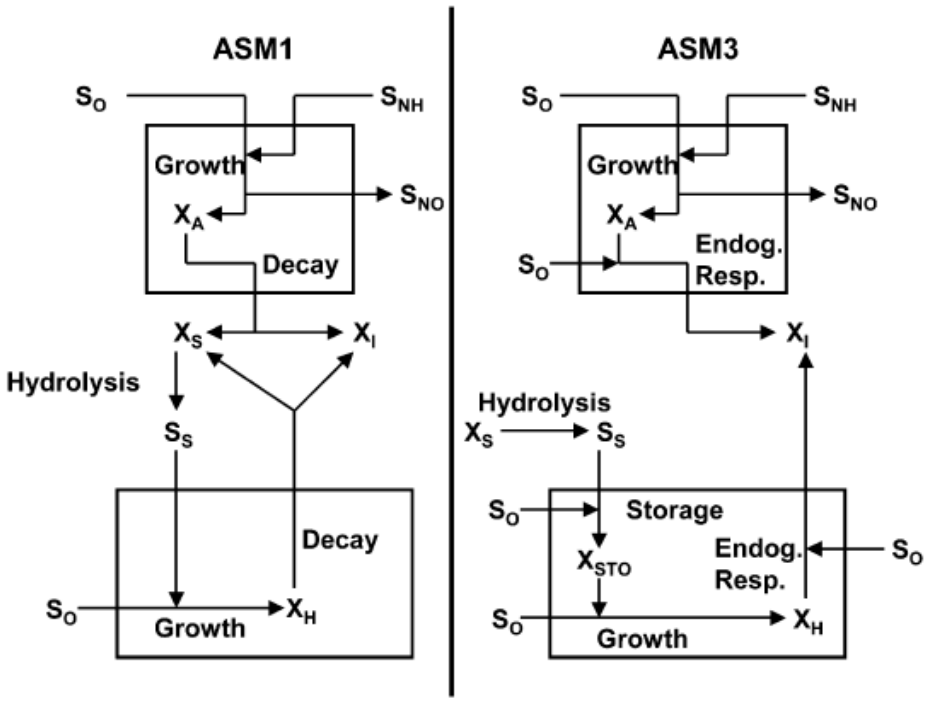


Figura 3.7 Flusso di substrato per la biomassa eterotrofa ed autotrofa nei modelli ASM1 e ASM3 (modificata da Gujer et al., 1999)

<u>Componenti solubili</u>
S_O *[gO_2/m^3]*: *ossigeno disciolto*. Può essere direttamente misurato ed è soggetto al passaggio alla fase gassosa.

S_I *[$gCOD/m^3$]*: *materiale organico inerte solubile*. La caratteristica principale di questo componente è che non può essere degradato all'interno dell'impianto.

Esso è in parte gia presente nel refluo grezzo ed in parte viene prodotto durante l'idrolisi del substrato particolato, X_S.

Ss [gCOD/m^3]: substrato organico solubile velocemente biodegradabile. Questa frazione di COD solubile viene utilizzata direttamente per la biodegradazione condotta dagli organismi eterotrofi. Nell'ASM3 si assume che questo substrato viene prima utilizzato dagli organismi eterotrofi e poi accumulato sotto forma di X_{STO}. La somma di S_S e S_I è approssimativamente pari al COD totale solubile determinato mediante filtrazione su membrana con porosità di 0.45 μm.

S_{NH} [gN/m^3]:azoto ammoniacale. Nei bilanci delle cariche elettriche coincide con l'NH_4^+.

S_{N2} [gN/m^3]:azoto gassoso. Questa componente è il prodotto finale della denitrificazione. Tale processo avviene in condizioni anossiche che possono instaurarsi anche in zone della vasca aerobica dove si ha carenza di ossigeno.

S_{NO} [gN/m^3]:nitrati più nitriti.

S_{ALK} [moli(HCO_3^-)/m^3]: alcalinità. L'alcalinità è impiegata per approssimare la continuità della carica elettrica nei processi biologici; fornisce utili indicazioni su eventuali variazioni del pH che potrebbero inibire alcuni processi biologici.

<u>Componenti particellate</u>
X_I [gCOD/m^3]: materiale organico particolato inerte. Non viene degradato, floccula nel fango, può essere contenuto nell'influente oppure essere prodotto in seguito al decadimento della biomassa.

X_S [gCOD/m^3]: substrati organici lentamente biodegradabile colloidali e particolati.

X_H [gCOD/m^3]: organismi eterotrofi. Possono crescere in condizioni aerobiche ed anossiche. Idrolizzano X_S e possono utilizzare tutti i substrati organici degradabili. Immagazzinano prodotti organici sotto forma di PHA o glicogeno. L'ASM3 non prevede alcuna loro attività anaerobica.

X_{STO} [gCOD/m^3]: prodotti immagazzinati internamente alle cellule degli organismi eterotrofi. Include poli-idrossi-acetato, lipidi e glicogeno. Dal punto

di vista stechiometrico si assume che X_{STO} abbia la composizione chimica del poli-idrossi-butirrato $(C_4H_6O_2)_n$.

X_A [gCOD/m^3]:organismi nitrificanti. Questi organismi, aerobici obbligati, sono responsabili del processo di nitrificazione in ambiente aerobico. Si assume che essi ossidino l'azoto ammoniacale S_{NH} direttamente a nitrato S_{NO}; il nitrito come composto intermedio della nitrificazione non è considerato nel modello ASM3.

X_{TS} [gTSS/m^3]:solidi sospesi totali.

Il modello ASM3 include solo i processi di trasformazione microbiologica. I processi di trasformazione chimica non vengono contemplati. L'ASM3 considera i seguenti processi:

Idrolisi: questo processo rende utilizzabili tutti i substrati lentamente biodegradabili contenuti nell'influente. Nell'ASM3 ha un'importanza dominante nel calcolo della velocità di consumo dell'ossigeno e di denitrificazione.

Accumulo aerobico del substrato velocemente biodegradabile: questo processo descrive l'accumulo del substrato velocemente biodegradabile, S_S, sotto forma di prodotto di accumulo cellulare, X_{STO}. Affinché si verifichi tale processo è necessaria una certa quantità di energia sotto forma di ATP (adenosin-trifosfato) che si ottiene dalla respirazione aerobica. Si assume che tutto il substrato prima diventa materiale accumulato e poi viene assimilato dalla biomassa.

Accumulo anossico del substrato rapidamente biodegradabile: questo processo è identico all'accumulo aerobico ma in questo l'energia richiesta viene fornita durante il fenomeno di denitrificazione.

Crescita aerobica degli organismi eterotrofi: si assume che il substrato necessario perché si verifichi questo processo proviene interamente dall'X_{STO} accumulato.

Crescita anossica degli organismi eterotrofi: questo processo è simile al quello di crescita aerobica ma in questo caso la respirazione è basata sulla denitrificazione. Sperimentalmente è stato dimostrato che la velocità di denitrificazione è minore di quella di respirazione aerobica.

Respirazione endogena aerobica: 5-Respirazione endogena aerobica. Questo processo comprende tutte le forme di consumo della biomassa eterotrofa in condizioni aerobiche: decadimento, respirazione endogena, lisi. Per descrivere i complessi fenomeni di decadimento che avvengono all'interno della biomassa si utilizza l'approccio *death-regeneration*. I processi di respirazione endogena portano alla formazione di particolato inerte e di substrato lentamente biodegradabile che viene utilizzato, dopo essere stato sottoposto ad idrolisi, per la sintesi aerobica di nuovo materiale cellulare. Il modello di questo processo si discosta significativamente da quello dell'ASM1 (lisi).

Respirazione endogena anossica: questo processo è simile a quello di respirazione endogena aerobica ma generalmente più lento.

Respirazione aerobica dei prodotti di accumulo. Questo processo è analogo al processo di decadimento cellulare della biomassa; i prodotti dello stoccaggio XSTO decadono insieme alla biomassa.

Respirazione anossica dei prodotti di accumulo. Tale processo è equivalente a quello in condizioni aerobiche, ma avviene in condizioni denitrificanti

L'ASM3 può essere esteso considerando pure il modulo relativo alla rimozione biologica del fosforo (Rieger et al, 2001).

Cinetica dell'ASM3

Le espressioni cinetiche dell'ASM3, per tutte le componenti solubili consumate, si basano sulle funzioni di switch.
La scelta di questa forma di espressioni cinetiche è dovuta non tanto al risultato di evidenze sperimentali quanto a convenienza di natura matematica.
I valori dei parametri cinetici K per temperature diverse di 10 e 20°C si ricavano mediante la seguente espressione:

$$K(T) = K(20°C) \cdot \exp(\vartheta_T \cdot (T - 20°C)) \tag{3.15}$$

dove :

$$\vartheta_T\,(°C^{-1}) = \frac{\ln(K(T_1)/K(T_2))}{T_1 - T_2} \tag{3.16}$$

3.2.7 Utilizzo dei modelli ASM in campo internazionale

I modelli ASM sono oggi ampiamente utilizzati per la progettazione, l'ottimizzazione la gestione ed il controllo di impianti di trattamento dei reflui.

Gujer (2010), discutendo la storia della modellazione dei sistemi ambientali, dice che ad oggi i modelli vanno sempre più diventando una tecnologia ingegneristica matura ma le loro valide applicazioni sono ancora poco mature. Le decisioni prese tanto in fase di progettazione quanto in quella di gestione di un impianto hanno un impatto finanziario ed ambientale notevole, pertanto è auspicabile che esse siano fondate su modelli di elevata qualità e precisione. Il miglioramento della qualità e dell'efficienza della pratica modellistica diviene dunque un aspetto cruciale per tutti gli utilizzatori dei modelli.

A tale proposito, l'International Water Association, ha istituito una Task Group "Good Modelling Practice-Guidelines for Use of Activated Sludge Models (GMP-TG)" avente il compito di stilare dei report tecnico-scientifici che definiscano delle procedure semplici ed efficaci per l'utilizzo dei modelli ASM con l'obiettivo ultimo di promuovere il corretto utilizzo dei modelli ASM e superare gli ostacoli che si incontrano nella loro applicazione.

Una delle azioni della Task Group ha riguardato l'elaborazione e l'invio, nel 2007, di questionari agli utilizzatori di modelli con l'obiettivo di: (i) definire il profilo degli utilizzatori dei modelli, (ii) identificare strumenti e procedure utilizzate (modelli, linee guida, protocolli etc.) e (iii) mettere in luce i principali ostacoli incontrati nella messa a punto e nell'utilizzo di modelli del tipo ASM. Il questionario era suddiviso in tre parti la prima avente l'obiettivo di delineare il profilo di colui che risponde (background culturale, tipo di azienda per la quale lavora etc.), la seconda rivolta esclusivamente agli utilizzatori dei modelli ASM in cui si vuole indagare sul tipo di modello biologico e piattaforma di calcolo usati e sulle motivazioni per cui si è scelto di utilizzare un modello ASM, mentre la terza parte è indirizzata ai non utilizzatori dei modelli ASM con l'obiettivo di conoscere essenzialmente quali siano le ragioni che spingono l'utilizzatore alla scelta di un modello non del tipo ASM. I risultati di tale studio (96 questionari compilati in tutto il mondo) sono presentati, seppure in modo qualitativo, da Hauduc et al., 2009. Dai risultati presentati da Hauduc et al., 2009 emerge, in primo luogo, che lo studio è rappresentativo solo per i paesi dell'Europa (65% delle risposte) e del nord America (20 % delle risposte). Viene inoltre evidenziato che 1/3 delle risposte provengono dalle università Europee e che i 2/3 delle risposte del nord America provengono da compagnie private, gli autori attribuiscono questa discrepanza al fatto che i modelli vengono principalmente utilizzati in Europa come oggetto di ricerca mentre nel nord America come strumenti di pratica ingegneristica. Il background ingegneristico della maggior parte di coloro che hanno risposto conferma l'ipotesi che la modellazione di impianti di trattamento dei reflui come strumento ingegneristico è in crescita. D'altro canto però la maggior parte di essi sono autodidatti rivelando una lacuna negli insegnamenti universitari ed una conseguente predilezione per i software preconfezionati da parte delle compagnie private.

Per quanto concerne l'uso pratico dei modelli ASM emerge che gli obiettivi principali per la messa a punto e l'utilizzo di un modello ASM sono differenti a seconda della organizzazione che ne fa uso. In linea generale si può dire che in Europa i modelli ASM vengono utilizzati per lo più per scopi gestionali o di strategia di controllo di un impianto, mentre nel nord America si predilige l'uso del modello come strumento progettuale, tale discrepanza è attribuita dagli autori al fatto che in Europa, ad esempio in Germania, vengono imposte delle linee guida nella progettazione di nuovi impianti che non prevedono l'utilizzo di modelli. Come mostrato in Figura 3.8 l'allocazione del tempo richiesto per le diverse fasi di messa a punto ed utilizzo dei modelli ASM differisce a seconda della tipologia di organizzazione che ne fa uso perché in funzione di essa varia fondamentalmente l'obiettivo nell'utilizzo del modello e quindi si focalizza l'attenzione in una piuttosto che in un'altra fase. Ad esempio, le università ed i centri di ricerca pubblici utilizzano i modelli per scopi di ricerca pertanto spendono più tempo nelle fasi di raccolta ed analisi dei dati ed in quella di calibrazione e validazione rispetto alle compagnie private che avendo per lo più l'obiettivo di progettazione o gestione di impianti focalizzano l'attenzione nella interpretazione dei risultati e nella stesura del report finale da presentare ai clienti.

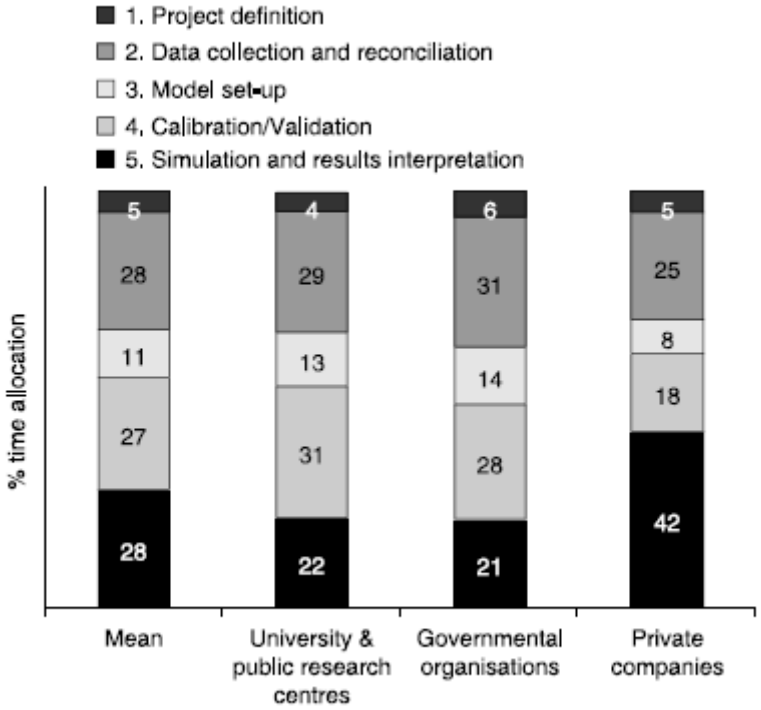


Figura 3.8 Allocazione dei tempi nelle fasi di messa a punto ed utilizzo di un modello ASM (Hauduc et al., 2009).

3.2.8 Ostacoli ed aspettative nell'utilizzo dei modelli ASM

I progetti di modellazione sono spesso limitati dai numerosi ostacoli che si incontrano nell'utilizzo dei modelli. Hauduc et al. 2009 presentano, come risultato delle risposte del questionario, i principali ostacoli incontrati nell'utilizzo dei modelli e le aspettative che gli utilizzatori dei modelli hanno da parte della Task group al fine di superare tali ostacoli e facilitare l'uso pratico dei modelli. Come mostrato in Figura 3.9 una grande percentuale di coloro che hanno risposto al questionario vedono nella struttura del modello uno dei punti salienti dell'applicazione dei modelli. In particolare gli ostacoli individuati, legati alla struttura del modello, sono la complessità dei modelli ed i problemi di affidabilità e di non adeguatezza del modello nel descrivere il funzionamento dell'impianto in analisi (ad esempio i modelli ASM non includono il fenomeno di precipitazione o altri processi specifici). Per superare tali ostacoli gli utilizzatori richiedono una più chiara definizione dei limiti dei modelli a mezzo di un confronto tra diversi modelli. Altri ostacoli messi in luce sono quelli legati alle difficoltà dovute all'applicabilità dei modelli (Figura 3.9) perché non necessari o non adatti all'obiettivo prefissatosi o perché non adattabili alle condizioni operative in studio. Viene conseguentemente richiesto lo sviluppo di nuovi modelli, un migliore trasferimento della conoscenza sui modelli ed un miglioramento dei software che guidano il modellatore negli step di modellazione. In ultimo troviamo gli ostacoli che si incontrano durante la procedura di modellazione legati principalmente alle fasi di raccolta dei dati e di calibrazione del modello Figura 3.9. La prima richiede infatti dei costi e degli sforzi analitici ingenti, nel secondo caso invece la mancanza di procedure standard di calibrazione rende gli studi di calibrazione condotti isolati in quanto i risultati ottenuti risultano poco confrontabili.

Numerose applicazioni dei modelli ASM ad impianti reali dimostrano infatti che i parametri di questi modelli non sono universali, nel senso che non è possibile modellare sistemi differenti utilizzando sempre gli stessi valori per i parametri coinvolti. Dunque, affinché il modello fornisca dei risultati verosimili, questi parametri o alcuni di essi debbono essere modificati. La calibrazione può risultare molto complessa soprattutto nel caso di modelli overparametrizzati. Qualunque sia la tecnica usata per la stima dei parametri (sperimentale o matematica) bisogna sempre fare i conti con il problema della difficoltà di identificazione dei parametri che vanno cambiati, in quanto nella maggior parte delle applicazioni solo un sottoinsieme di essi deve essere modificato mentre la restante parte rimane inalterata e pari al valore inizialmente imposto.

Una scelta errata dei parametri da calibrare può condurre a dei valori calibrati che dipendono ad esempio dai parametri fissati. Bisogna inoltre considerare il problema della non unicità dei parametri stimati, nel senso che è

possibile che il modello fornisca gli stessi output per valori dei parametri diversi.

In letteratura esistono molti lavori nei quali si cerca di rendere la calibrazione molto più semplice attraverso una preliminare analisi della identificabilità dei parametri, (Weijer e Vanrolleghem et al., 1997; Brun et al., 2002; Kim et al., 2006; Sin et al., 2009).

Per risolvere gli ostacoli legati alla raccolta ed analisi dei dati ed alla calibrazione dei modelli viene richiesta la standardizzazione di procedure di raccolta dati e di calibrazione.

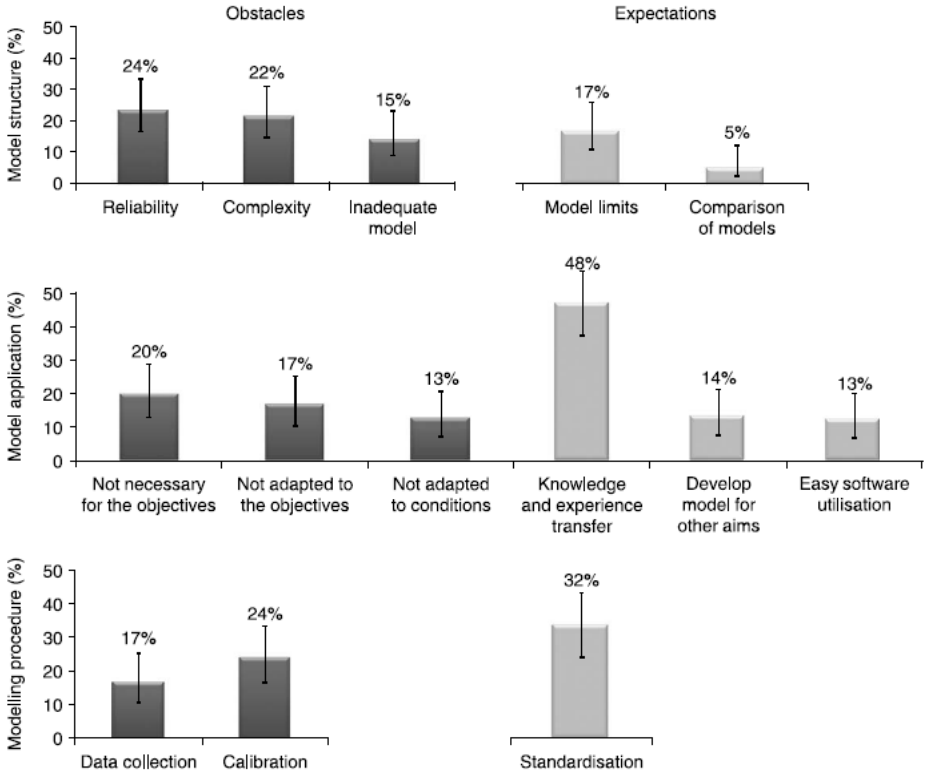


Figura 3.9 Ostacoli ed aspettative nell'utilizzo dei modelli ASM (Hauduc et al., 2009).

3.2.9 Il miglioramento della pratica modellistica

Come sottolineato nel paragrafo precedente diversi sono gli ostacoli che si presentano nell'applicazione dei modelli matematici per la simulazione di impianti di trattamento dei reflui. Negli ultimi anni il mondo scientifico, ed in

particolare la Task Group "Good Modelling Practice-Guidelines for Use of Activated Sludge Models (GMP-TG) ", ha cercato di fornire delle risposte alle aspettative degli utilizzatori dei modelli ASM. Hauduc et al. (2010) hanno proposto un approccio sistematico per la verifica dei modelli attraverso il quale è possibile individuare gli errori tipici e le inconsistenze nella messa a punto di nuovi modelli e nella implementazione dei software. Sono stati presi in considerazione sette, tra i più utilizzati, modelli pubblicati ed individuati per ognuno di essi gli errori presenti nelle versioni pubblicate ed alle quali i modellatori di tutto il mondo fanno riferimento: (1) ASM1 (Henze et al. 1987; ripubblicato da Henze et al. 2000a); (2) ASM2d (Henze et al. 1999; ripubblicato da Henze et al. 2000b); (3) ASM3 (Gujer et al. 1999; versione corretta pubblicata da Gujer et al. 2000); (4) ASM3 + Bio-P (Rieger et al. 2001); (5) ASM2d + TUD (Meijer 2004); (6) New General (Barker & Dold 1997); (7) UCTPHO + (Hu et al. 2007). Nella pagina http://www.iwaponline.com/wst/06104/0898.xls è possibile visionare gli errori riscontrati da Hauduc et al. (2010) per i sette modelli in analisi.

Hauduc et al. (2010) suggeriscono al modellatore di effettuare una verifica del modello controllando la continuità della matrice stechiometrica e la consistenza delle espressioni cinetiche di velocità prima di qualsiasi utilizzo, in quanto gli errori possono già essere contenuti nei modelli pubblicati in versione originale o addirittura nel software di simulazione stesso. Jeppsson et al. (2007) e Copp et al. (2008) per testare la bontà del proprio modello, che vedeva l'introduzione del sedimentatore nel modello biocinetico ASM1, hanno confrontato la risposta del modello ottenuta utilizzando diversi simulatori con implementazioni effettuate da modellatori indipendenti. Questo tipo di approccio tuttavia richiede ingenti sforzi computazionali e disponibilità di diversi simulatori che difficilmente sono a disposizione del singolo modellatore. Per il controllo della continuità della matrice stechiometrica Hauduc et al. (2010) suggeriscono di moltiplicare la matrice stechiometrica del modello per la matrice di composizione (vedi Figura 3.10). La matrice stechiometrica ha un numero di colonne pari al numero di variabili ed un numero di righe pari al numero di processi in gioco, essa viene ottenuta esplicitando per ogni variabile ed ogni processo il valore dei relativi coefficienti stechiometrici. Come noto le variabili di stato di un modello ASM possono essere espresse in termini di COD, elementi (ad esempio N e P) o cariche. La matrice di composizione introdotta per la prima volta da (Gujer & Larsen 1995) contiene i coefficienti di conversione per tutte le variabili. Tale matrice ha un numero di colonne al massimo pari a 5 (COD, N, P, TSS e cariche) ed un numero di righe pari al numero di variabili considerate, le celle di intersezione rappresentano appunto i fattori di conversione.

Hauduc et al. (2010) suggeriscono che per ogni processo la sommatoria del prodotto tra la matrice stechiometrica e quella di composizione relativo ad ogni

variabile deve dare un valore non superiore a 10^{-15}. Per quanto attiene invece alla consistenza delle espressioni cinetiche viene proposto uno strumento di verifica che può essere direttamente implementato nei vari simulatori. Esso è basato sulle 4 domande fondamentali che un modellatore dovrebbe porsi nella messa a punto del modello:

- quali sono le componenti consumate? Per ogni componente consumata l'espressione cinetica dovrebbe includere un fattore limitante (ad esempio il termine di Monod);
- qual'è la biomassa coinvolta nel processo? Le espressioni cinetiche sono tipicamente proporzionali alla concentrazione di biomassa;
- sono richiesti altri componenti per il processo? ;
- esistono altre componenti di inibizione?

Matrice di composizione

		Elements		
		COD	N	Charge
1	S_I	1	0	0
2	S_S	1	0	0
3	X_I	1	0	0
4	X_S	1	0	0
5	$X_{B,H}$	1	0.086	0
6	$X_{B,A}$	1	0.086	0
7	X_P	1	i_{ci}	0
8	S_O	−1		0
9	S_{NO}	−4,57	1	−0,071
10	S_{NH}	0	1	0.071
11	S_{ND}	0	1	0
12	X_{ND}	0	1	0
13	S_{ALK}	0	0	−1
14	S_{N2}	−1,71	1	0

Matrice di prodotto

10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}
10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}
10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}
10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}
10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}

$$\Sigma_i \, v_{ij} . i_{ci} = 10^{-15}$$

Matrice stechiometrica di Gujer relativa all'ASM1

(La variabile S_{N2} è stata aggiunta per continuità)

i: variabile di stato

j: processo

v_{ji}: coefficiente stechiometrico

	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
j		S_I	S_S	X_I	X_S	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	X_P	S_O	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}	S_{ALK}	S_{N2}
1	Aerobic growth of heterotrophs		−1.49			1			−0.49		−0.09			−0.006	
2	Anoxic growth of heterotrophs		−1.49			1				−0.17	−0.09			0.006	0.172
3	Aerobic growth of autotrophs						1		−18.04	4.17	−4.25			−0.60	
4	Decay of heterotrophs				0.92	−1		0.08	v_{ji}				0.081		
5	Decay of autotrophs				0.92		−1	0.08					0.081		
6	Ammonification of soluble organic										1	−1		00.07	
7	Hydrolysis of entrapped organic		1		−1										
8	Hydrolysis of entrapped organic N											−1	1		

Figura 3.10 Verifica di continuità della matrice di Gujer (versione adattata e tradotta da Hauduc et al., 2010).

Altro ostacolo nella applicazione dei modelli ASM è la difficile riproducibilità e confrontabilità dei modelli, e delle applicazioni degli stessi, ad oggi pubblicati. In molte applicazioni i modelli vengono modificati aggiungendo nuovi processi e variabili ed assegnando ad essi una nomenclatura del tutto arbitraria. Al fine di superare tale ostacolo Corominas et al. (2010)

hanno proposto una nuova nomenclatura standardizzata delle variabili e dei parametri dei modelli ASM. La notazione proposta per le variabili tiene conto della dimensione delle particelle, della degradabilità e della natura organica o inorganica. Per quanto riguarda la dimensione delle particelle, in accordo alla notazione classica, la lettera S rappresenta le particelle solubili e la lettera X quelle particellare. Nella nuova notazione vengono introdotte pure le particelle colloidali rappresentati con la lettera C. Per quanto attiene la degradabilità si distinguono componenti non degradabili, biodegradabili e trasformabili in abiotici rispettivamente indicati con le lettere U, B e A. La differenziazione tra componenti organici ed inorganici è importante nella distinzione tra il metabolismo eterotrofo ed autotrofo dove il carbonio viene utilizzato in forma inorganica (Ig) o organica (Org). Per quanto attiene ai parametri cinetici e stechiometrici viene sempre specificato il ceppo batterico relativo.

3.3 Modellazione degli impianti MBR

La modellazione degli impianti di depurazione è ormai una pratica comune tanto in fase progettuale quanto in fase gestionale. Nell'ultimo ventennio con l'avvento di nuove tecnologie (MBR, MBBR) si è cercato di adattare i modelli esistenti alle peculiarità dei sistemi in cui tali tecnologie vengono applicate.
Per quanto concerne, in particolare, i sistemi MBR le specificità rispetto agli impianti CAS, discusse ampiamente nel Capitolo 2, hanno indotto i modellatori a chiedersi come la conoscenza attuale sui modelli biologici ASM, acquisita sugli impianti CAS, possa essere trasferita ai sistemi MBR o, in altre parole, come l'attuale conoscenza sui processi MBR possa essere immersa nelle linee guida dell'ASM (Fenu et al., 2010). Ciò ha portato ad una vasta ed importante produzione scientifica nel campo della modellazione dei sistemi MBR in cui si vedono modelli ed applicazioni volti non solo a modellarne i fenomeni biologici ma anche quelli fisici e di sporcamento.

I modelli applicati ai sistemi MBR possono essere classificati in: 1) modelli biologici; 2) modelli fisici e 3) modelli integrati fisico-biologici (Ng e kim, 2007; Patsios e Karabela, 2010; Fenu et al., 2010).
Alla prima classe appartengono tutti i modelli in grado di descrivere i fenomeni biocinetici che si verificano nel sistema tanto mediante la mera applicazione dei modelli ASM quanto mediante modelli realizzati ad hoc e volti a descrivere solo specifici fenomeni biochimici, come ad esempio la produzione e la degradazione degli EPS; l'integrazione dei due tipi di modelli porta ai modelli biologici di tipo ibrido. I fenomeni di sporcamento della membrana vengono invece descritti mediante i modelli appartenenti alla seconda classe, i quali vengono a sua volta classificati, in accordo a quanto indicato da Ng e Kim nel 2007, in modelli idrodinamici empirici, di permeazione frattale e di resistenza

in serie. L'integrazione tra un modello di tipo biologico ed uno di sporcamento conduce a quelli che vengono definiti modelli integrati.

Di seguito verranno presentati in modo dettagliato i modelli appartenenti ad ognuna delle classi sopra citate. Avendo già descritto accuratamente, nei paragrafi precedenti, i modelli ASM si riporteranno solo alcune considerazioni relative ad applicazioni presenti in letteratura dei modelli ASM tal quali. Inoltre, per quanto concerne i modelli ibridi verrà discusso nel dettaglio il modello ASM2dSMP (Jiang et al., 2008) al quale si è fatto riferimento (previa correzione della matrice stechiometrica) per la parte biologica del modello messo a punto in questa tesi.

3.3.1 I modelli biologici

3.3.1.1 Applicazioni dei modelli ASM tal quali

La prima applicazione dei modelli ASM ad impianti di tipo MBR risale al 1991 e venne effettuata da Chaize e Huyard i quali utilizzarono il modello ASM1 per descrivere il funzionamento di un impianto pilota MBR alimentato con refluo reale. Lo studio è stato effettuato considerando due diversi valori di HRT (8h e 2h) e valori molto elevati di SRT (circa 100 d). L'analisi dei risultati dell'applicazione del modello ASM1, utilizzando i valori di default per i parametri (Henze et al., 1987), mostrano una leggera sottostima del modello rispetto valori misurati per quanto concerne il COD effluente ed un buon adattamento tra i valori misurati e modellati di TKN. Tuttavia, per quanto attiene la concentrazione di solidi in vasca il modello forniva un valore molto più basso rispetto ai valori misurati. Tale circostanza mostra una parziale difficoltà di utilizzo del modello ASM1 non calibrato per descrivere sistemi con basso HRT ed elevato SRT (Fenu et al., 2010). Nelle successive applicazioni dei modelli ASM ad impianti MBR viene pertanto focalizzata l'attenzione sul significato intrinseco dei parametri e sul valore che gli stessi devono assumere per la modellazione di tali tipi di impianti, tenuto conto delle specificità sia delle condizioni operative che della biologia rispetto agli impianti CAS.

L'inclusione dei fenomeni di accumulo che caratterizza il modello ASM3 riveste un ruolo fondamentale per l'applicazione ad impianti MBR soprattutto nella condizione di basso carico organico (Wintgens et al., 2003). A tale proposito Sperandio e Espinosa (2008) hanno valutato le performance dei modelli ASM1 ed ASM3 per la modellazione dei processi biologici che si verificano in un sistema MBR con membrana sommersa per un ampio range di SRT. Gli autori focalizzano lo studio sulla predizione degli SST, della produzione di fango e sulla cinetica di nitrificazione. Entrambe i modelli hanno fornito soddisfacenti risultati previa modifica del valore di alcuni parametri.

3.3.1.2 I modelli per la stima degli SMP

I prodotti microbici solubili (SMP) rappresentano le sostanze organiche solubili prodotte durante la crescita ed il decadimento dei microrganismi, tali prodotti sono presenti nell'effluente dei sistemi biologici ma sono assenti nell'influente (Barker e Stuckey, 1999). Recenti studi effettuati sullo fouling delle membrane dimostrano che la biologia del sistema può avere un impatto significativo nei fenomeni di sporcamento. Numerosi studi dimostrano che gli SMP costituiscono una considerevole frazione della sostanza organica nell'effluente trattato. Una elevata concentrazione di SMP può risultare dannosa nel caso di processi MBR e compromettere il post-trattamento (Barker e Stuckey, 1999, Jiang, 2007). Ad oggi risulta ancora poco chiaro se l'accumulo di SMP nel fango attivo possa inibire l'attività della biomassa (Huang et al. 2000; Shin & Kang, 2003). Tuttavia, la natura sporcante degli SMP è stata ampiamente dimostrata in numerosi studi in cui viene confermato che l'aumento di SMP è responsabile di una diretta diminuzione della permeabilità della membrana (Huang et al. 2000; Shin e Kang 2003; Park et al. 2005; Ng et al. 2006; Rosenberger et al, 2006). Quanto detto dimostra la necessità di includere nella modellazione dei sistemi MBR gli SMP.

I primi studi sui fenomeni di degradazione e formazione degli SMP furono condotti da Namkung e Rittmann nel 1986 i quali indagarono sulla cinetica di formazione degli SMP in un reattore a biofilm e successivamente svilupparono un modello basato sulla classificazione degli SMP in due categorie: Utilization Associated Products (UAP) prodotti ad una velocità proporzionale al metabolismo del substrato e Biomass Associated Products (BAP) formati con una velocità proporzionale alla concentrazione di biomassa.

Nel 1992, Furumai e Rittmann basandosi sul lavoro di Namkung e Rittmann (1986) presentano un modello in grado di descrivere l'interazione tra batteri eterotrofi e nitrificanti nel processo biologico di trattamento. Tale modello stimava la formazione e lo scambio di SMP tra i due gruppi microbici, che a loro volta concorrevano con tutti i batteri aerobici per l'acquisizione dell'ossigeno disciolto. In tale modello, i batteri nitrificanti possono fornire energia ai batteri eterotrofi riducendo il carbonio inorganico in carbonio organico cellulare ed SMP e producendo, contemporaneamente, substrato utilizzabile dagli eterotrofi per la propria crescita. Pertanto, sia gli organismi eterotrofi che quelli autotrofi sono in grado di produrre SMP ma solo gli eterotrofi sono in grado di degradarli per sintesi cellulare.

Il modello di Furumai e Rittmann nel 1998 è stato modificato ed adattato alle specificità dei sistemi MBR (Urbain et al., 1998). In particolare, la concentrazione di biomassa nell'effluente depurato viene posta pari a zero, perché tutta trattenuta nel sistema, analogamente il contributo di BAP nell'effluente viene trascurato in quanto i BAP sono rappresentati da

macromolecole trattenute dalla membrana. Il modello prevede inoltre l'integrazione con i processi di denitrificazione. Per quanto attiene gli UAP ed i BAP vengono considerate due diverse velocità di degradazione. Il modello così modificato è stato applicato per simulare il funzionamento di un impianto pilota MBR da Urbain et al. (1998), i risultati mostrano un buon adattamento tra i valori simulati e quelli misurati nonostante il modello non sia stato calibrato al caso specifico.

Altra applicazione dello stesso modello è stata effettuata da Silva et al. (1998) su un impianto MBR in condizioni stazionarie avente HRT pari a 17 h, SRT pari a 20 d. L'impianto veniva mantenuto in condizioni aerobiche ed anossiche con alternanza bioraria. Anche in questo caso il modello ha mostrato un buon adattamento tra valori simulati e modellati.

La review dei modelli SMP sopra presentata mostra una forte eterogeneità degli stessi. Alcuni modelli considerano solo la produzione di BAP ed assumono che i BAP siano non biodegradabili. Altri considerano la produzione e la degradazione sia dei BAP che degli UAP. Il problema comune di questi modelli è tuttavia che essi risultano spesso molto complessi ed overparametrizzati. Infatti, la disponibilità di misure per la calibrazione di tali modelli è spesso limitata (Jiang et al., 2008).

3.3.1.3 I modelli ibridi

Come detto nei paragrafi precedenti i modelli ibridi rappresentano l'integrazione dei modelli che descrivono i processi di formazione/degradazione degli SMP con i ben noti modelli della famiglia ASM.

L'integrazione dei modelli ASM con i modelli SMP risulta un aspetto di fondamentale importanza laddove l'obiettivo del modellatore è quello di valutare lo sporcamento della membrana (Patsios e Karabela, 2010).

Il concetto di SMP venne per la prima volta incorporato in un modello del tipo ASM, in particolare ASM1, alla fine degli anni 80 da Orhon et al. (1989) e Artan et al. (1990) per impianti CAS. In primo luogo Orhon et al. (1989) svilupparono un semplice modello SMP che includeva solo la modellazione del BAP (chiamato dagli autori S_P). In tale modello gli autori assumono che la produzione di BAP avviene proporzionalmente all'idrolisi del COD particellato (X_S) e che i BAP siano non biodegradabili. Il modello fu ulteriormente modificato da Artan et al. (1990) i quali inserirono gli algoritmi per la modellazione dell'UAP. Tuttavia il modello ibrido presentava una forte correlazione tra i parametri che descrivevano l'UAP ed i BAP.

Successivamente la modifica dei modelli ASM1 e ASM3, con integrazione della modellazione degli SMP, venne fatta da Lu et al. (2001, 2002) per il caso specifico di impianti MBR. In tale integrazione viene riconosciuta l'esistenza

di UAP e BAP nonostante il fatto i due componenti venissero modellati in un'unica variabile espressa dall'SMP. Inoltre, i prodotti dell'idrolisi della sostanza organica biodegradabile particellata, prodotta per via del decadimento batterico, venivano classificati come BAP in quanto le loro caratteristiche di biodegradabilità venivano considerate uguali a quelle dei BAP. I modelli ASM1-SMP (Lu et al., 2001) e ASM3-SMP (Lu et al., 2001) così ottenuti risultavano molto complessi in quanto venivano introdotti otto nuovi parametri, legati al processo di formazione e degradazione degli SMP. Il modello ASM1-SMP è stato utilizzato per modellare un impianto MBR, ad intermittenza aerobico, in condizioni stazionarie. I risultati modellati mostravano un buon adattamento con i dati misurati, nonostante il fatto la concentrazione di MLSSV veniva sottostimata. I risultati del modello ASM3-SMP non sono mai stati confrontati con dati reali.

Oliveira-Esquerre et al. (2006) hanno proposto un modello ibrido del tipo ASM3-SMP. In tale modello la produzione di SMP veniva considerata solo per via del decadimento batterico (BAP). I risultati di tale modello e del modello di Lu et al., (2001) sono stati confrontati con i dati sperimentali reperiti presso un impianto pilota MBR in condizioni stazionarie. Dall'analisi dei risultati si evince che nel modello di Oliveira-Esquerre et al. (2006) i materiali carboniosi venivano stimati in modo più accurato rispetto al modello di Lu et al., (2001).

Dall'analisi dei modelli citati si evidenzia l'importanza della modellazione degli SMP nei sistemi MBR. Tuttavia tali modelli non sono in grado di descrivere la produzione delle sostanze polimeriche extracellulari (EPS).

Gli EPS sono una miscela complessa di proteine, acidi, polisaccaridi, lipidi DNA e acidi umici. Le loro pareti cellulari creano una matrice per i fiocchi microbici e consentono ai microorganismi di vivere in condizioni di elevata densità cellulare in una stabile comunità mista (Wisniewski, 1996; Laspidou and Rittmann, 2002). Essi sono a sua volta suddivisi in EPS bound, che rappresenta la frazione intrappolata nel fiocco, e in EPS solubile, che rappresenta la frazione in grado di muoversi liberamente tra il fiocco di fango ed il liquido presente nel suo intorno (Rosenberger and Kraume, 2002). Poiché è molte difficile differenziare tra SMP ed EPS solubile, questi ultimi vengono considerati coincidenti con gli SMP.

La mancata modellazione degli EPS nei modelli sopra citati rende impossibile la predizione degli EPS nei fiocchi di fango.

Il modello ASM2dSMP (Jiang et al., 2008)

Jiang et al. (2008) hanno presentato il modello ibrido ASM2dSMP come estensione del modello ASM2d. I parametri relativi ai processi di formazione/degradazione degli SMP sono stati valutati mediante dei test batch dinamici mentre la validazione del modello è stata effettuata utilizzando i risultati sperimentali di un impianto pilota MBR in condizioni stazionarie. Tale

modello è stato anche utilizzato dagli autori per valutare l'impatto che i parametri operativi hanno sulla concentrazione di SMP concludendo che l'SRT è il parametro chiave attraverso il quale controllare la concentrazione di SMP.
Il modello è stato calibrato utilizzando i dati raccolti presso un impianto pilota avente schema del tipo UCT-MBR, con modulo di membrana in configurazione side-stream, alimentato con una portata di 108 l/giorno di refluo sintetico.
In prima battuta è stato calibrato il modello ASM2d dell'IWA e successivamente integrato con il modello SMP.
Il modello ibrido di Jiang et al. (2008) integra il modello ASM2d introducendo due nuovi componenti: S_{UAP} e S_{BAP}. Le assunzioni generali del modello sono: (1) gli SMP vengono definiti come materiale organico avente dimensione colloidale e solubile (dimensione<0.45μm) e pertanto possono essere solo parzialmente trattenuti dalla membrana; (2) all'interno del sistema si ha la contemporanea produzione di BAP e UAP; (3) BAP e UAP sono entrambe biodegradabili con lo stesso coefficiente di crescita cellulare della biomassa eterotrofa (Y_H) ma con velocità di degradazione inferiore a quella del substrato rapidamente biodegradabile.

Per descrivere la produzione di BAP gli autori adottano l'approccio secondo il quale la produzione di BAP risulta proporzionale al decadimento della biomassa secondo un coefficiente stechiometrico di proporzionalità (Boero et al., 1991, 1996). Pertanto, nel processi di lisi della biomassa, descritti nell'ASM2d, gli autori hanno introdotto un coefficiente stechiometrico di proporzionalità, f_{BAP} . In tal modo, i processi di lisi producono BAP oltre che COD particolato inerte (X_I) e COD lentamente biodegradabile (X_S), Tabella 3.6. Per quanto riguarda invece il processo di degradazione del BAP viene decritto secondo una espressione cinetica del primo ordine, Tabella 3.6, del tipo:

$$r_{S\,BAP} = K_{h,BAP} S_{BAP} X_H \qquad (3.19)$$

dove $K_{h,BAP}$ rappresenta la velocità di idrolisi dei BAP. I valori di $K_{h,BAP}$ e f_{BAP}, trovati degli autori mediante batch test, sono rispettivamente pari a $(7.41\pm0.54)\times10^{-7}$ giorni^{-1} e 0.0215±0.0021.

- Analogamente ai BAP, la produzione di UAP viene assunta dagli autori proporzionale all'utilizzazione di substrato introducendo un coefficiente stechiometrico di proporzionalità (f_{UAP}). Pertanto, come descritto in Tabella 3.7, il substrato viene utilizzato per produrre UAP (f_{UAP}), per la crescita di nuova biomassa (Y_H) e per l'ossidazione ($1-Y_H - f_{UAP}$), Tabella 3.7.

Tabella 3.6 Stechiometria e cinetica del modello BAP (sono riportati solo i nuovi parametri e componenti introdotti rispetto all'ASM2d) (Jiang et al., 2008)

Processes	S_F	S_{BAP}	S_I	X_I	X_S	X_H	X_{PAO}	X_{AUT}	Rate
Aerobic Hydrolysis of BAP	$1-f_{SI}$	-1	f_{SI}						$k_{h,BAP}\frac{S_O}{K_O+S_O}S_{BAP}X_H$
Anoxic Hydrolysis of BAP	$1-f_{SI}$	-1	f_{SI}						$k_{h,BAP}\eta_{HNO_3}\frac{K_O}{K_O+S_O}\frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3}+S_{NO_3}}S_{BAP}X_H$
Anaerobic Hydrolysis of BAP	$1-f_{SI}$	-1	f_{SI}						$k_{h,BAP}\eta_{fe}\frac{K_O}{K_O+S_O}\frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3}+S_{NO_3}}S_{BAP}X_H$
Lysis of X_H		f_{BAP}		f_{xI}	$1-f_{xI}-f_{BAP}$	-1			$b_H X_H$
Lysis of X_{PAO}		f_{BAP}		f_{xI}	$1-f_{xI}-f_{BAP}$		-1		$b_{PAO}X_{PAO}\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}$
Lysis of X_{AUT}		f_{BAP}		f_{xI}	$1-f_{xI}-f_{BAP}$			-1	$b_{AUT}X_{AUT}$

Anche il processo di degradazione di UAP viene descritto utilizzando una cinetica del primo ordine del tipo:

Tabella 3.7 Stechiometria e cinetica del modello UAP (sono riportati solo i nuovi parametri e componenti introdotti rispetto all'ASM2d) (Jiang et al., 2008)

S_{UAP}	S_{NO}	S_I	X_H	X_{PAO}	X_{AUT}	rate
-1		f_{SI}				$k_{h,UAP}\frac{S_O}{K_O+S_O}S_{UAP}X_H$
-1		f_{SI}				$k_{h,UAP}\eta_{HNO3}\frac{K_O}{K_O+S_O}\frac{S_{NO3}}{K_{NO3}+S_{NO3}}S_{UAP}X_H$
-1		f_{SI}				$k_{h,UAP}\eta_{fe}\frac{K_O}{K_O+S_O}\frac{K_{NO3}}{K_{NO3}+S_{NO3}}S_{UAP}X_H$
$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$			1			$\mu_H\frac{S_O}{K_O+S_O}\frac{S_F}{K_F+S_F}\frac{S_F}{S_A+S_F}\frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}}\frac{S_{PO}}{K_{PO}+S_{PO}}\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}X_H$
$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$			1			$\mu_H\frac{S_O}{K_O+S_O}\frac{S_A}{K_A+S_A}\frac{S_A}{S_F+S_A}\frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}}\frac{S_{PO}}{K_{PO}+S_{PO}}\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}X_H$
$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H-f_{UAP}}{2.86\,Y_H}$		1			$\mu_H\eta_{NO3}\frac{K_O}{K_O+S_O}\frac{S_{NO3}}{K_{NO3}+S_{NO3}}\frac{S_F}{K_F+S_F}\frac{S_F}{S_F+S_A}\frac{S_{NH4}}{K_{NH4}+S_{NH4}}\frac{S_{PO4}}{K_{PO4}+S_{PO4}}\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}X_H$
$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H-f_{UAP}}{2.86\,Y_H}$		1			$\mu_H\eta_{NO3}\frac{K_O}{K_O+S_O}\frac{S_{NO3}}{K_{NO3}+S_{NO3}}\frac{S_A}{K_A+S_A}\frac{S_A}{S_F+S_A}\frac{S_{NH4}}{K_{NH4}+S_{NH4}}\frac{S_{PO4}}{K_{PO4}+S_{PO4}}\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}X_H$
$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$				1		$\mu_{PAO}\frac{S_O}{K_O+S_O}\frac{S_{PO}}{K_P+S_{PO}}\frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}}\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}\frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA}+X_{PHA}/X_{PAO}}X_{PAO}$
$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H-f_{UAP}}{2.86\,Y_H}$			1		$\eta_{NO3}\mu_{PAO}\frac{K_O}{K_O+S_O}\frac{S_{NO3}}{K_{NO3}+S_{NO3}}\frac{S_{PO}}{K_P+S_{PO}}\frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}}\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}\frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA}+X_{PHA}/X_{PAO}}X_{PAO}$
$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$\frac{1}{Y_A}$				1	$\mu_{AUT}\frac{S_O}{K_{OAUT}+S_O}\frac{S_{NH}}{K_{NHAUT}+S_{NH}}\frac{S_{PO}}{K_{PO}+S_{PO}}\frac{S_{ALK}}{K_{ALK}+S_{ALK}}X_{AUT}$

$$r_{S\,UAP} = K_{h,UAP} S_{UAP} X_H \tag{3.20}$$

dove $K_{h,UAP}$ rappresenta la velocità di idrolisi degli UAP. I valori di $K_{h,UAP}$ e f_{UAP}, trovati degli autori mediante batch test, sono rispettivamente pari a (0.0102±0.0044) giorni^{-1} e 0.0963±0.0387.

Gli autori suggeriscono di utilizzare il modello degli UAP con cautela per le ragione sotto elencate:

- le misure di polisaccaridi, proteine e l'equivalente valore di UAP, effettuate durante i batch test ed utilizzate per la valutazione dei parametri $K_{h,UAP}$ e f_{UAP} , hanno presentato, a causa della loro bassa concentrazione, elevati valori della deviazione standard;
- nel modello viene modellata solo la frazione di UAP accumulato e non quello prodotto per via dell'idrolisi di quello accumulato;
- durante i batch test dei BAP è stato utilizzato come substrato acetato anche se la produzione di BAP come suggerito dalla letteratura si ha in condizioni specifiche di substrato presente (Boero et al., 1991, 1996),
- l'impianto pilota dal quale è stato prelevato il fango per i batch test è stato alimentato con refluo sintetico, un refluo reale potrebbe produrre biomassa ed SMP caratteristiche diverse.

3.3.2 I modelli di sporcamento

Idealmente esistono quattro diversi meccanismi che determinano lo sporcamento delle membrane: otturazione completa, otturazione standard, otturazione parziale e filtrazione del cake. I quattro meccanismi sono schematicamente riportati in Figura 3.11.

Nell'otturazione completa si assume che le particelle, aventi dimensione comparabili a quelle dei pori, giungendo sulla superficie della membrana determinano la completa otturazione dei pori senza conseguente sovrapposizione di particelle. Nel caso dell'otturazione standard le particelle aventi dimensioni inferiori a quelle dei pori si depositano all'interno degli stessi determinando una riduzione della porosità della membrana. La filtrazione del cake si verifica laddove le particelle giungendo sulla superficie della membrana si depositano sopra le particelle depositatesi in precedenza. L'otturazione intermedia rappresenta la fase intermedia tra l'otturazione completa e la filtrazione del cake.

Durante il processo di filtrazione i quattro meccanismi di sporcamento possono avvenire contemporaneamente ed uno può prelevare sugli altri a seconda delle condizioni operative ed idrodinamiche. Nella fase iniziale di filtrazione predomina generalmente il meccanismo di otturazione completa seguito da quello standard ed infine quello intermedio. Con il progredire del processo di

filtrazione e del deposito di particelle sulla superficie della membrana si ha la formazione del cake layer che rappresenta l'insieme di particelle depositate sulla superficie della membrana. Tale cake rappresenta un filtro secondario chiamato "membrana dinamica" in grado di trattenere le particelle colloidali e le macromolecole organiche.

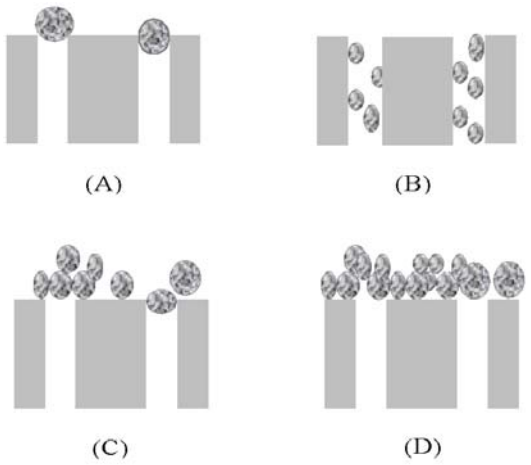


Figura 3.11 Schematizzazione dei meccanismi di sporcamento: (A) Otturazione completa; (B) Otturazione standard; (C) Otturazione intermedia; (D) Filtrazione del cake, Jiang (2007)

Di seguito vengono riportati i modelli utilizzati in letteratura per la descrizione del fenomeno di sporcamento.

3.3.2.1 Modelli generali di filtrazione

Il flusso (J) di permeato estratto durante la filtrazione è definito come il volume di fluido che attraversa l'unità di superficie della membrana nell'unità di tempo. Se la membrana è pulita il flusso di permeato può essere valutato mediante la legge di Darcy:

$$J = \frac{dV}{Adt} = \frac{\Delta P}{\eta_P R_m} \tag{3.21}$$

dove i singoli termini rappresentano :

- J [$m^3/(m^2s)$] il flusso di permeato;
- V [m^3] volume filtrato;

- A [m^2] area della superficie filtrante;
- t [s] tempo di filtrazione;
- ΔP [Pa] differenza di pressione applicata sulla superficie della membrane;
- η_p [Pa s] viscosità del permeato;
- R_m [m^{-1}] resistenza della membrana pulita.

Quando si verifica lo sporcamento della membrana oltre alla resistenza R_m è necessario prendere in considerazione pure la resistenza al passaggio esercitata dall'otturazione dei pori (R_b) e dalla presenza del cake (R_c).
Il flusso di permeato viene dunque espresso come:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta_P \left(R_m + R_b + R_c\right)} \tag{3.22}$$

Se il filtro è rigido la resistenza R_c può essere calcolata mediante la densità del cake (Equazione 3.23) o attraverso lo spessore (δ) del cake (Equazione 3.24) .

$$R_c = \alpha \frac{w}{A} \tag{3.23}$$

dove:
- α [m/Kg] rappresenta la resistenza specifica del cake calcolata sulla base della densità del cake;
- w [Kg] rappresenta la massa secca di cake.

$$R_c = r_c \, \delta \tag{3.24}$$

dove:
- r_c [m^{-2}] rappresenta la resistenza specifica del cake calcolata sulla base dello spessore;
- δ [m] rappresenta lo spessore del cake.

Se le particelle sono sferiche e rigide ed il cake formatosi ha una porosità costante la resistenza specifica α può essere calcolata mediante l'equazione di Carman-Kozeny come segue (Equazione 3.25-3.26):

$$\alpha = \frac{180(1-\varepsilon)}{\rho_s d_s^2 \varepsilon^3} \tag{3.25}$$

$$r_c = \frac{180(1-\varepsilon)^2}{d_s^2 \varepsilon^3} \tag{3.26}$$

dove:

- ε [-] rappresenta la porosità del cake;
- d_s [m] rappresenta il diametro delle particelle depositate;
- ρ_s [Kg/m^3] rappresenta la densità del cake.

Tuttavia, quando il cake è comprimibile la porosità dello stesso si riduce a causa della pressione applicata. Per tenere conto di ciò viene introdotto un fattore di compressione (n) come mostrato nelle Equazioni 3.27-3.28. Se il valore del fattore n è nullo allora il cake risulta essere incomprimibile, viceversa elevati valori di n indicano una elevata comprimibilità del cake.

$$\alpha = \alpha_0 \, \Delta P^n \tag{3.27}$$

$$r_c = r_{c0} \, \Delta P^n \tag{3.28}$$

dove α_0 [m/kg] e r_{c0} [1/m^2] rappresentano la resistenza specifica iniziale del cake calcolata rispettivamente sulla base della densità e dello spessore del cake.

3.3.2.2 Modelli a singolo meccanismo di filtrazione

In letteratura esistono diversi modelli in grado di descrivere i quattro meccanismi di sporcamento (otturazione completa, otturazione standard, otturazione parziale e filtrazione del cake) che si verificano durante la filtrazione. Nel caso in cui il processo durante la filtrazione la pressione viene mantenuta costante, Hermia (1982) ha presentato un modello in grado di descrivere i quattro meccanismi di sporcamento mediante una legge univoca che tiene conto dei parametri K e n rispettivamente costante di velocità di filtrazione che è funzione del meccanismo di filtrazione e costante di filtrazione (Equazione 3.29). Una sintesi dei parametri del modello è presentata in Tabella 3.8.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^n \tag{3.29}$$

dove t, V, K e n rappresentano rispettivamente il tempo di filtrazione, il volume totale filtrato, la costante di velocità e la costante di filtrazione caratterizzante il meccanismo di filtrazione.

Tabella 3.8 Sintesi dei valori dei parametri k e n per il caso in cui la filtrazione vnega condotta in modalità dead-end e con pressione costante (tradotto da Jiang (2007))

Meccanismo di sporcamento	k	n
Otturazione completa	$\sigma_d \frac{Q_0}{A}$	2
Otturazione standard	$\frac{2\Phi_d}{LA} Q_0^{1/2}$	1.5
Otturazione intermedia	$\frac{\sigma_d}{A}$	1
Filtrazione del cake (incomprimibile)	$\frac{\alpha\rho_p C_b \eta_p}{A^2 \Delta P(1 - mC_b}$)	0

Nel caso in cui invece il flusso di permeato J si considera costante il modello di sporcamento descrive la variazione della pressione nell'unità di tempo (Equazione 3.30), i valori dei parametri K ed n vengono riportati in Tabella 3.9.

$$\frac{d\Delta P}{dt} = k\Delta P^n \tag{3.30}$$

Tabella 3.8 Sintesi dei valori dei parametri k e n per il caso in cui la filtrazione venga condotta in modalità dead-end e con flusso costante (tradotto da Jiang (2007))

Meccanismo di sporcamento	k	n
Otturazione completa	$\frac{\sigma_d}{\eta_p R_m}$	2
Otturazione standard	$2\Phi_d \sqrt{\frac{JA}{8\pi\eta_p NL^3}}$	1.5
Otturazione intermedia	$\sigma_d J$	1
Filtrazione del cake (incomprimibile)	$\eta_p \alpha_0 C_b J^2$	0

3.3.2.3 Modelli di filtrazione combinati

I modelli di filtrazione descritti nel prf. 3.3.2.2 non sono in grado di descrivere in modo soddisfacente l'intero processo di filtrazione a causa della complessità dei meccanismi di sporcamento coinvolti e delle loro interazioni.

Alcuni ricercatori suggeriscono di suddividere l'intero processo di filtrazione in poche fasi da modellare separatamente utilizzando i modelli a singolo meccanismo (Bowen et al., 1995). Tuttavia, la suddivisione in fasi di filtrazione è del tutto arbitraria tanto più perché non esiste una netta suddivisione dei transitori tra le fasi.
Ho e Zydney (2000) con l'obiettivo di superare tali difficoltà propongono un modello che combina il fenomeno di otturazione dei pori con quello di filtrazione del cake al fine di descrivere il processo di sporcamento causato dalla presenza di proteine durante la microfiltrazione, Equazione 3.30.
Il primo termine tra parentesi a secondo membro è equivalente al classico modello di otturazione dei pori e rappresenta la riduzione esponenziale del volume estratto. All'aumentare del tempo di filtrazione ($t >> \frac{\eta_p R_m}{\alpha \Delta P C_b}$) la portata estratta è dominata dal secondo termine.

$$Q = Q_0[\exp(-\frac{\alpha \Delta P C_b}{\eta_P R_m} t) + \frac{R_m}{R_m + R_p}(1 - \exp(-\frac{\alpha \Delta P C_b}{\eta_p R_m} t))] \qquad (3.30)$$

dove i vari termini rappresentano:

- Q [m^3/s] portata estratta al tempo t;
- Q_0 [m^3/s] portata estratta al tempo t=0;
- α [m^2/Kg] parametro di otturazione dei pori;
- C_b [g/l] concentrazione di agenti sporcanti nel bulk liquido;
- R_m [m^{-1}] resistenza della membrana;
- R_p [m^{-1}] resistenza dovuta allo sporcamento della membrana che è funzione del tempo di filtrazione;

Tale modello (Equazione 3.30) fornisce una netta suddivisione dei due fenomeni di otturazione dei pori e di filtrazione del cake nel corso del processo di filtrazione. In tal modo non è necessario separare la descrizione matematica dei due regimi di sporcamento. Tale modello è in grado di descrivere il processo di filtrazione di particelle sintetiche (Ho and Zydney, 2000; Ye et al., 2005b; Ye et al., 2006) ed è stato implementato in test di filtrazione in batch con utilizzo di agenti sporcanti artificiali.

3.3.2.4 Modelli di sporcamento nelle operazioni cross-flow

Nella filtrazione in modalità cross-flow il flusso alimentato (da filtrare) è tangenziale alla superficie della membrana. Analogamente al caso in cui il flusso è ortogonale alla superficie (dead-end) anche in questo caso si verifica l'accumulo di particelle sulla superficie della membrana tuttavia è possibile

rimuovere parte di tali particelle aumentando la velocità tangenziale (Bourgeous and Darby, 2001; Chellam and Wiesner, 1997). In tal modo è possibile raggiungere condizioni stazionarie relativamente al flusso di permeato estratto a differenza del caso dead-end in cui il flusso di permeato tende a zero.

Layer di concentrazione per polarizzazione e formazione del cake layer

In Figura 3.12 viene riportato uno schema concettuale generale dei fenomeni di trasporto e di accumulo di particelle o colloidi nella filtrazione con modalità cross-flow. Le particelle o i soluti aventi dimensioni maggiori dei pori della membrana vengono trasportati per trascinamento dal flusso di permeato determinando un aumento della loro concentrazione in prossimità della superficie con conseguente formazione del layer di concentrazione per polarizzazione (CP). Il fenomeno di trasporto di particelle e soluti all'interno del layer CP può essere descritto attraverso un modello di convezione-diffusione bidimensionale (Equazione 3.31).

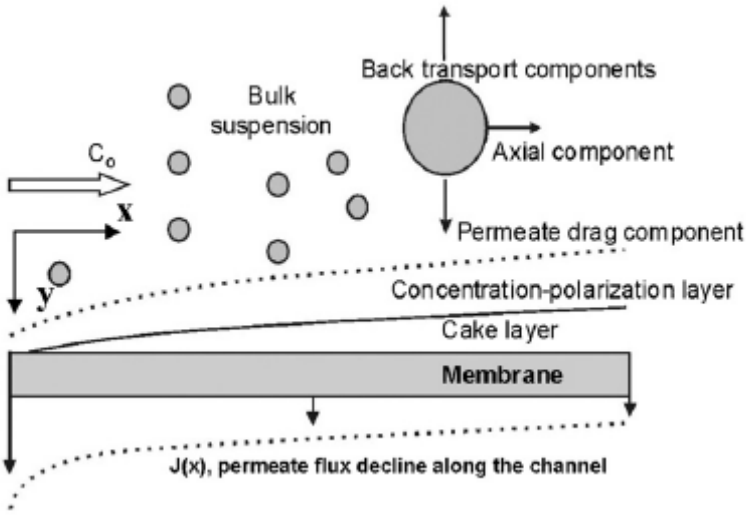


Figura 3.12 Trasporto delle particelle nel modello di filtrazione cross-flow in cui viene mostrato il layer di concentrazione per polarizzazione sopra il cake layer e l'andamento generale del flusso di permeato lungo la superficie della membrana (Kim & DiGiano, 2009)

$$\frac{\delta C}{\delta t} + u\frac{\delta C}{\delta x} + v\frac{\delta C}{\delta y} = D_p \frac{\delta^2 C}{\delta y^2} \tag{3.31}$$

dove u e v rappresentano rispettivamente la velocità del fluido nella direzione longitudinale (x) ed in quella perpendicolare (y) alla superficie della membrana, C rappresenta la concentrazione di particelle e D_p è la diffusività delle particelle nella direzione y. L'Equazione 3.31 stabilisce che le particelle entrate nel sistema vengono trasportate nella direzione x per mezzo della velocità tangenziale (u) e nella direzione y per effetto della velocità di trascinamento legata al permeato (v). La diffusione assiale non è inclusa nella direzione longitudinale perché trascurabile rispetto alla velocità del fluido, mentre il flusso diffusivo nella direzione ortogonale è significativo. Le particelle venendo intercettate dalla superficie della membrana fanno si che il layer CP raggiunga le condizioni stazionarie di spessore abbastanza velocemente. La formazione del layer CP non è la principale causa di sporcamento (Lee and Clark, 1998; Hong et al., 1997). La susseguente formazione del cake layer è invece la causa principale dell'aumento della resistenza legata allo sporcamento (Romero and Davis, 1998).

Riduzione del flusso di permeato causato dalla presenza del cake layer

Come mostrato in Figura 3.12 l'aumento della resistenza causato dalla presenza del cake layer determina la riduzione del flusso di permeato. La vera e propria formazione del cake layer al di sotto del layer CP si ha quando la concentrazione delle particelle sulla superficie della membrana raggiunge il valore massimo possibile il quale è funzione della densità delle particelle impaccate (Lee and Clark, 1998). L'Equazione 3.31 è stata risolta al fine di valutare il profilo di concentrazione delle particelle all'interno del layer CP imponendo condizioni limite per una serie di condizioni stazionarie che corrispondono a specifici campi di velocità in prossimità della superficie della membrana. Una volta nota tale concentrazione è possibile risalire alla formazione del cake layer ed al conseguente andamento del flusso di permeato nel tempo lungo la membrana. In particolare, Hong et al. (1997) hanno proposto un modello in grado di descrivere l'andamento nel tempo del flusso di permeato in presenza del cake layer (Equazione 3.32)

$$J = J_0 \left[1 + \frac{3K_B T As(\theta_{\max}) C_0 \Delta P t}{2\pi r_p^{\,3} D_b R_m^{\,2}} \right]^{-1/2} \qquad (3.32)$$

Dove, essendo $As(\theta)$ è una funzione di correzione che compensa la forza di drag esercitata da una singola particella sul fluido data dalla legge di Stockes (Song et al., 1995), $As(\theta_{\max})$ rappresenta la funzione dei correzione per un valore di porosità massima di impaccamento pari a 0.36, D_b è il coefficiente di diffusione Browniana delle particelle, K_B è la costante di Boltzmann, T è la

temperatura, R_m è la resistenza della membrana, r_p rappresenta il raggio delle particelle, C_0 è la concentrazione iniziale di solidi presente nell'alimento e ΔPt è la pressione di trans-membrana al tempo t.
Tale modello consente pertanto di valutare l'impatto che la concentrazione iniziale di solidi, la dimensione delle particelle e la pressione di tran-membrana hanno sulla riduzione del flusso di permeato.

Concetto di flusso limitante
Il concetto della formazione del layer CP è stato introdotto al fine di spiegare l'osservazione sperimentale secondo la quale ad un aumento di pressione non corrisponde illimitatamente un aumento del flusso di permeato (Kim & DiGiano, 2009). Il flusso massimo di permeato estraibile si definisce "flusso limitante"(J_{lim}). Il flusso risulta limitato quando l'istantaneo aumento di flusso causato da un aumento di pressione viene compensato per via dell'aumento della resistenza del layer CP (Taylor and Wiesner, 1999). Nel momento in cui viene raggiunta la condizione di flusso limitante la resistenza del layer CP al passaggio del permeato sarà costante e non dipenderà più dalla pressione applicata ed il layer CP raggiunge uno spessore costante. In tali condizioni il flusso di particelle nella direzione della membrana viene bilanciato dal flusso diffusionale delle particelle nella direzione opposta alla superficie della membrana. La rappresentazione matematica di tale condizione viene espressa nell'Equazione 3.33 dove si assume che tutte le particelle ed i soluti vengono trattenuti dalla membrana.

$$vC - D_p \frac{dC}{dy} = 0 \tag{3.33}$$

Integrando l'Equazione 3.33 tra la superficie della membrana ed il limite del layer CP si ottiene:

$$v = J_{\lim} = \frac{D_p}{\delta_{CP}} \ln\left(\frac{C_W}{C_0}\right) = K \ln\left(\frac{C_W}{C_0}\right) \tag{3.34}$$

dove δ_{CP} rappresenta lo spessore del layer CP, D_p la diffusività delle particelle, K il coefficiente di trasferimento di massa, C_W la concentrazione di solidi alla parete e C_0 la concentrazione di solidi nel bulk liquido.
L'Equazione 3.34 rappresenta tuttavia il problema in modo semplificato secondo un approccio semi-empirico (Song and Elimelech, 1995). Infatti, non vengono considerate le variazioni di flusso e di pressione nel tempo in quanto si considerano solo le condizioni stazionarie ed inoltre i valori dei parametri C_W,

C_0 e K sono difficilmente misurabili. Nel caso in cui si ha a che fare con particelle sub microbiche la diffusività delle particelle è dominata dalla diffusività Browniana (D_b). Inoltre, per particelle aventi dimensioni maggiori ai colloidi è importante tenere in conto i fenomeni di diffusione inversa alla direzione di filtrazione indotti dagli sforzi di taglio (D_s). Introducendo la diffusione indotta dagli sforzi di taglio e la diffusione Browniana l'Equazione 3.34 diventa:

$$J_{\lim} = \frac{D_p + D_s}{\delta_{CP}} \ln\left(\frac{C_W}{C_0}\right) \tag{3.35}$$

L'Equazione 3.35 esprime la relazione tra J_{lim} e la velocità di trasporto inverso evidenziando che un aumento di J_{lim} determina un aumento di tale velocità.

Distanza critica e flusso critico

La distanza critica (x_{cr}) rappresenta la distanza rispetto al punto di imbocco a partire dalla quale le particelle iniziano a depositarsi sulla superficie della membrana per formarvi un layer, come mostrato in Figura 3.13.

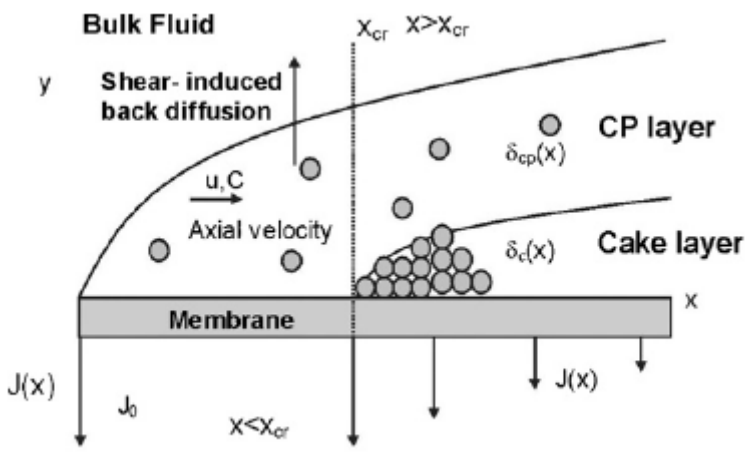


Figura 3.13 Schema concettuale della distanza critica in un modello di filtrazione cross-flow (Lu & Ju, 1989)

Nella regione in cui $x<x_{cr}$ esiste solo un layer CP di natura fluido, in tale regione la concentrazione delle particelle adiacenti alla superficie della membrana (ϕ_W) non riesce a raggiungere il suo valore massimo il che vuol dire che la densità delle particelle non arriverà al valore massimo raggiungibile. In tale regione il cake layer non riesce dunque a svilupparsi. E'importante

conoscere la distanza critica in quanto essa determina la posizione lungo la lunghezza della membrana a partire dalla quale è possibile applicare la teoria della filtrazione del cake per stimare la riduzione del flusso di permeato.

Romeo and Davis (1998) hanno proposto le espressioni per determinare la distanza critica lo spessore del cake lungo la membrana nel caso di sospensioni diluite di particelle rigide e sferiche aventi diametro maggiore dei pori della membrana (Equazioni 3.36-3.37).

$$x_{cr} = \frac{9.79 \times 10^{-5} \gamma_w{}^3 r_p{}^4}{\mu^3 J^3{}_0 \phi_0} \tag{3.36}$$

$$\delta = 2H_0 \left[1 - \left(\frac{x_{cr}}{x} \right)^{1/6} \right] \tag{3.37}$$

dove γ_w è la velocità tangenziale alla parete, J_0 il flusso di permeato all'istante t=0 di filtrazione, ϕ_0 la frazione del volume di particelle giunte nel sistema con l'influente, μ è la viscosità della sospensione alimentata e H_0 è la metà della lunghezza della membrana. Secondo la relazione 3.37 lo spessore δ del cake layer è zero per $x<x_{cr}$ e cresce per $x>= x_{cr.}$

Il concetto di distanza critica conduce direttamente alla definizione di flusso critico, J_{cr} (Huisman et al., 1999). Il flusso critico viene definito come il flusso di permeato in corrispondenza del quale il cake layer sulla superficie della membrana non esiste (Huisman et al., 1999). In tali condizioni le particelle possono essere trasportate dalla superficie della membrana alla corrente concentrata perché la velocità del permeato risulta inferiore della velocità di trasporto (distacco dalla superficie) delle particelle. Ponendo $L=x_{cr}$ a partire dalla Equazione 3.36 è possibile definire il flusso critico in funzione della distanza critica secondo la Equazione 3.38.

$$J_{cr} = \frac{\gamma_w}{\mu} \left(\frac{9.79 \times 10^{-5} r_p{}^4}{\phi_0 L} \right)^{1/3} \tag{3.38}$$

Huisman et al. (1999) hanno rilevato un buon adattamento tra i valori modellati utilizzando l'Equazione 3.38 e misurati per sospensioni alimentate al sistema aventi una distribuzione uniforme della dimensione delle particelle, nel caso in cui la sospensione risultava essere polidispersa il valore del flusso critico risulta invece sovrastimato di un ordine di grandezza.

3.3.2.5 I modelli idrodinamici empirici

I modelli descritti nel prf. 3.3.2.2 sono validi nel solo caso in cui il processo di filtrazione si verifica in modalità dead-end in cui le forze tangenziali risultano trascurabili ed il fenomeno di distacco delle particelle adese è conseguentemente limitato. Nel caso di modalità di filtrazione cross-flow (tipica dei sistemi MBR) il fenomeno di distacco delle particelle adese sulla superficie della membrana non può essere trascurato in quanto esso risulta intensificato al fine di ridurre lo sporcamento della membrana. In tale contesto, al fine di predire la quantità di solidi depositati sulla superficie della membrana e di modellare lo sporcamento è necessario un modello idrodinamico (Jiang, 2007). Tali modelli si basano in genere sul principio di diffusione Browniana che consiste in un movimento random delle particelle causato dal bombardamento di molecole di acqua. Il distacco delle particelle solide adese aventi piccolo diametro (colloidi e micro-organismi) è fortemente influenzato dal fenomeno di diffusione Browniana.

I modelli empirici hanno l'obiettivo di valutare quale sia l'influenza che le condizioni idrodinamiche hanno sulla velocità tangenziale e quindi sullo sporcamento della membrana. Le condizioni idrodinamiche che si istaurano all'interno di un sistema MBR vengono considerate come una contromisura atta a limitare il deposito di fango sulla superficie della membrana. L'efficienza di rimozione delle particelle che si depositano sulla membrana dipende dal flusso di permeato, dalla concentrazione del fango all'interno del bioreattore e dalla velocità tangenziale con la quale il fango scorre sulla superficie della membrana (Ueda et al., 1996; Defrance et al., 1999).

Liu et al., (2003) con uno studio condotto su un impianto pilota costituito da un bireattore, dotato di due setti divisori, e da un modulo di membrane a fibre cave (aventi una porosità di 0.4 μm) hanno definito una relazione quantitativa tra il fenomeno del fouling e le condizioni idrodinamiche. In tale modello i parametri che regolano il processo sono legati alla velocità tangenziale imposta alla miscela aerata, all'intensità di aerazione che definisce la velocità di dilavamento del materiale depositatosi sulla membrana, alla viscosità del fluido e alla struttura del reattore. Il modello di Liu et al., (2003) sebbene di facile applicazione risulta troppo semplice per descrivere il complesso fenomeno di sporcamento della membrana. Conseguentemente il modello non è abbastanza accurato per riprodurre i dati sperimentali.

Li e Wang (2006) hanno sviluppato un modello matematico basato sulla relazione che intercorre tra i parametri di funzionamento di un sistema MBR ed il fenomeno del fouling. Secondo Li e Wang (2006) durante il processo di filtrazione si ha la formazione di un sottile strato dinamico di fango sulla superficie della membrana. Tale strato si distacca solo parzialmente durante le

fasi di pulizia della membrana. Pertanto, la massa di fango che rimane adesa costituirà lo strato di cake nella successiva fase di filtrazione.
Il modello di Li e Wang (2006) consente di determinare la variazione della massa depositatasi sulla superficie della membrana nel tempo, in tal modo è possibile conoscere istante per istante lo spessore del cake layer. Di seguito viene descritto dettagliatamente il modello di formazione del cake layer. In questa tesi si è fatto riferimento al modello di Li e Wang (2006) per sviluppare la parte fisica del modello integrato.

3.3.2.6 I modelli di permeazione frattale

I modelli di permeazione frattale si basano sulla teoria frattale e sulla legge di Darcy.
Un modello di permeazione frattale è stato proposto da Meng et al. (2005b) per valutare la permeabilità del cake formatosi sulla superficie di una membrana di microfiltrazione dopo la filtrazione di fango attivo. La microstruttura del cake layer è infatti generalmente disordinata e complicata e pertanto non può essere descritta a mezzo delle tradizionali teorie geometriche. La teoria frattale, invece, consente di caratterizzare gli oggetti irregolari presenti nel cake in termini di valore medio. Il modello di Meng et al. (2005b) include un numero limitato di parametri, facilmente determinabili, e non richiede un elevato sforzo computazionale. Tale modello risulta più preciso di altri modelli presenti in letteratura e basati sulla stessa teoria (Kaye, 1994; Xu et al., 1995). Il modello tuttavia, è stato validato solo indirettamente e richiede ulteriori verifiche per determinarne l'effettiva applicabilità.

3.3.2.7 I modelli di resistenza in serie

La resistenza del sistema filtrante rappresenta, senza dubbio, il parametro chiave per la valutazione dello sporcamento della membrana (Judd, 2006). Pertanto nello studio dei fenomeni di sporcamento si fa generalmente riferimento alle resistenza totale idraulica (R_{TOT}) del sistema è inversamente proporzionale alla viscosità (μ) ed al flusso (J) del permeato e direttamente proporzionale alla pressione di trans-membrana (TMP) (Equazione 3.39).

$$R_{TOT} = \frac{1}{\mu}\frac{TMP}{J} \tag{3.39}$$

Tale resistenza, mediante il modello di resistenza in serie, è tuttavia frazionabile in due macro contributi: la resistenza propria della membrana esercita al solo passaggio di acqua pulita (R_M) e la resistenza dovuta allo sporcamento della membrana (R_F). Quest'ultima, a sua volta, viene

ulteriormente suddivisa nel contributo dovuto al deposito di materiale solido sulla superficie della membrana (cake layer), (R_{CL}), ed a quello dovuto all'insinuarsi di particelle solide all'interno dei pori della membrana (pore blocking), (R_{PB}) (Lee et al., 2003; Meng et al., 2005a). Pertanto, la resistenza totale può essere anche espresse come:

$$R_{TOT} = R_M + R_{CL} + R_{PB} \tag{3.40}$$

Alcuni autori individuano nella R_F la resistenza dovuta al solo pore blocking e descrivono separatamente la R_{CL} (Wintgens et al., 2003, Chu e Li, 2005).
Li e Wang (2006), basandosi sulla suddivisione della superficie della membrana in n parti uguali di spessore ($\Delta\varepsilon$), propongono un ulteriore frazionamento della R_{TOT}, (Equazione 3.41), dove si tiene conto della resistenza dovuta al film di fango dinamico (R_{SF}) e la resistenza del cake di fango irremovibile (R_{SC}).

$$R_{TOT} = R_M + R_{PB} + R_{SF} + R_{SC} \tag{3.41}$$

Wisniewski e Grasmick (1998) introducono le resistenze relative allo sporcamento causato dalla frazione colloidale (Rco), dalla frazione sedimentabile (Rp) e solubile (Rs).

Jiang et al. (2003), nel frazionamento della R_{TOT}, enfatizzano l'esistenza di contributi dovuti alla componete irreversibile dello sporcamento e di altri legati, invece, alla componente di tipo reversibile. In particolare, Jiang et al. (2003) suddividono le resistenze in due grandi classi: resistenze reali e resistenze stimabili. Le prime sono rappresentate da R_M, R_{CL} e R_{PC}, mentre le seconde sono rappresentate dalla resistenza della membrana dovuta allo sporcamento irreversibile (R_{BW}), la quale è somma della R_M e della resistenza irreversibile dovuta al pore blocking ed al cake (R_{IRB} e R_{IRC}), la resistenza reversibile legata all'occlusione dei pori e del cake layer (R_{REB} e R_{REC}).

La stima più diretta e semplice delle resistenze caratterizzanti lo sporcamento, è realizzata tramite la misura della variazione di J e/o TMP durante le prove di filtrazione. L'osservazione specifica dello strato di cake, mediante l'acquisizione di immagini microscopiche, garantisce una accurata valutazione di contributi delle resistenze dovuti al deposito superficiale siano esso di natura reversibile o meno. In tal modo è possibile valutare il parametro resistenza specifica del cake (α) . Tale parametro consente di valutare, una volta nota la concentrazione di solidi sospesi presenti nella miscela liquida (MLSS) di valutare la R_{TOT} secondo la seguente espressione, (Chang et al., 2001):

$$R_{TOT} = \alpha MLSS \tag{3.42}$$

3.3.3 I modelli integrati

I modelli integrati, come anticipato in precedenza, rappresentano l'unione dei modelli biologici ed i modelli fisici. Tre sono i modelli integrati più utilizzati e citati dalla letteratura scientifica: il modello di Lee et al. (2002), il modello di Di Bella et al. (2008) ed il modello di Zarragoitia-González et al. (2008).

Nel modello di Lee et al. (2002) viene proposta l'integrazione del modello biologico ASM1 con un modello di sporcamento del tipo a resistenze in serie (descritto in precedenza). Le ipotesi di base del modello di Lee et al. (2002) sono:

- La completa ritenzione della biomassa da parte della membrana;
- l'influenza degli SMP, suddivisi in UAP e BAP, sulla qualità dell'effluente e sullo sporcamento della membrana;
- l'influenza degli SMP e degli MLSS sullo sporcamento della membrana.

Il modello di Lee et al. (2002) prevede pertanto l'introduzione di una nuova variabile nel modello biologico ASM1, rappresentata da S_{SMP}, che esprime la concentrazione di SMP nel mixed liquor. Vengono, inoltre, introdotti quattro nuovi processi: la crescita aerobica ed anossica della biomassa legata all'utilizzo del substrato derivato da SMP (S_{SMP}) e la lisi dei microrganismi eterotrofi ed autotrofi con conseguente produzione di SMP. I primi due processi vengono descritti secondo una cinetica di Monod introducendo i parametri μ_{SMP} e K_{SMP} che rappresentano rispettivamente la velocità massima di crescita con utilizzo di SMP ed il coefficiente di semisaturazione per la crescita con utilizzo di SMP. Mentre, i processi di lisi vengono descritti secondo una cinetica del primo ordine che prevede una diretta proporzionalità tra gli SMP prodotti per lisi della biomassa eterotrofa ed autotrofa e la concentrazione delle rispettive biomasse, secondo un coefficiente di proporzionalità rappresentato rispettivamente dai parametri $K_{H,SMP}$ e $K_{A,SMP}$.

Per quanto riguarda invece il modello di sporcamento, esso si basa sulla valutazione della R_{TOT} calcolata come somma tra R_M ed il prodotto (α MLSS). Gli autori ritenendo trascurabile il contributo degli SMP sullo sporcamento della membrana trascurano il contributo della resistenza dovuta allo sporcamento interno.

Il modello di Di Bella et al. (2008) integra il modello ibrido ASM1-SMP proposto da Lu et al. (2001) con il modello fisico proposto da Li e Wang (2006), la variazione del profilo di concentrazione del COD all'interno del cake

layer viene inoltre modellata secondo la teoria del deep-bed (Kuberkar & Davis, 2000). Le ipotesi di base del modello di Di Bella et al. (2008) sono:

- la componente particellata biodegradabile subisce l'idrolisi e, successivamente, viene degradata dai batteri eterotrofi;
- la produzione di UAP è dovuta al metabolismo batterico;
- la produzione di BAP è dovuta al decadimento della biomassa;
- la degradazione di UAP e BAP avviene ad opera di batteri eterotrofi;
- si considera la completa ritenzione delle componenti particellate del COD all'interno del reattore ad opera della membrana; tali componenti vengono allontanate dal sistema attraverso l'estrazione del fango di supero;
- si considera infine la parziale ritenzione delle componenti solubili del COD all'interno del reattore ad opera della membrana.

Tale modello, applicato e calibrato per un impianto pilota del tipo SMBR alimentato con refluo reale, ha mostrato una ottima capacità di descrivere i fenomeni biologici di rimozione della sostanza organica ed ossidazione dell'azoto ammoniacale insieme ai fenomeni di sporcamento della membrana evidenziando in particolare il contributo del cake layer nella ritenzione parziale dei composti solubili.

Il modello di Zarragoitia-González et al. (2008) integra il modello ASM1-SMP (Lu et al., 2001) opportunamente modificato considerando la modellazione degli MLSS (secondo quanto proposto da Cho et al. (2002)), con una versione modificata del modello di Li e Wang (2006). In tale circostanza l'obiettivo del modellatore è quello di descrivere la variazione della TMP e valutare l'influenza che l'alternanza dell'aerazione e dei cicli di filtrazione ha sullo sporcamento della membrana. Nel modello biologico gli autori assumono la presenza dei solo gli organismi eterotrofi e descrivono solo il loro processo aerobico di degradazione. Gli unici processi biologici presi in considerazione sono il processi di idrolisi aerobica degli organismi eterotrofi, i processi di crescita aerobica con utilizzo di substrato solubile velocemente biodegradabile (S_S) e con utilizzo di SMP (S_{SMP}), i processi di lisi degli eterotrofi ed di lisi con produzione di S_{SMP} ed il processo di aerazione. Dallo schema concettuale della parte biologica del modello, illustrato in Figura 3.14, si evince che durante il processo di idrolisi il substrato lentamente biodegradabile (X_S) viene inizialmente convertito in solubile biodegradabile (S_S) e poi degradato dalla biomassa eterotrofa. Inoltre, una frazione dei prodotti dei processi di idrolisi viene convertita in materiale organico solubile inerte (S_I). Gli UAP vengono direttamente prodotti attraverso il metabolismo del substrato originario, mentre i BAP derivano dal decadimento della biomassa attiva.

Durante i processi di lisi, i prodotti della morte cellulare sono tipo particellato inerte (X_I) , particellato lentamente biodegradabile (X_S), solubile inerte (S_I) e prodotti associati alla biomassa (S_{BAP}). Durante il processo idrolitico, l'X_S

prodotto dalla lisi viene trasformato in S_S e direttamente utilizzato dalla biomassa come substrato. Analogamente, i BAP prodotti per via del decadimento della biomassa attiva possono essere degradati dopo il processo idrolitico dalla biomassa eterotrofa. Mediante la combinazione di tutte le componenti particellate sono determinati i solidi sospesi nel mixed liquor X_{TSS}.
Per la modellazione dello sporcamento della membrana gli autori hanno adattato il modello proposto da Li e Wang (2006). In particolare, contrariamente a Li e Wang (2006), gli autori hanno tenuto in conto delle variazioni del sistema biologico nel calcolo della TMP. Per la determinazione delle resistenza totale del sistema filtrante è stato utilizzato lo stesso approccio delle resistenze in serie proposto da Li e Wang (2006). Le due parti del modello (fisica e biologica) sono state collegate grazie alle variabili che appartengono ad entrambe le parti quali X_{TSS} e S_{SMP}.
Anche il modello di Zarragoitia-González et al. (2008) ha mostrato degli ottimi risultati, tuttavia tale modello presenta il limite di potere descrivere il processo di filtrazione solo in condizioni di flusso costante.

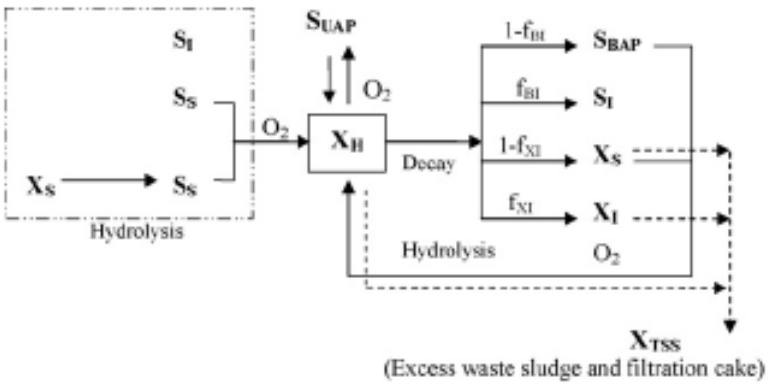


Figura 3.14 Schema concettuale della parte biologica del modello di Zarragoitia-González et al. (2008)

Capitolo 4

Analisi di sensitività: fondamenti e metodologie

4.1 Introduzione

Un modello matematico, costituito da una serie di equazioni, fattori di input e variabili, consente di investigare, mediante approssimazioni matematiche, sistemi complessi per i quali le sperimentazioni fisiche risultano spesso onerose in termini di tempo e di denaro, se non impossibili.

È importante sottolineare che il termine fattore denota un qualsiasi input (variabile, parametro etc.) di cui si tiene conto nello studio e nella messa a punto di un modello. I valori dei parametri e delle variabili di input di un modello sono tuttavia soggetti a diverse sorgenti di incertezza che includono gli errori di misura, l'assenza di informazioni e la scarsa o parziale conoscenza dei meccanismi e dei processi intrinseci del sistema che si intende modellare (Saltelli et al., 2000). Ciò impone dei limiti di confidenza nella risposta del modello.

Al fine di delineare la regione di confidenza del modello e delle sue predizioni è necessario conoscere quanto la risposta del modello (output del modello) sia influenzata dall'incertezza dei valori delle variabili di input e dei parametri dello stesso. Il processo di analisi di sensitività (AS) permette di determinare, all'interno di limiti ragionevoli, quali parametri o variabili di input hanno sull'output del modello un effetto che può essere considerato trascurabile, significativo, lineare o non lineare (Campolongo e Braddock, 1999). L'AS, dunque, studia come la variazione degli output di un modello (sia esso numerico e non) può essere attribuita, qualitativamente o quantitativamente, a diverse sorgenti di variazione, e quale sia la relazione che intercorre tra le informazioni di input e quelle di output di un modello (Rosen, 1991). Essa, è un supporto fondamentale nella messa a punto, l'uso e l'analisi

dei risultati di un modello matematico sia esso diagnostico che prognostico (Tarantola e Saltelli, 2003).

4.2 Perché effettuare una analisi di sensitività

Svariate possono essere le ragioni per le quali viene effettuata l'AS di un modello numerico, le quali risultano funzione dell'obiettivo che il modellatore si prefigge nella messa a punto del modello stesso. Per un ingegnere progettista, l'AS può rappresentare il processo attraverso il quale valutare alternative progettuali con la finalità di individuare la scelta migliore (Turanyi, 1990a). Per un chimico, l'AS può essere mirata alla individuazione delle relazioni che intercorrono tra gli input cinetici o termodinamici e gli output misurabili di una reazione. Per un ingegnere informatico l'AS può essere mirata alla individuazione della robustezza e dell'affidabilità di un software rispetto a diverse ipotesi iniziali. Questi diversi scenari presentati hanno tutti in comune l'obiettivo di investigare come un dato modello computazionale risponde alla variazione dei parametri, delle variabili e delle ipotesi iniziali. Il modellatore, pertanto, conduce l'AS di sensitività per determinare:

a) se il modello descrive in modo appropriato il sistema o il processo modellato;
b) quali siano i fattori che contribuiscono maggiormente alla variazione dell'output e quali, invece, richiedono ulteriori studi al fine di migliorarne la conoscenza di base;
c) i parametri del modello che risultano poco significativi e che possono essere esclusi dal modello finale;
d) se esiste una regione nello spazio dei fattori di input per cui la variazione del modello risulta massima;
e) le regioni ottimali all'interno dello spazio dei fattori da utilizzare in un successivo studio di calibrazione;
f) se e quali fattori o gruppi di essi interagiscono tra di loro.

Relativamente al punto a), un modello non descrive in modo appropriato i processi coinvolti se esso è fortemente dipendente dai fattori supposti non influenti o se il range di predizione del modello è fisicamente improbabile. In tal caso, l'AS evidenzia la necessità di rivedere la struttura del modello stesso.

Per quanto concerne il punto b), invece, l'AS può aiutare il modellatore a decidere se i parametri stimati sono sufficientemente precisi da fornire una risposta del modello affidabile. Se ciò non accade, è necessario migliorare la stima di quei parametri che forniscono la maggiore incertezza delle predizioni del modello. Se la risposta del modello appare congruente con la conoscenza che si ha in merito al sistema che si intende modellare, l'AS consente invece di migliorare il modello dando indicazioni sulla preventiva misura dei fattori più

influenti e pianificando un opportuno processo di sperimentazione. Il processo di sperimentazione, necessario per collezionare i dati utili per la valutazione dei parametri, rappresenta infatti una fase preliminare dello studio di identificazione dei parametri piuttosto complessa e onerosa sia in termini economici che di tempo (Guijer, 2008). Una accurata AS dei parametri del modello agevola la fase preliminare di pianificazione del processo sperimentale consentendo di pianificare un piano sperimentale ad hoc al fine di trarre più informazioni utili possibili dai dati che si intende rilevare (Jones, 2000; Cullen e Frey, 1999). In tal modo è possibile minimizzare l'incertezza dei risultati del modello legata agli errori di misura.

Per quanto riguarda il punto c), si definiscono poco significativi quei parametri la cui variazione non produce cambiamenti rilevanti nell'output del modello. Nel caso in cui il modello risultasse più complesso rispetto alle necessità del modellatore tutti quei fattori, processi e quindi parametri che risultano poco significativi all'oggetto dello studio possono essere eliminati (Saltelli et al., 2000).

Nel punto e) viene sottolineata la necessità di una ottimizzazione globale. In tal modo lo spazio dei fattori viene investigato nella sua interezza e non nell'intorno di alcuni punti nominali.

Gli effetti combinati dei fattori di un modello, punto f), non possono essere espressi dalla somma dei singoli effetti. Ciò implica una interazione tra i fattori che può avere implicazioni importanti nello studio di modellazione.

L'AS può quindi giocare un ruolo importante in tutte le fasi di modellazione, nella verifica e validazione del modello, nel corso del processo di messa a punto e di affinamento dello stesso (Kleijnen, 1995; Kleijnen e Sargent, 2000; Fraedrich e Goldberg, 2000).

L'AS può essere condotta prima della fase di calibrazione del modello al fine di investigare il ruolo di ogni parametro ed identificare per esempio il set di fattori candidati ad essere calibrati. La necessità di individuare un set di parametri da sottoporre al processo di calibrazione scaturisce laddove il sistema modellato risulta complesso ed overparametrizzato, rispetto ai dati sperimentali disponibili. La preliminare identificazione di quei parametri del modello che risultano essere poco influenti sull'output del modello rende meno laboriosa e dispendiosa la fase di calibrazione stessa (Weijer e Vanrolleghem, 1997).

Inoltre, l'AS può anche fornire informazioni dettagliate riguardo alla robustezza degli output del modello laddove quest'ultimo viene utilizzato come strumento decisionale (Ward e Carpenter 1996; Phillips et al., 2000; Limat et al., 2000; Saltelli et al., 2000). Di certo, le informazioni tratte dall'AS danno un contributo fondamentale durante le fasi di sviluppo, verifica, calibrazione, identificazione di un modello matematico. Tale affermazione è tanto più veritiera quanto più complesso è il modello in questione. Nel caso specifico dei modelli per la simulazione degli impianti di depurazione la complessità dei

modelli si scontra spesso con la overparametrizzazione e la mancanza di dati utili per la calibrazione. Tale circostanza induce spesso a fare delle assunzioni ad esempio sui valori dei parametri e delle variabili di input le quali possono avere un effetto influente sulla risposta del modello.

4.3 Generalità sulle proprietà delle classi di analisi di sensitività

Diverse tecniche di AS sono state proposte in letteratura e applicate ai più svariati modelli matematici di sistemi ingegneristici, economici, fisici, medici, sociali etc. (tra gli altri: Baniotopoulos, 1991; Cheng, 1991; Merz et al., 1992; Helton and Breeding, 1993; Agro et al., 1997; Beck et al., 1997; Oh and Yang, 2000; Kewley et al., 2000, Campolongo et al., 2007). Tali tecniche possono essere suddivise, sulla base dello spazio fattoriale di interesse, in due grandi classi: metodi di analisi di sensitività locale (ASL) e metodi di analisi di sensitività globale (ASG).

I metodi di analisi locale ASL focalizzano l'attenzione sull'impatto locale che i fattori di input hanno sull'output di un modello (Rabitz, 1989; Turanyi, 1990). La ASL viene generalmente condotta mediante il calcolo di derivate parziali delle funzioni di output rispetto alle variabili di input; tali metodi vengono infatti anche chiamati "metodi basati sulle derivate". Al fine di valutare tali derivate numericamente, i parametri di input vengono fatti variare all'interno di un intervallo di variazione nell'intorno di un valore nominale. Gli strumenti di calcolo disponibili per l'applicazione dei metodi di ASL consentono la valutazione simultanea di un elevato numero di coefficienti di sensitività. In tal modo viene risolto il problema chiamato "*inverse problem*" che si verifica, ad esempio, quando si vuole trovare il modo per calcolare mediante calcolo inverso il valore delle costanti cinetiche di reazioni, i cui prodotti non sono direttamente misurabili, basandosi sulla concentrazione di prodotti finali di una reazione che segue un'altra cinetica (Rabitz, 1989).

L'ASL può essere vista come un particolare caso di approccio *one factor at a tim*e (OAT), poiché durante la variazione del singolo fattore tutti gli altri vengono mantenuti costanti.

I metodi di ASL risultano poco utili laddove l'obiettivo dell'analisi è quello di confrontare l'effetto della variazione dei diversi fattori di input sugli output del modello, poiché in tal caso l'incertezza relativa di ogni fattore di input dovrebbe essere pesata. Ciò può essere ottenuto mediante una sorta di analisi differenziale, dove viene considerato un rapporto incrementale. Ad esempio, Capaldo e Pandis (1997), hanno considerato la seguente misura di sensitività:

$$s_i = \frac{x_i}{y}\frac{\partial y}{\partial x_i} \tag{4.1}$$

in tal modo è possibile valutare l'effetto che la perturbazione del fattore x_i ha sulla variazione relativa della variabile y. s_i può essere inoltre valutata come:

$$s_i = \frac{\ln y - \ln y_b}{\ln x_i - \ln x_{ib}} \tag{4.2}$$

dove il pedice b indica il valore di base e x_i un generico fattore di input. Ad ognuno dei fattori x_i viene associata una diversa variazione rispetto al valore di base (o nominale). Tale approccio è applicabile quando la variazione attorno al valore nominale, di ognuna delle variabili di input, risulta essere talmente piccola da potere assumere verosimilmente lineare la relazione che intercorre tra input e output. In generale, il range di variazione viene considerato identico per tutte le variabili (ad esempio ±5% del valore nominale come indicato da Falls et al., 1978). In letteratura è stato riconosciuto che laddove il modello risulta non lineare ed un certo numero di variabili risultano essere affette da incertezze, di diverse ordini di grandezza, è consigliabile utilizzare un metodo di analisi sensitività di tipo globale (Cukier et al., 1973).

I metodi di ASG sono stati ampiamente discussi in letteratura, tra gli altri da Cukier et al. (1978), Iman e Helton (1988), Sobol (1990), Helton et al. (1991) e Saltelli (2000). Attraverso la ASG viene valutata la risposta globale che la variazione contemporanea di tutti i fattori di input del modello ha sugli output dello stesso, esplorando una regione finita dello spazio temporale preso in considerazione (Cukier, 1973; Sobol, 1993). In particolare, nella ASG l'incertezza dell'output del modello viene associata all'incertezza dei fattori di input e descritta, tipicamente, da funzioni di distribuzione di probabilità che coprono i range di variazione dei fattori. Le proprietà fondamentali dell'analisi di sensitività di tipo globale sono due:

1) L''influenza del fattore di scala e della forma della distribuzione: in particolare si tiene conto dell'effetto che il range di variazione del singolo fattore e la rispettiva forma della funzione di densità di probabilità hanno sulla stima della sensitività dello stesso.
2) Media multidimensionale: la stima della sensitività di ogni fattore viene effettuata variando contemporaneamente tutti i fattori di input.

4.4 ASL: specificità ed applicazioni

Come detto nei paragrafi precedenti, la ASL ha l'obiettivo di individuare l'impatto locale che la variazione di uno dei fattori di input ha sugli output del

modello (Rabitz, 1989; Turanyi, 1990); La ASL viene condotta generalmente applicando l'approccio *one at a time* (OAT). Tale approccio prevede la variazione di un fattore alla volta mantenendo costanti e pari al valore centrale (rispetto alla propria distribuzione di probabilità) tutti gli altri fattori. In tal modo, l'indice di sensitività di uno specifico fattore dipende esclusivamente dai valori centrali di tutti gli altri.

I metodi di ASL presenti in letteratura hanno la caratteristica di essere molto efficienti in termini computazionali, tuttavia sono inefficienti in termini di tempo di programmazione (Saltelli et al., 2008). Tali metodi richiedono, ad esempio, al fine di eseguire le operazioni di analisi OAT, l'intervento da parte del modellatore sul codice aumentando così l'incertezza legata agli errori di programmazione. Inoltre, l'utilizzo di un metodo di analisi del tipo ASL può influenzare in modo rilevante l'esito dell'analisi qualora l'input del modello risulta incerto e la linearità del modello non è nota (Saltelli et al., 2008). Infatti, le derivate danno informazioni sulla sensitività del parametro solo rispetto al punto in cui esse vengono calcolate e non forniscono alcuna informazione riguardo alla restante parte dello spazio parametrico. Nel caso in cui il modello risulta lineare, le proprietà dello stesso rispetto ad un punto dello spazio parametrico, distante dal punto in analisi, possono essere valutate facilmente mediante estrapolazione lineare (Saltelli et al., 2008). Ciò non può essere fatto qualora il modello risulti non lineare.

Di seguito verranno discusse le peculiarità delle diverse funzioni di sensitività utilizzate nell'approccio locale ed alcune applicazioni nel caso di modelli per la simulazione di impianti di trattamento dei reflui.

4.4.1 Funzioni di sensitività

Particolare attenzione, nell'applicazione dell'ASL, ricopre la modalità di misura della sensitività. L'esito dell'ASL, ad esempio, di un modello per la simulazione di un impianto di depurazione, può essere fortemente influenzato dalle condizioni operative, dalla caratterizzazione del refluo influente e dalla natura dell'indice e/o coefficiente di sensitività utilizzato.

La misura della sensitività locale di un modello deterministico, $y_{M,i}^{L}$, rispetto al valore del parametro, $\theta_{M,j}$, è rappresentata generalmente dalla pendenza della funzione $y_{M,i}^{L}\left(\overline{\theta}_{M}\right)$ calcolata rispetto al componente $\theta_{M,j}$ del vettore dei parametri: $\partial y_{M,i}^{L} \big/ \partial y_{M,j}$. Poiché tale misura di sensitività descrive la variazione assoluta di una variabile di output del modello per variazione unitaria

(assoluta) del valore del parametro, essa dipende tanto dall'ordine di grandezza della variabile di output quanto da quello del parametro. Tale circostanza rende impossibile il confronto tra le misure di sensitività di diverse variabili di output o di una stessa variabile ma calcolate rispetto a diversi parametri (Reichert, 2009). Per tale ragione, è importante riferirsi alle unità relative delle variabili di output e/o dei parametri. Ciò porta alle seguenti definizioni di sensitività:

$$s_{i,j}^{loc,a,a}\left(\overline{\theta}_M\right) = \frac{\partial y_{M,i}^L}{\partial \vartheta_{M,j}} \tag{4.3a}$$

$$s_{i,j}^{loc,a,r}\left(\overline{\theta}_M\right) = \theta_{M,j}\frac{\partial y_{M,i}^L}{\partial \vartheta_{M,j}} \tag{4.3b}$$

$$s_{i,j}^{loc,a,r}\left(\overline{\theta}_M\right) = \frac{1}{y_{M,i}^L}\frac{\partial y_{M,i}^L}{\partial \vartheta_{M,j}} \tag{4.3c}$$

$$s_{i,j}^{loc,r,r}\left(\overline{\theta}_M\right) = \frac{\theta_{M,j}}{y_{M,i}^L}\frac{\partial y_{M,i}^L}{\partial \vartheta_{M,j}} \tag{4.3d}$$

dove "a" e "r" rappresentano rispettivamente il contributo "assoluto" e "relativo" della variabile o del parametro. Pertanto, la sensitività espressa secondo la relazione 4.3a descrive, secondo una approssimazione lineare, la variazione (assoluta) della variabile *i*, $y_{M,i}^L$, per unità di variazione (assoluta) del parametro *j*, $\theta_{M,j}$. La sensitività espressa secondo la relazione 4.3b descrive, secondo una approssimazione lineare, la variazione (assoluta) della variabile *i*, $y_{M,i}^L$, per variazione (relativa) del parametro *j*, $\theta_{M,j}$. La sensitività espressa secondo la relazione 4.3c descrive, secondo una approssimazione lineare, la variazione (relativa) della variabile *i*, $y_{M,i}^L$, per unità di variazione (assoluta) del parametro *j*, $\theta_{M,j}$. Infine, la sensitività espressa secondo la relazione 4.3d descrive, secondo una approssimazione lineare, la variazione (relativa) della variabile *i*, $y_{M,i}^L$, per variazione (relativa) del parametro *j*, $\theta_{M,j}$.

Le misure di sensitività espresse secondo le relazioni 4.3a e 4.3c non sono adatte al confronto delle sensitività di diversi parametri rispetto ad una stessa variabile di output del modello. La misura di sensitività espressa secondo la relazione 4.3b rappresenta invece la scelta migliore per il confronto della

sensitività di una variabile di output del modello rispetto a diversi parametri. Per confrontare o mediare la sensitività di variabili di output di un modello aventi unità di misura differenti è tuttavia necessario rendere adimensionale tali variabili. La via più semplice per fare ciò è quella di utilizzare una misura di sensitività adimensionale quale la sensitività "relativa-relativa" espressa secondo la relazione 4.3d.

4.4.2 Applicazioni dei metodi di ASL

La maggiore semplicità applicativa della ASL ha fatto si che la gran parte degli studi ed applicazioni di AS riportati in letteratura siano di tipo locale (Confalonieri et al., 2010), nonostante gli svantaggi, sopra citati, infatti i modellatori sembrano ancora riluttanti nell'abbandonare tale approccio (Saltelli e Annoni, 2010). Nel campo della modellazione degli impianti di trattamento dei reflui gli studi di analisi di sensitività riportati in letteratura sono quasi completamente di tipo locale. Procedure, protocolli e tecniche applicate si riferiscono sempre ad analisi di tipo locale. Di seguito vengono riportati solo alcuni degli esempi presenti in letteratura.

Weijer e Vanrolleghem (1997) propongono una procedura per la scelta del set di parametri identificabili, a partire dai dati di campo disponibili, per un modello del tipo ASM1, utilizzato per simulare i processi all'interno di un impianto reale. Nella procedura proposta riveste un ruolo fondamentale la fase di selezione del set di parametri che risulta sensibile per gli output di riferimento che è di tipo locale. Gli autori, dopo una prima assunzione dei valori dei parametri da analizzare (detti *a priori*) valutano quanto sensibile la risposta del modello è al variare del singolo valore del parametro rispetto al valore *a priori* (θ_0). In particolare, lo spazio parametrico viene investigato in accordo allo schema di campionamento Latin Hypercube Sampling (LHS) il quale si esplica in un campionamento stratificato dello spazio parametrico. Una volta campionato lo spazio parametrico, la sensitività del singolo parametro θ_i sulla variabile di riferimento y_j rispetto al valore di default del parametro θ_{0i}, calcolata sugli *N* valori campionati, viene determinata dagli autori nel seguente modo:

$$S_{\vartheta i}^{yj} = \frac{\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\left|Y_{\theta i}^{j}(k)\right|}{\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} y^{j}(k,\theta_0)}\frac{\delta\theta_i}{\theta_{0i}} \tag{4.4}$$

dove $\delta\theta_i$ rappresenta la variazione del valore del parametro i-simo rispetto al proprio valore di default (θ_{0i}), $\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\left|Y_{\theta i}^{j}(k)\right|$ rappresenta la media (calcolata rispetto agli N valori campionati) dei valori assoluti della funzione di output $Y_{\theta i}^{j}(k)$ quest'ultima viene calcolata rapportando la variazione della variabile y_j alla variazione del parametro. $\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N} y^{j}(k,\theta_0)$ rappresenta la media degli scarti dei valori simulati in corrispondenza del parametro di default e dei valori misurati.

Il valore del coefficiente di sensitività di ogni parametro (Equazione 4.4) viene poi normalizzato, per ogni variabile di riferimento, rispetto al valore massimo del coefficiente di sensitività del generico parametro ottenuto per quella variabile; i parametri aventi valori del coefficiente di sensitività normalizzato maggiori di 0.2 vengono considerati sensibili per la variabile di riferimento.

Altra applicazione di ASL viene presentata da Lee et. al (2006) nel confronto tra l'utilizzo del modello ASM3 con integrazione del modulo EAWAG Bio-P (Rieger et al., 2001) ed il modello ASM2d, per la simulazione biologica dei nutrienti in un impianto a scala pilota a cinque stadi. L'ASL condotta dagli autori ha come obiettivo l'individuazione della sensibilità dei parametri dei modelli in condizioni stazionarie. L'analisi viene condotta variando, ad intervalli pari a 5% (in un range che va dal 50 al 200%), il valore di default del singolo parametro mantenendo gli altri parametri fissi e pari al loro valore di default originario. La sensitività del singolo parametro viene calcolata sulla base del valore della somma pesata degli scarti quadratici medi normalizzati di tutte le variabili di output prese in considerazione; una maggiore variazione di tale somma esprime una maggiore sensitività del parametro.

Di Bella et al. (2008) al fine di selezionare il set di parametri, del modello integrato proposto, da sottoporre a calibrazione applicano una analisi di sensitività di tipo locale. Nel caso specifico, ad ogni parametro del modello viene assegnato un range di variazione ed una distribuzione uniforme. Il singolo parametro viene fatto variare con modalità OAT, all'interno del proprio range di variazione. Il coefficiente di sensitività di ogni parametro *j* relativamente alla variabile y_i viene espresso come segue:

$$s_{i,j} = \frac{\Delta\theta_j}{ys_i}\frac{\partial y_i}{\partial\theta_j} \tag{4.5}$$

dove $\Delta\theta_j$ rappresenta la variabilità del *j*-simo parametro, ys_i è il valore di riferimento della variabile utilizzato per adimensionalizzare. Gli autori, analogamente a quanto proposto da Weijer e Vanrolleghem (1997), identificano come sensibili i parametri il cui valore del coefficiente di sensitività riscalato risulta >0.2.

Brun et al (2002) propongono una procedura di ASL che prevede una pre-selezione dei parametri che possono essere ragionevolmente stimati a partire dai dati misurati disponibili (analisi di identificabilità). Gli autori, definiscono tre classi di incertezza, a cui i parametri del modello appartengono. Alla classe 1 appartengono i parametri ai quali è associata la minore incertezza, la variabilità attorno al valore medio per questi parametri è pari al 5%. La classe 2 è quella di media incertezza, ai parametri che vi appartengono è associata una variabilità attorno al valore medio del 25%. Infine, la classe 3 è quella dei parametri ai quali è associata la maggiore incertezza, la variabilità attorno al valore medio per questi parametri è del 50%. Una delle misure di sensitività proposte dagli autori è δ_j^{msqr} definita come segue:

$$\delta_j^{msqr} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} s_{ij}^{2}} \tag{4.6}$$

essa rappresenta, relativamente all'output di riferimento, per il parametro *j* la radice quadrata della media dei quadrati dei coefficienti di sensitività (s_{ij}) relativi agli *n* valori campionati; maggiore è il valore di δ_j^{msqr} maggiore è l'influenza che il parametro *j* ha sull'output del modello. La procedura di Brun et al. (2002) è stata applicata al caso di un modello del tipo ASM2d al fine di selezionare il subset di parametri da sottoporre a calibrazione (Brun et al., 2002). La stessa procedura è stata inoltre applicata a diversi modelli di ecosistemi acquatici (e. g. Omlin et al., 2001; Lindenschmidt, 2006; Anh et al., 2006; Mieleitner and Reichert, 2006).

4.5 ASG: specificità ed applicazioni

L'ASG, come detto in precedenza, consente di quantificare l'impatto che l'intero spazio parametrico ha sull'output del modello.

Le tecniche di analisi ASG vengono generalmente suddivise in tre grandi categorie: (1) tecniche basati sulla varianza, quali ad esempio il metodo di Sobol' (Sobol', 1990) e il Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST) (Cukier et al., 1973, 1978; McRae et al.,1982; Saltelli et al.,1999); (2) metodi globali di tipo screening, ad esempio il metodo Morris (Morris, 1991) e il metodo Latin

Hypercube-OAT (LH-OAT) (van Griensven et al., 2006); (3) tecniche basate sulla regressione lineare, ad esempio l'analisi di regressione lineare, la misura di correlazione e l'analisi di regressione a step (Helton, 1993).
Per semplicità di seguito verranno presentati solo i metodi di ASG, appartenenti alle classi prima elencate, che sono stati utilizzati in questa tesi.

4.5.1 Metodi basati sulla varianza

I metodi basati sulla varianza studiano quanto la varianza degli output di un modello dipenda dall'incertezza dei fattori di input e come essa possa essere di conseguenza decomposta (Saltelli et al., 2008). Per comprendere il principio basilare di tali metodi è necessario comprendere che l'analisi di sensitività di un modello può anche essere effettuata sulla base dei valori medi degli output dello stesso. Ad esempio, nell'analisi di rischio l'output del modello può essere esso stesso un valore medio (tra diversi componenti). La decomposizione del livello assoluto di rischio nelle diverse componenti di sistema può aiutare a comprendere su quale componente concentrare l'attenzione al fine di ridurre il rischio.

I vantaggi dei metodi basati sulla varianza sono da attribuirsi essenzialmente alle peculiarità degli stessi, sintetizzabili come segue (Saltelli et al., 2008) :

- la misura di sensitività fornita è indipendente dalla struttura del modello;
- capacità di cogliere l'influenza dell'intero range di variazione di ogni singolo fattore di input;
- possibilità di valutare l'effetto di interazione tra i fattori di input.

L'unico svantaggio di tali metodi è da attribuirsi ai lunghi tempi computazionali che essi richiedono, motivo per cui negli ultimi anni diversi studi sono stati effettuati con l'obiettivo di individuare degli algoritmi di calcolo più efficienti.

L'AS, come ampiamente discusso in precedenza, può essere condotta per scenari di analisi differenti. Di seguito viene fornito un elenco dei possibili scenari e la relativa spiegazione dettagliata, al fine di rendere più chiaro quale sia il parametro e/o il coefficiente a cui riferirsi nell'applicazione dei metodi basati sulla varianza (Saltelli et al., 2004):

- nello scenario detto di "*Factor Priorization*" (FP) l'obiettivo del modellatore è quello di individuare quale fattore (o gruppi di fattori), una volta fissato al proprio valore reale, fornisce una sostanziale riduzione della varianza dell'output del modello. In altre parole il fattore (o gruppi di fattori) identificato rappresenta quel fattore che fornisce un contributo maggiore alla varianza dell'output del modello (Tarantola et al. 2000);

- nello scenario di "*Factor Fixing*" (FF) l'obiettivo del modellatore è quello di individuare quale fattore (o gruppi di fattori) fornisce un contributo che può essere definito ininfluente sulla varianza dell'output; il valore del fattore così individuato può pertanto essere fissato in un punto qualsiasi del proprio range di variazione; questa analisi può essere condotta su gruppi di fattori, specialmente nel caso di modelli complessi, per individuare i fattori non influenti per le analisi successive;
- nello scenario di "*Cutting Variance*" (CV) l'obiettivo del modellatore è quello di ridurre la varianza dell'output del modello al di sotto di un fissato valore di tolleranza; tale tipologia di obiettivo risulta fondamentale nella conduzione delle analisi di rischio o di fattibilità laddove l'interesse dell'analista è, ad esempio, quello di sapere se l'incertezza della fattibilità di un dato sistema di componenti rientra o meno all'interno di un certo grado di tolleranza (Saltelli e Tarantola, 2002) ;
- nello scenario di "*Factor Mapping*" (FM) l'obiettivo del modellatore è quello di valutare quale sia il valore dei fattori di input per cui la risposta del modello rientra in un dato range (Campolongo et al., 2007).

4.5.1.1 Il metodo Extended-Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST)

Il metodo Extended- FAST, come dice lo stesso nome, è una estensione del metodo proposto negli anni 70 (Cukier et al., 1973; Schaibly and Shuler, 1973; Cukier et al., 1978), ed è basato sul teorema della decomposizione della varianza.
In sintesi, il teorema della decomposizione della varianza dice che la varianza dell'output del modello (*V(Y)*) può essere partizionata nel seguente modo:

$$V(Y) = \sum_{i=1}^{n} D_i + \sum_{1 \le j \le n}^{n} D_{ij} + \ldots + \sum_{i \le \ldots n}^{n} D_{1\ldots n} \tag{4.7}$$

dove D_i rappresenta l'effetto del primo ordine di ogni fattore x_i ($D_i = V[E(Y/x_i)]$) e D_{ij} ($D_{ij} = V[E(Y/x_i, x_j)] - D_i - D_j$) per tutti gli n fattori rappresenta l'interazione tra i fattori (con E =valore atteso e V= varianza).

Per comprendere le peculiarità del metodo è importante fare una review del metodo FAST originario.
Sia

$$y = f(x) \tag{4.8}$$

il modello in analisi, dove y rappresenta l'output, il cui valore dipende dal vettore x degli n fattori di input, $x = (x_1, x_2, ..., x_n)$. Si assuma che lo spazio dei fattori di input sia di dimensione n ipercubica:

$$K^n = (x | 0 \le x_i \le 1; i = 1,..., n) \tag{4.9}$$

e si assuma che x sia un vettore generato in modo random con funzione di densità di probabilità $P(x) = P(x_1, x_2, ..., x_n)$; il momento di ordine r della variabile y, $\langle y^{(r)} \rangle$, rappresenta una sintesi statistica utile nell'applicazione del metodo .

Cukier et al. (1973) hanno notato che utilizzando una trasformazione multidimensionale di Fourier della funzione f è possibile decomporre la varianza della variabile y in funzione del vettore dei fattori di input x e calcolare gli effetti principali e le interazioni di ogni ordine. La complessità computazionale della decomposizione della frequenza multidimensionale della funzione f ha portato gli autori a suggerire una decomposizione monodimensionale, ciò viene fatto esplorando lo spazio parametrico K^n lungo una curva definita da un set di equazioni parametriche come espresso di seguito (Equazione 4.10),

$$x_i(s) = G_i(\sin \omega_i s) \qquad \forall i = 1,2,...n \tag{4.10}$$

dove s è una variabile scalare che varia nel range che va da $-\infty$ a $+\infty$, Gi rappresentano le funzioni di trasformazione, e ω_i rappresenta il set delle diverse frequenze associate ad ogni singolo fattore.

Mentre s varia, tutti i fattori cambiano contemporaneamente lungo una curva che sistematicamente esplora lo spazio K^n. Ogni fattore x_i oscilla periodicamente con frequenza ω_i qualunque sia la funzione Gi. L'output y mostra diverse periodicità in funzione delle diverse frequenze ω_i, qualunque sia il modello f. Se l'i-simo fattore ha una influenza rilevante sull'output y del modello, le oscillazioni y alla frequenza ω_i devono essere di ampiezza elevata. Questa è la base per il calcolo della misura di sensitività, che è fondata, per ogni fattore x_i, sui coefficienti della corrispondente frequenza ω_i e sulle rispettive armoniche. La curva esplorata conduce arbitrariamente in un qualsiasi punto x

del dominio di input se e solo se il set di frequenze usate è infinito. Per assicurarsi di ciò bisogna verificare che nessuna delle frequenze può essere ottenuta come combinazione lineare delle altre utilizzando coefficienti interi, e cioè:

$$\sum_{i=1}^{n} r_i \omega_i \neq 0 \tag{4.11}$$

dove i coefficienti r_i variano nel range $-\infty$ a $+\infty$.
Nel caso in cui la verifica di cui sopra (Equazione 4.11) è positiva, il momento $\left\langle y^{(r)} \right\rangle$ può essere ricavato mediante il teorema ergodico (Weyl, 1938), ed indicata con $\bar{y}^{(r)}$.
La varianza D del modello viene pertanto espressa come segue:

$$D = \left\langle y^{(2)} \right\rangle - \left\langle y^{(1)} \right\rangle^2 \equiv \bar{y}^{(2)} - \left(\bar{y}^{(1)}\right)^2 \tag{4.12}$$

Lo sviluppo dell'Equazione 4.12 mediante il teorema di Weyl (1938) nell'ipotesi di condurre l'analisi nell'intervallo finito che va da $-\pi$ a $+\pi$ sviluppando in serie di Fourier si arriva alla esplicitazione della varianza $\hat{D}_i$ dovuta alla sola incertezza del parametro i ed alla varianza totale $\hat{D}$ del modello. Il rapporto $\hat{D}_i / \hat{D}$, indicato con S_i rappresenta l'effetto del parametro x_i sulla varianza dell'output y. Il numero N_s minimo di simulazioni da effettuare, indicato da Cukier et al. (1973) viene espresso come:

$$N_s = 2M\omega_{MAX} + 1 \tag{4.13}$$

dove M rappresenta il fattore di interferenza (generalmente ≥ 4 e ω_{MAX} è la maggiore frequenza tra le frequenze ω_i

Saltelli e Bolado (1998) hanno dimostrato che S_i calcolato con il metodo tradizionale di FAST è equivalente all'indice di sensitività del primo ordine (Sobol', 1993) ed alle misure di sensitività proposte da Iman e Hora (1990), Krzykacz (1990), e McKay (1996).
Diverse sono le funzioni di trasformazione proposte per l'Equazione 4.10 che fornissero un campione uniformemente distribuito per i fattori x_i $\forall i = 1,2,...n$ nello spazio ipercubico K^n.

Cukier et al. (1973) hanno suggerito l'espressione indicata di seguito:

$$x_i = \bar{x}_i e^{\bar{v}_i \sin \omega_i s} \qquad \forall i = 1,2,...n \tag{4.14}$$

dove $\bar{x}_i$ rappresenta il valore nominale dell'*i*-simo fattore, $\bar{v}_i$ definisce i punti finali del range di incertezza stimati per il fattore x_i ed s varia nell'intervallo $(-\pi/2, \pi/2)$; tuttavia, tale funzione (Equazione 4.14) fornisce un istogramma della distribuzione empirica di x_i che risulta fortemente asimmetrica.
Koda et al. (1979) hanno proposto l'utilizzo della seguente espressione:

$$x_i = \bar{x}_i (1 + \bar{v}_i \sin \omega_i s) \tag{4.15}$$

anche in questo caso il campione fornito non risulta essere uniformemente distribuito.

Saltelli et al. (1999) indicano la seguente espressione:

$$x_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin(\sin \omega_i s) \tag{4.16}$$

la quale forniva una distribuzione uniforme del campione. Sempre Saltelli et al. (1999) propongono nel metodo Extended-FAST una espressione del tipo:

$$x_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin(\sin(\omega_i s + \varphi_i)) \tag{4.17}$$

dove φ_i è scelto uniformemente in modo random nell'intervallo $[0, 2\pi)$ che indica il punto iniziale della curva ed s varia nell'intervallo $(-\pi, \pi)$ il vantaggio dell'espressione 4.12 è che il punto iniziale della curva si può trovare in qualsiasi punto dello spazio K^n; inoltre gli autori suggeriscono una nuova espressione per la determinazione del numero N_s, Equazione (4.18)

$$N_s = (2M\omega_{MAX} + 1) N_r \tag{4.18}$$

dove N_r indica il numero delle curve di campionamento usate all'interno dello spazio K^n.

Saltelli et al. (1999) propongono una estensione del metodo FAST finalizzata alla stima del contributo totale (S_{Ti}) di ogni fattore *i* sulla varianza di output. Il calcolo di S_{Ti} non fornisce una completa caratterizzazione del sistema

in quanto essa può essere raggiunta solo mediante al valutazione di $2^n - 1$ indici di sensitività. Tuttavia esso fornisce una valutazione complessiva dell'importanza di ogni fattore x_i. In particolare, gli autori procedono assegnando una frequenza ω_i al fattore *i*-simo ed un valore di frequenza diverso, $\omega_{(i')}$, a tutti gli altri (*i-1*) fattori. Mediante la valutazione dello spettro alla frequenza $\omega_{(i')}$ è possibile stimare la varianza parziale $D_{(-i)}$, dove il pedice (-*i*) indica che vengono presi in considerazione tutti i fattori eccetto l'*i*-simo fattore, e la varianza $\hat{D}_{(-i)}$ che include tutti gli effetti di ogni ordine eccetto quelli legati all'*i*-simo fattore. Analogamente a quanto proposto da Homma e Saltelli (1996) gli autori stimano il valore della varianza totale del modello legata al solo fattore *i*-simo come:

$$D_{Ti} = D - D_{(-i)} \tag{4.19}$$

Questo approccio ha due vantaggi: 1) per ogni fattore *i* sono necessari solo due valori di frequenza , ω_i per il fattore *i* e $\omega_{(i')}$ per il set complementare dei fattori; 2) viene risolto il problema delle interferenze in quanto è sempre possibile trovare una coppia di frequenze che non fornisce interferenze.

In definitiva il metodo Extended-FAST (Saltelli et al., 1999) nella notazione utilizzata da Saltelli et al (2008) prevede il calcolo per ogni fattore x_i di due indici di sensitività S_i (effetto del primo ordine relativo allo sviluppo in serie di Fourier) e S_{Ti} (effetto totale).

L'indice S_i (Equazione 4.20) misura il contributo del fattore *i*-simo nella varianza del modello *Var(Y)* senza considerare le interazioni tra i fattori, e rappresenta la percentuale di riduzione della varianza (in media) che si avrebbe se il fattore x_i fosse noto. Analogamente a quanto detto prima anche in questo caso il pedice "*i*" indica che le operazioni vengono effettuate considerando solo l'*i*-simo fattore (x_i) mentre il pedice "*–i*" indica invece che le operazioni vengono effettuate considerando tutti i fattori tranne l'*i*-simo (x_{-i}).

$$S_i = \frac{Var_{xi}\left(E_{x_{-i}}\left(Y|x_i\right)\right)}{Var(Y)} \tag{4.20}$$

Mentre l'indice S_{Ti} misura l'effetto totale del singolo fattore x_i e delle interazioni sulla varianza del modello, Equazione 4.21, e rappresenta la percentuale di riduzione della varianza (in media) che si avrebbe se tutti i fattori tranne x_i fossero noti.

$$S_{Ti} = 1 - \frac{Var_{x_{-i}}\left(E_{x_i}\left(Y|x_{-i}\right)\right)}{Var(Y)} \tag{4.21}$$

Il numero di simulazioni, N_s, richiesto per l'applicazione del metodo Extended-FAST è:

$$N_s = nN_{MC} \tag{4.22}$$

dove n rappresenta il numero di parametri e N_{MC} il numero di simulazioni di Monte Carlo richieste (500-1000) (Saltelli et al., 2005).

Per un modello additivo con fattori di input ortogonali vale che $\sum_{i=1}^{n} S_i = 1$, in tal caso la conoscenza del solo indice S_i risulta sufficiente per lo scenario di "*Factor Priorization*".

Per un generico fattore x_i se la differenza tra S_{Ti} e S_i è significativa il ruolo delle interazioni è rilevante. La condizione necessaria e sufficiente perché un fattore x_i possa essere definito non influente è che S_{Ti}=0. Dall'analisi degli indici sopra elencati è pertanto evidente che nello scenario di "*Factor Priorization*" l'indice a cui fare riferimento è senza dubbio l'indice S_i mentre nello scenario "*Factor Finxing*" si fa riferimento a S_{Ti}.

4.5.2 Metodi screening

Nel caso in cui si ha a che fare con modelli complessi ed onerosi dal punto di vista computazionale, vengono utilizzati i metodi *screening* per identificare il subset di parametri ai quali è attribuibile la maggiore variabilità degli output del modello. Tali metodi si basano sul concetto di base secondo il quale solo un numero limitato di parametri di input (rispetto a quelli iniziali) ha un effetto significativo sugli output del modello. Tali metodi "economici" forniscono una misura qualitativa della sensitività, per esempio essi consentono di avere informazioni riguardo all'ordine di importanza dei un fattori ma non sono in grado di quantificare quanto importante sia un fattore rispetto ad un altro. Diversamente, un metodo quantitativo è in grado, per esempio, di fornire l'esatta percentuale, rispetto alla varianza totale, fornita da ogni fattore.

Molti approcci al problema del tipo screening sono stati proposti in letteratura, in tale paragrafo verranno descritti solo alcuni di essi ed in particolare il semplice metodo OAT proposto da Daniel (1973) ed il metodo proposto da Morris (1991).

4.5.2.1 Design OAT

La più semplice classe di metodi screening è quella che si basa sul design OAT. In tale tipo di classi l'impatto del cambiamento dei valori di ogni fattore viene valutato secondo un fattore alla volta (Daniel, 1973). Tale approccio è anche definito *ceteris paribus*.

Nel design standard del tipo OAT si prende in considerazione un valore, definito come *nominale* o *standard*, del fattore; spesso tale valore viene preso dai valori proposti in letteratura. La combinazione dei valori nominali per gli n fattori coinvolti viene definito *scenario di controllo*. Due valori estremi vengono proposti per rappresentare il range di variazione dl singolo fattore; il valore nominale generalmente rappresenta il valore medio tra tali estremi.

Negli esperimenti fisici l'utilizzo del metodo OAT è accettabile laddove l'errore random è piccolo se confrontato con gli effetti attesi. Tuttavia l'applicazione di un tale metodo può fornire stime fortemente influenzate dall'effetto di interazione tra i fattori.

Il numero di valutazioni richieste per l'applicazione del metodo OAT è funzione del numero n di fattori che si intende esaminare ed è generalmente pari a $2n+1$. La bassa domanda computazionale richiesta da tali metodi è uno dei principali vantaggi nella loro applicazione. Una limitazione di tali metodi è però che essi non sono in grado di valutare le interazioni tra i fattori. Molte applicazioni di design OAT in letteratura sono di tipo locali, il che significa che il singolo fattore viene fatto variare all'interno di un intervallo infinitesimo del suo valore nominale. Tale valore nominale rappresenta uno specifico punto dello spazio parametrico (scenario di controllo). Una tale applicazione locale produce un risultato che è fortemente dipendente dalla scelta di tale punto. Tale risultato, può essere accettabile solo laddove la relazione che intercorre tra input e output del modello può essere adeguatamente approssimata da una polinomiale del primo ordine.

Un tipo di design OAT indipendente dalla scelta di uno specifico punto dello spazio dei fattori è stato proposto da Morris (1991).

4.5.2.2 Design OAT secondo Morris

Il design OAT proposto da Morris (1991) o Metodo *Morris screening* viene definito come *globale*, in quanto esso ricopre l'intero spazio sul quale i fattori possono variare (nel tipo locale i fattori variano solo nell'intorno dei valori nominali).

Il metodo *Morris screening* si basa sulla determinazione degli effetti elementari (EE) di ogni fattore ed introduce due misure di sensitività con l'obiettivo di determinare quali sono i fattori di input per cui gli effetti possono essere

considerati (a) trascurabili, (b) lineari e additivi, o (c) non lineare o avente interazioni con gli altri fattori. Per definire l'effetto elementare, si consideri un modello avente n fattori di input indipendenti x_i, $i = 1,...,n$, il cui valore varia in uno spazio di dimensione n lungo p livelli scelti. In altre parole, lo spazio dei fattori di input è discretizzato in una griglia Ω avente p livelli. L'effetto elementare dell'i-simo fattore è definito come:

$$EE_i(x_1,...,x_n,\Delta) = \frac{y(x_1,...,x_{i-1},x_i+\Delta,x_{i+1},...,x_n) - y(x_1,...,x_n)}{\Delta} \qquad (4.23)$$

dove Δ è un valore (detto perturbazione) che si trova nell'intervallo $\{1/(p-1),...,1-1/(p-1)\}$, p il numero di livelli della griglia. Il valore dell'i-simo fattore viene scelto nel campo Ω in modo tale che il punto $(x_i + e_i\Delta)$ appartenga ancora ad Ω, con e_i vettore di zeri avente però valore unitario per l'i-simo fattore. Campionando in modo random diversi valori del fattore x_i dallo spazio Ω si ottiene la distribuzione degli effetti elementari associati all'i-simo fattore di input la quale viene indicata con F_i. Se il numero di livelli p è finito la distribuzione F_i lo sarà pure e, come proposto da Morris (1991), il valore della perturbazione Δ è pari a $p/(2(p-1))$ mentre il numero degli elementi di F_i è $p^{n-1}[p-\Delta(p-1)]$. Se ad esempio si ha $n = 2$, $p = 4$ e quindi $\Delta = 2/3$ si hanno otto elementi per ogni F_i. La griglia a 4 livelli nello spazio è rappresentata in Figura 4.1, in cui è evidente che il numero di effetti elementari per ogni fattore può essere calcolato a partire dalla griglia semplicemente ricordando che ogni effetto elementare del generico fattore i-simo viene calcolato utilizzando due punti la cui distanza relativa è Δ.

Come misura di sensitività Morris (1991) propongono il valore della media (μ) e della deviazione standard (σ) della distribuzione F_i. La media μ esprime l'influenza che il fattore ha sull'output del modello, mentre la deviazione standard σ fornisce una informazione riguardo al grado di interazione o non linearità introdotto dal fattore in esame. Una spiegazione intuitiva del significato di σ è la seguente: supponiamo di ottenere per il fattore x_i un valore alto di σ, ciò significa che gli effetti elementari ottenuti per questo fattore differiscono considerevolmente tra di loro, pertanto il valore di ogni singolo effetto elementare è fortemente dipendente dalla scelta del punto dello spazio Ω rispetto al quale viene calcolato. Viceversa, un valore basso di σ implica che i valori degli effetti elementari, relativi al fattore x_i, sono tutti molto simili e conseguentemente che l'effetto di x_i è quasi indipendente dal valore degli altri fattori.

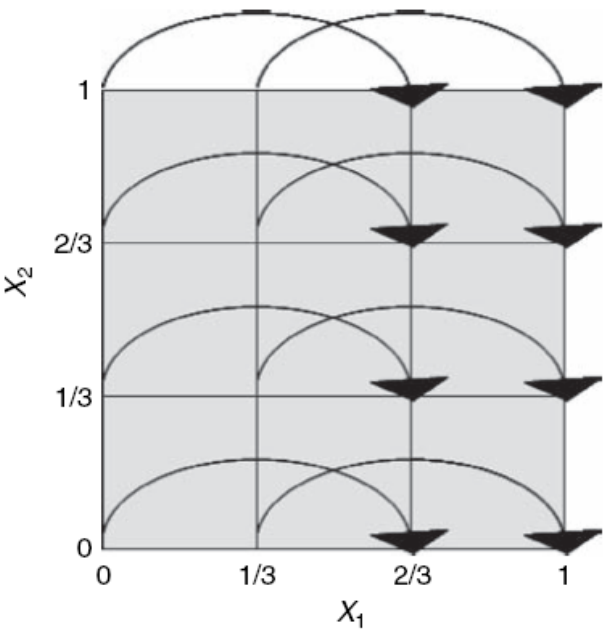


Figura 4.1 Rappresentazione di una griglia a 4 livelli (p=4) nello spazio di input bidimensionale (n=2). Il valore di Δ è di 2/3. Le frecce indicano gli 8 punti necessari per la stima degli effetti elementari relativi al fattore x_1 (Saltelli et al., 2008)

Campolongo et al. (2007) hanno proposto, come misura di sensitività, il valore della media μ^* invece di μ, dove μ^* è definita come la media della distribuzione dei valori assoluti degli effetti elementari (G_i). L'uso di μ^* contrasta il problema legato agli effetti elementari di segno opposto. Infatti, nel calcolo di μ, il reale valore della media della distribuzione viene falsato per effetto del fatto che alcuni effetti possono avere valore negativo ed altri positivo. Campolongo et al. (2007) hanno inoltre dimostrato che μ^* è molto prossimo all'indice dell'effetto totale, S_T, relativo al metodo Extended-FAST.

Un aspetto fondamentale dell'applicazione del metodo *Morris Screening* è la strategia di campionamento utilizzata. Al fine di valutare le misure di sensitività (gli statistici delle distribuzioni F_i e G_i), gli effetti elementari delle distribuzioni devono esser infatti calcolati un numero r di volte. Poiché il calcolo di ognuno degli effetti elementari richiede il campionamento di due punti allora il numero totale di campioni richiesti è pari a $2r$ per ogni fattore, per un totale di $2rn$. Morris (1991) ha suggerito una modalità di campionamento più efficiente in termini di costi computazionali, in cui si hanno r traiettorie di $(n+1)$ punti nello spazio Ω ognuna delle quali fornisce n effetti elementari per ogni fattore, per un totale di $r(n+1)$ punti campionati. Le traiettorie vengono generate fissando un valore base x^* nella griglia Ω a p livelli, x^* non fa parte

delle traiettorie ma è utilizzato per generare i punti delle traiettorie che sono ottenuti incrementando il valore di uno o più degli *n* fattori di un valore pari a Δ.

4.5.3 Metodi di regressione lineare

I metodi basati sulla regressione lineare sono, tra i metodi di ASG quelli più semplici e di facile applicazione. Essi traggono informazione dalla regressione lineare tra i valori degli output del modello, ottenuti per diversi set di fattori di input, ed i valori dei fattori di input stessi. I metodi di regressione si possono differenziare in funzione della modalità di campionamento del set dei fattori di input in usata ad es. *Latin Hypercube Sampling* (LHS), *Random e Quasi Random*. Di seguito viene riportato il metodo basato sul "*Standardized Regression Coefficient*" (SRC) utilizzato in questa tesi, con campionamento Random.

4.5.3.1 Il metodo SRC

Il metodo SRC consiste nell'effettuare una regressione lineare multipla tra gli output del modello (ottenuti rispetto a valori dei fattori di input campionati in modo random) ed i valori dei fattori di input.
Supponiamo di avere ad esempio la matrice M ($N \times n$) degli n fattori di input (x_i), campionati in modo random ed indipendente all'interno della loro distribuzione; calcolando l'output del modello $y = f(x)$ in corrispondenza di ognuno dei set di fattori, rappresentati dalle righe della matrice *M,* si ottiene il vettore *Y* degli output

$$M = \begin{bmatrix} x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & \dots & x_n^{(1)} \\ x_1^{(2)} & x_2^{(2)} & \dots & x_n^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1^{(N-1)} & x_2^{(N-1)} & \dots & x_n^{(N-1)} \\ x_1^{(N)} & x_2^{(N)} & \dots & x_n^{(N)} \end{bmatrix} \tag{4.24}$$

$$Y = \begin{bmatrix} y^{(1)} \\ y^{(2)} \\ \dots \\ y^{(N-1)} \\ y^{(N)} \end{bmatrix} \tag{4.25}$$

Un modo per trarre informazioni sulla influenza dei singoli fattori è quello di effettuare una regressione lineare tra i valori della matrice *M* e quelli del vettore *Y* il cui modello di regressione è rappresentato nell'Equazione 4.26:

$$y(i) = b_o + \sum_{j=1}^{n} b_{x_j} x_j^{(i)} + \varepsilon \tag{4.26}$$

dove b_0 e b_{xj} sono i coefficienti della regressione ottenuti ottimizzando l'output del modello di regressione e l'output del modello (ottenuto a partire dai valori della matrice M), con b_{xj} pendenza del modello di regressione, e ε rappresenta l'errore random del modello di regressione. Il coefficiente SRC, Equazione 4.23, rappresenta la pendenza standardizzata del modello di regressione:

$$SRC(x_j) = \beta_{xj} = b_{xj}\, \sigma_{xj} / \sigma_y \tag{4.27}$$

dove σ_{xj} e σ_y rappresentano rispettivamente la deviazione standard del fattore x_j e la deviazione standard dell'output del modello. Nel caso in cui il modello risulti lineare la somma degli SRC relativi a tutti i fattori di input è pari ad 1. Il coefficiente SRC rappresenta una valida misura di sensitività nel caso in cui il coefficiente di determinazione R^2, che indica la frazione della varianza del modello descritta mediante il modello di regressione, risulta >0.7, nel caso invece in cui R^2 <0.3 l'analisi di regressione è usata impropriamente per trarre informazioni circa la sensitività dei fattori (Saltelli et al. 2004). Il numero di simulazioni richiesto nell'applicazione di tale metodo deve essere sempre maggiore di $n+1$ (Saltelli et al., 2008), nel caso di modelli complessi, come suggerito da Neumann et al (2010) e Sin et al. (in press) deve essere compreso tra 100 e 1000.

Come detto in precedenza un grande vantaggio del metodo di regressione basato sul SRC è quello di essere di facile applicabilità, tuttavia esso non può essere applicato nel caso in cui il modello risulti non lineare o non monotono e quando esiste una forte interazione tra i parametri.

4.5.4 Applicazioni dei metodi di ASG

Nei paragrafi precedenti è stata discussa la predilezione ai metodi di ASL riscontrata nel mondo scientifico. Infatti, nonostante gli svantaggi di tali metodi, la maggior parte delle applicazioni riscontrate è di tipo locale perché di più facile applicabilità. Tale circostanza è tanto più evidente quanto più il settore scientifico di interesse impone l'utilizzo di modelli complessi in cui il numero n di fattori di input coinvolti è elevato. In tal caso, l'applicazione di metodi di tipo globale, e soprattutto dei metodi basati sulla varianza, risulta molto più onerosa dal punto di vista computazionale in quanto il numero delle simulazioni richieste cresce proporzionalmente al numero di fattori coinvolti.
Negli ultimi anni, tuttavia, la necessità di avere informazioni sempre più accurate riguardo all'incertezza dei fattori di input ha indotto, nei vari settori scientifici, ad un maggiore interesse nei confronti dei metodi di ASG, essi forniscono, in alcuni casi, anche informazioni circa l' interazione tra i parametri (es. Etended-FAST).

Ravalico et al. (2005), utilizzando un modello di valutazione integrata (IAM), confrontano la risposta di diverse tecniche di ASG. In particolare, gli autori confrontano i seguenti metodi: Morris Screening (Morris, 1991), SRC, Extended-FAST (Saltelli et al., 1999) ed il metodo di Sobol (Sobol, 1993), quest'ultimo è un metodo basato sulla varianza, molto simile al metodo FAST, dove però la decomposizione viene fatta sulla stessa funzione di trasformazione f (vedi Equazione 4.8) in termini di dimensione crescente. Il confronto effettuato da Ravalico et al. (2005) viene fatto sulla base di cinque criteri, stabiliti dagli stessi autori: 1) efficienza computazionale; 2) interazione tra i parametri; 3) mole di dati richiesti; 4) capacità del metodo di fornire informazioni riguardo alla non linearità del modello; 5) possibilità di applicazione del metodo di AS nel processo decisionale (ciò implica che il metodo sia facilmente comprensibile e applicabile). Gli autori evidenziano, nel campo dei modelli IAM, la inadeguatezza dei metodi analizzati in quanto nessuno dei metodi confrontati incorpora in modo positivo i criteri sopra elencati.

Neumann (sottomesso) confronta cinque metodi di analisi di sensitività nel caso di un modello per la simulazione dei processi di ossidazione dei microinquinanti nelle acque potabili. I metodi confrontati sono: un metodo locale in cui il coefficiente di sensitività viene calcolato in accordo all'Equazione 4.3d; il metodo Morris Screening (Morris, 1991), il metodo SRC, il metodo Extended-FAST (Saltelli et al., 1999) ed il metodo Kullback-Leibler (Kullback e Leibler , 1951) basato sulla determinazione dell'entropia del modello. In particolare, in quest'ultimo metodo, la misura di sensitività è rappresentata dalla divergenza che intercorre tra le distribuzioni di probabilità (Liu et al., 2004). Il confronto viene fatto con l'obiettivo di selezionare la

tecnica migliore per nello scenario di *Factor Prioritisation* per il modello in analisi. L'autore mostra che in presenza di forte linearità ed in assenza di interazione tra i parametri i metodi Extended-FAST, Morris Screening e SRC conducono agli stessi risultati. L'autore suggerisce, nel caso in cui l'onere computazionale è basso, l'utilizzo di metodi basati sulla varianza o sull'entropia più precisi e dettagliati; viceversa consiglia l'utilizzo del metodo *Morris Screening*. Nel caso di scarsa linearità ed additività può essere sufficiente anche un metodo locale.

Confalonieri et al. (2010) confrontano sei metodi di analisi di sensitività di tipo globale, due basati sulla varianza (Extended-FAST e Sobol), uno di tipo screening (Morris Screening) e tre basati sulla regressione lineare con campionamento Latin Hypercube, Random e Quasi-Random. Il confronto è stato eseguito utilizzando il modello WARM (Water Accounting Rice Model) (Confalonieri et al., 2009) per la simulazione della crescita del riso nel nord Italia. Gli autori confrontano i diversi metodi sulla base del coefficiente di coerenza top-down (TDCC) (Iman & Conover, 1987), tale coefficiente consente di confrontare la coerenza tra i ranking dei parametri ottenuti adottando diverse tecniche di analisi di sensitività e variando il numero di esecuzioni di run del modello. Lo studio mostra in generale un ranking dei parametri influenti molto simile per i diversi metodi.

Nel campo della modellazione della qualità dei corpi idrici Manache e Melching hanno studiato la sensitività di un modello rappresentante il fiume Denver (Belgio) attraverso al tecnica di regressione lineare con campionamento del tipo LHS. Cossari e Solidoro (2008) hanno applicato il metodo *Morris Screening* per un modello in grado di descrivere in condizioni dinamiche lo stato di trofia del golfo di Trieste. Estrada e Diaz (in press) hanno applicato una tecnica di analisi di sensitività di tipo globale (*Sobol*) ad un modello fortemente non lineare in grado di descrivere il comportamento lo stato di trofia del fiume Paso de las Piedras (Argentina) nello scenario di *Factor Fixing* e di *Factor Priorization*.

Le tecniche di ASG sono di recente applicazione nel campo dei modelli per la simulazione degli impianti di trattamento dei reflui.

Nel 2007 Brockmann e Morgenroth hanno effettuato un confronto tra il metodo Morris Screening ed il metodo FAST nel caso di un modello che descrive la formazione del biofilm in un impianto di nitrificazione a doppio stadio. L'obiettivo degli autori era quello di verificare se entrambe i metodi fornivano gli stessi risultati in termini di parametri non influenti. Avendo raggiunto gli stessi risultati con entrambe i metodi gli autori suggeriscono, nel caso in cui il modello in questione è ha un elevato numero di parametri e richiede tempi computazionali per ogni run elevati, l'utilizzo del metodo Morris Screening che richiede un numero di simulazioni molto più basso rispetto al metodo FAST.

Benedetti et al. (2008) evidenziando la necessità della valutazione della sensitività dei parametri di un modello di controllo di un impianto di depurazione, mostrano i risultati dell'applicazione del metodo di regressione lineare al Benchmark Simulation Model no. 2 (BSM2) (Jeppsson et al., 2007). Gli autori eseguono l'analisi 4 volte considerando:1) solo i parametri di progetto e operativi; 2) solo i parametri relativi al trattamento dei reflui; 3) solo i parametri relativi al trattamento del fango e 4) tutti i parametri dei punti 1), 2) e 3). Gli autori hanno verificato che in tutti i casi il numero minimo di simulazioni richiesto è 50 volte il numero di parametri da testare.

Recentemente Sin et al (2010) hanno applicato i metodi SRC e Morris Screening. Il primo metodo è stato applicato al Benchmark Simulation Model no. 1 (BSM2) (Copp, 2002) con l'obiettivo di individuare i parametri influenti per gli output di riferimento. Mentre, il secondo metodo è stato applicato ad un modello in grado di simulare un sistema di controllo dell'aerazione in un impianto con schema UCT. Nel primo caso gli autori adottano una soglia di SRC =0.1 per la selezione dei parametri sensibili considerando come output di riferimento la concentrazione effluente di $N\text{-}NO_3$ e di $N\text{-}NH_4$, la produzione di fango e l'energia richiesta per l'aerazione. Nel secondo caso gli autori prendono in considerazione due output di riferimento l'integrale del valore assoluto della funzione che esprime gli errori in funzione del tempo legati al controller di ossigeno e di pressione. Le due applicazioni hanno mostrato i grandi vantaggi dei metodi globali i quali possono essere un utile supporto in fase progettuale e di controllo degli impianti.

Sin et al. (2011) hanno presentato una generalizzazione dell'applicazione del metodo SRC al caso di impianti per il trattamento dei reflui in tre differenti scenari: 1) valutare l'incertezza dell'output del modello legata ai parametri cinetici e stechiometrici 2) valutare quanto le performance dell'impianto sono sensibili ai fattori legati al modello idraulico dl sistema ed alla capacità di trasferimento dell'ossigeno e 3) valutare l'incertezza combinate degli scenari 1 e 2.

Yang (2011) propone due metodi per valutare la convergenza e stimare l'incertezza dei metodi di analisi di sensitività. Uno dei due metodi è basato sul teorema del limite centrale e l'altro sulla tecnica *bootstrap*. I due metodi sono stati implementati applicando cinque diverse tecniche di analisi di sensitività applicati ad un modello ambientale. Tra le tecniche adottate si ritrovano il metodo si Sobol', il metodo di Morris, il metodo di regressione lineare, l'analisi di sensitività regionalizzata e quella dello smoothing non parametrico.

Capitolo 5

Calibrazione dei modelli ASM: protocolli e peculiarità

5.1 Generalità

I modelli ASM rappresentano una sintesi compatta ed elegante della conoscenza acquisita ad oggi sui processi a fanghi attivi convenzionali e non (Henze et al., 2000).

La calibrazione dei modelli ASM, così come quella di qualsiasi altro modello, è tuttavia necessaria prima della loro applicazione in condizioni dinamiche ad impianti di trattamento dei reflui urbani. Infatti, le numerose applicazioni presenti in letteratura dei modelli ASM a specifici impianti di trattamento dei reflui dimostrano che i parametri di tali modelli non sono universali, nel senso che non tutti i sistemi possono essere modellati utilizzando gli stessi valori dei parametri. Risulta pertanto necessario modificare, mediante il processo di calibrazione, il valore dei parametri, in modo che le risposte fornite dal modello siano, per quel dato sistema, più verosimili possibili. Tale processo consiste in differenti fasi, che includono anche le analisi di laboratorio volte alla caratterizzazione del refluo influente e alla determinazione della cinetica/stechiometria dei processi biologici che si verificano nell'impianto che si intende modellare.

Ad oggi numerose metodologie sperimentali di caratterizzazione sono state sviluppate ed applicate ad impianti reali (Ekama et al., 1986; Henze et al., 1987; Sollfrank and Gujer, 1991; Kappeler and Gujer, 1992; Vanrolleghem et al., 1999; Petersen et al., 2003). Tali metodologie, sviluppate per la calibrazione dei processi aerobici descritti nell'ASM1, si basano per lo più su tecniche di tipo respirometrico. A questa tipologia di determinazioni va anche aggiunta la caratterizzazione chimico-fisica di campioni di influente ed effluente, prelevati con frequenza tipicamente oraria per un periodo di pochi giorni o di una settimana, al fine di cogliere la dinamicità del sistema (vedi ad esempio

Petersen et al., 2002). Una fase importante nel processo di calibrazione è quella di trasferire tutte le informazioni raccolte durante la campagna sperimentale nei parametri dell'ASM. In tale fase, sulla base delle misure sperimentali, vengono ricostruiti i profili dinamici di input relativi alle componenti COD, N e P. Tali profili vengono successivamente utilizzati per calibrare i parametri cinetici/stechiometrici del modello al fine di ottenere un buon adattamento tra i dati misurati e quelli modellati. Giunti a questa fase, il processo di calibrazione viene in genere eseguito manualmente (*trial and error*). La calibrazione *trial and error* consiste nel variare manualmente i valori dei parametri, sulla base della conoscenza che il modellatore ha sia dei processi che dell'influenza del valore del parametro sul processo, fino a quando si registra il migliore adattamento tra gli output di riferimento del modello e i dati sperimentali disponibili. Tale approccio di calibrazione risulta difficilmente applicabile nel caso di modelli complessi.

E' importante osservare che gli studi di calibrazione riportati in letteratura seguono spesso procedure proprie nella scelta della tipologia degli esperimenti di laboratorio per la caratterizzazione dell'influente e per la stima dei parametri cinetici e stechiometrici, per la selezione dei subset di parametri da sottoporre a calibrazione e per la caratterizzazione idraulica del sistema. Tale circostanza rende spesso difficile, se non impossibile, il confronto dei risultati ottenuti nei diversi studi di calibrazione in quanto non possiedono basi comuni.

Recentemente, al fine di superare tale problema, sono stati proposti diversi protocolli sistematici (Hulsbeek et al., 2002; Vanrolleghem et al., 2003; Langergraber et al., 2004; Melcer et al., 2003). L'obiettivo di tali protocolli è quello di aiutare il modellatore nello studio di calibrazione .

5.2 Il protocollo di calibrazione STOWA

Il protocollo di calibrazione STOWA è stato sviluppato dalla Fondazione Olandese di Ricerca Applicata sulle Acque (STOWA) come risultato dell'esperienza acquisita dopo la calibrazione di più di 100 impianti per il trattamento dei reflui a scala reale (Hulsbeek et al., 2002). La motivazione di base che ha spinto gli autori all'elaborazione dello stesso è quella di fornire uno strumento semplice da utilizzare, minimizzando i tempi e gli sforzi computazionali, che rappresentasse una linea guida per la modellazione dinamica di impianti a fanghi attivi.

La struttura principale del protocollo è riportata in Figura 5.1. La struttura del protocollo è funzione degli obiettivi dello studio. Nel protocollo vengono distinti tre differenti obiettivi:

- scelta del sistema in fase di progettazione preliminare;

- studi di ottimizzazione di impianti già esistenti;
- sviluppo di strategie di controllo per impianti esistenti o nuovi.

Il grado di dettaglio richiesto per il modello in analisi e la frequenza di monitoraggio delle portate e delle concentrazioni del sistema è anch'esso funzione dell'obiettivo che ci si prefigge.

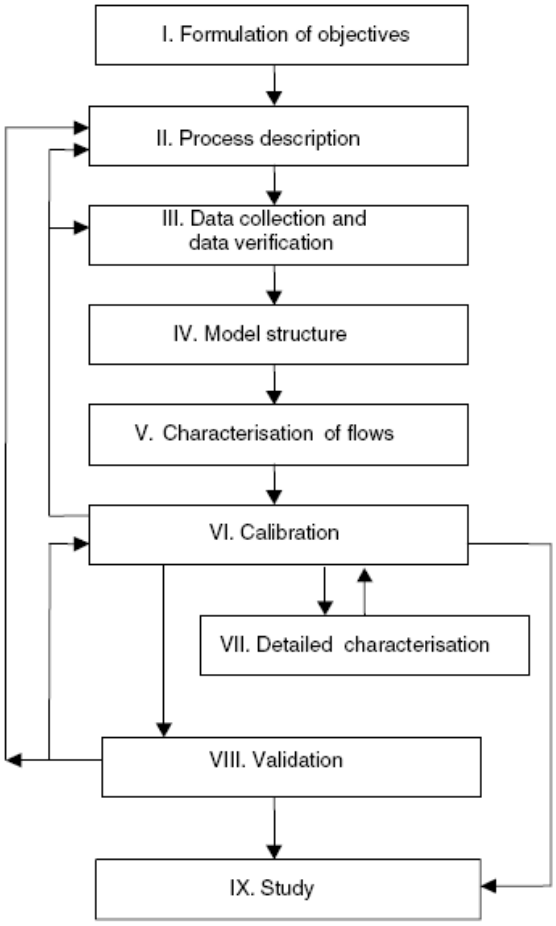


Figura 5.1 Struttura principale del protocollo STOWA (Hulsbeek et al., 2002)

Chiariti gli obiettivi dello studio, viene eseguita la definizione dei processi rilevanti coinvolti (II di Figura 5.1). In genere è utile modellare solo quelle parti dell'impianto in cui si verificano i processi dinamici di interesse. Durante la successiva fase, di raccolta e verifica dei dati (III di Figura 5.1), vengono determinate la composizione ed il volume dei flussi relativi ad ogni processo. In fase di verifica dei dati è consigliato eseguire dei bilanci di massa delle

componenti coinvolte, in tal modo è possibile, ad esempio, verificare il valore di SRT del sistema, eventuali errori nella valutazione delle portate, etc.

Nel caso in cui i dati risultano non coerenti o i bilanci di massa non si chiudono, i parametri operativi (ad esempio SRT o portate di ricircolo) devono essere corretti prima di proseguire con la calibrazione del modello (per i dettagli riferirsi a Meijer et al., 2001, 2002).

Eseguita la verifica delle misure di portata, esse possono essere utilizzate per valutare la concentrazione di alcune componenti non misurate. Ad esempio, utilizzando le misure di concentrazione dei solidi nei ricircoli e note le portate è possibile risalire alla concentrazione di solidi sospesi all'interno del reattore, nel seguente modo:

$$G_a = ((Q_{rs}\, G_{rs}) + (Q_i\, G_i))/(Q_i + Q_{rs}) \tag{5.1}$$

dove: G_a rappresenta la concentrazione di solidi sospesi all'interno del reattore; Q_{rs} è la portata di ricircolo; G_{rs} è la concentrazione di solidi sospesi nel fango di ricircolo; G_i è la concentrazione di solidi nell'influente al reattore; Q_i è la portata influente.

Attraverso il bilancio di massa di COD è possibile individuare l'OUR nell'impianto, Equazione 5.2:

$$COD_i = COD_e + OUR + (N_d\ 2.86) + (Q_s G_{s,org}\ 1.42) - (4.56 N_n) \tag{5.2}$$

dove: COD_i e COD_e rappresentano rispettivamente il carico di COD influente ed effluente nel sistema; *OUR* è l'oxygen uptake rate; N_d è il carico di azoto denitrificato; 2.86 rappresenta i grammi di carbonio organico necessario per grammo di azoto da denitrificare; Q_s è la portata di supero; $G_{s,org}$ è la concentrazione di solidi sospesi volatili nel fango di supero; 1.42 è il fattore di conversione dei solidi sospesi volatili in COD equivalenti; N_n è il carico di azoto nitrificato; 4.56 è il fattore di conversione per il calcolo dell'ossigeno utilizzato per unità di massa di azoto nitrificato. Il valore di OUR ricavato dall'Equazione 5.2 può essere utilizzato per verificare l'efficienza di aerazione supposta, per rilevare eventuali errori oppure per la simulazione del sistema di aerazione.

Nel quarto step del protocollo (IV di Figura 5.1) viene definita la struttura del modello. Tale fase comprende la scelta dei sottomodelli in grado di descrivere l'idraulica del sistema, il processo di aerazione, i sedimentatori e gli eventuali sistemi di controllo dell'impianto.

Nello step successivo (V di Figura 5.1) vengono raccolti i dati relativi alla caratterizzazione dei flussi coinvolti nel sistema. Se il modello viene usato come supporto per la scelta del sistema di trattamento adeguato, è sufficiente

conoscere le concentrazioni medie dei principali componenti relativamente al refluo influente e all'effluente oltre che alle eventuali variazioni delle portate in gioco. Nel caso, invece, in cui il modello viene adottato come strumento di supporto per l'ottimizzazione del sistema in studio e per lo sviluppo di specifiche strategie di controllo, sono necessari dati di concentrazione relativi a campioni compositi di 4 o 2 ore.
Infine, il modello ASM può essere calibrato (VI di Figura 5.1). In questa fase il protocollo STOWA prevede una preliminare calibrazione ed un primo confronto degli output del modello con i valori misurati. Se c'è una notevole differenza tra valori modellati e misurati allora è necessario ricontrollare la qualità dei dati disponibili, prima di proseguire con la fase di calibrazione, eseguendo nuove misure e riverificando i bilanci di massa. Dopo avere effettuato la verifica dei bilanci di massa si può eseguire una calibrazione più dettagliata.

Il protocollo prevede una procedura a step per la calibrazione manuale dei parametri, Figura 5.2, in cui viene stabilito un preciso ordine di calibrazione dei parametri dando priorità a quelli legati alla produzione di fango, a seguire i parametri legati alla nitrificazione ed alla denitrificazione ed infine i ricircoli interni di portata.

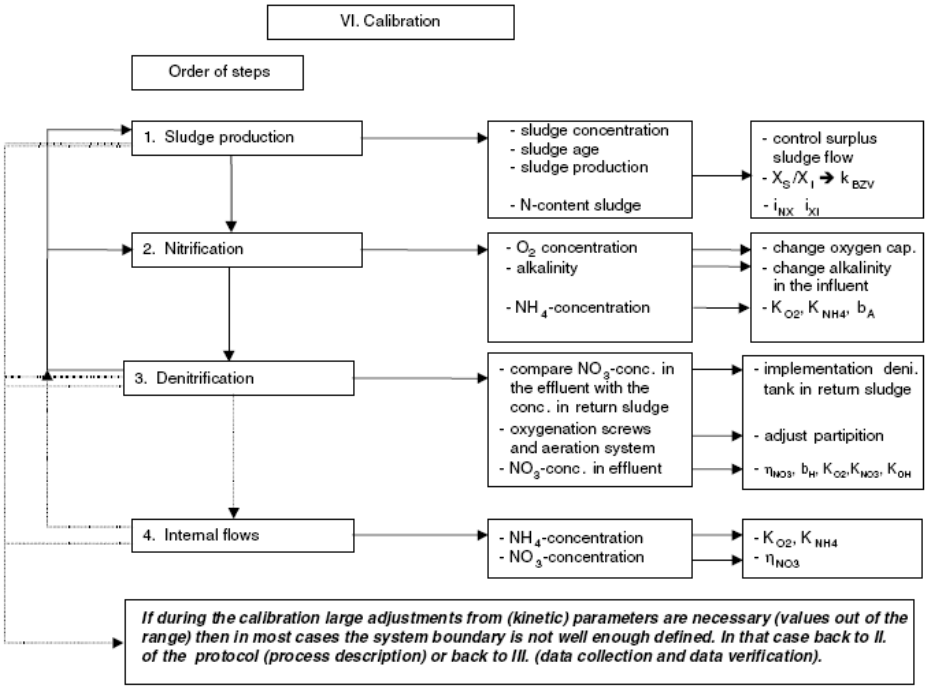


Figura 5.2 Step di calibrazione (Hulsbeek et al., 2002)

In particolare, in prima battuta il contenuto di azoto nel fango viene posto pari a quello misurato, eventuali modifiche finalizzate all'adattamento dei valori modellati e misurati relativi alla produzione di fango vengono effettuati modificando il valore del contenuto di azoto nella biomassa particolata inerte ($i_{N,XI}$) (1 di Figura 5.2). Gli autori consigliano, in questa fase, di focalizzare l'attenzione sul parametro $i_{N,XI}$ che risulta essere il più sensibile.
Il processo di nitrificazione viene calibrato considerando come riferimento la concentrazione di azoto ammoniacale nell'effluente (2 di Figura 5.2). Per la calibrazione del processo di nitrificazione gli autori suggeriscono di focalizzare l'attenzione sui parametri di semisaturazione relativi all'ossigeno (K_{O2}) e all'ammoniaca (K_{NH4}) e sul parametro che esprime la velocità di decadimento degli organismi autotrofi (b_A). La variazione di tali parametri, atta ad ottenere un migliore adattamento tra l'andamento dei valori modellati e misurati della concentrazione di azoto ammoniacale nell'effluente, deve essere eseguita solo dopo avere verificato che non esiste alcun errore di predizione causato da un errato valore di ossigeno disciolto (relativo al reattore aerobico) imposto nel modello o da un valore troppo basso di alcalinità.
Il processo di denitrificazione può essere calibrato prendendo come riferimento il valore di concentrazione dei nitrati nell'effluente (3 di Figura 5.2). In tale fase, dopo le opportune verifiche dei dati, gli autori suggeriscono di focalizzare l'attenzione sulla variazione dei fattori di riduzione dei processi di crescita anossica e di idrolisi (η_{NO3}) o eventualmente sui fattori relativi al decadimento degli organismi eterotrofi (b_H, K_{NO3}, K_{O2}, K_{OH}).

Una volta effettuata la calibrazione dei parametri relativi ai processi di nitrificazione e denitrificazione si verifica la variazione della produzione di fango modellata. Risulta pertanto necessario utilizzare un approccio iterativo al fine di verificare la bontà dei valori modellati di produzione di fango. In genere, è sufficiente una sola iterazione.

Una ulteriore calibrazione del modello può essere effettuata cercando di adattare i valori di concentrazione di diverse ammoniaca e nitrati misurati e modellati nelle sezioni intermedie dell'impianto. Anche in questo caso è necessario effettuare una iterazione di verifica dei passi precedenti.
Se per l'adattamento dei dati simulati e modellati è richiesta la variazione dei parametri cinetici oltre ai valori fisicamente ammissibili per gli stessi è necessario ridefinire i limiti dello studio ritornando allo step II o III della procedura illustrata in Figura 5.1.

Dopo che la calibrazione è conclusa il protocollo prevede la validazione del modello (VIII di Figura 5.1) utilizzando un set di dati differente rispetto a quello utilizzato in fase di calibrazione. In ultimo, dopo che la fase di validazione è verificata il modello può essere utilizzato per lo scopo prefissato (IX di Figura 5.1).

5.3 Il protocollo di calibrazione BIOMATH

Il protocollo di calibrazione BIOMATH, Figura 5.3, è stato sviluppato da Vanrolleghem et al. (2003) per dare risposta all'esigenza di una procedura di calibrazione standard. A seconda dell'obiettivo della calibrazione del modello il protocollo può anche essere snellito e non eseguito completamente. Il protocollo BIOMATH è costituito da 4 parti principali: caratterizzazione dell'impianto, calibrazione in condizioni stazionarie, calibrazione in condizioni dinamiche e valutazione dei risultati.

La prima fase del protocollo (Stage I di Figura 5.3) consiste nella definizione dell'obiettivo dello studio. Esso è fortemente influenzato dal tempo e/o dal budget disponibili e/o richiesti. Possibili obiettivi sono:

- Ottimizzazione e upgrading di un impianto esistente;
- riduzione dei costi di gestione;
- riuso dell'effluente trattato;
- sviluppo di strategie di controllo;
- progetto di un nuovo impianto che combini gli obiettivi prima descritti.

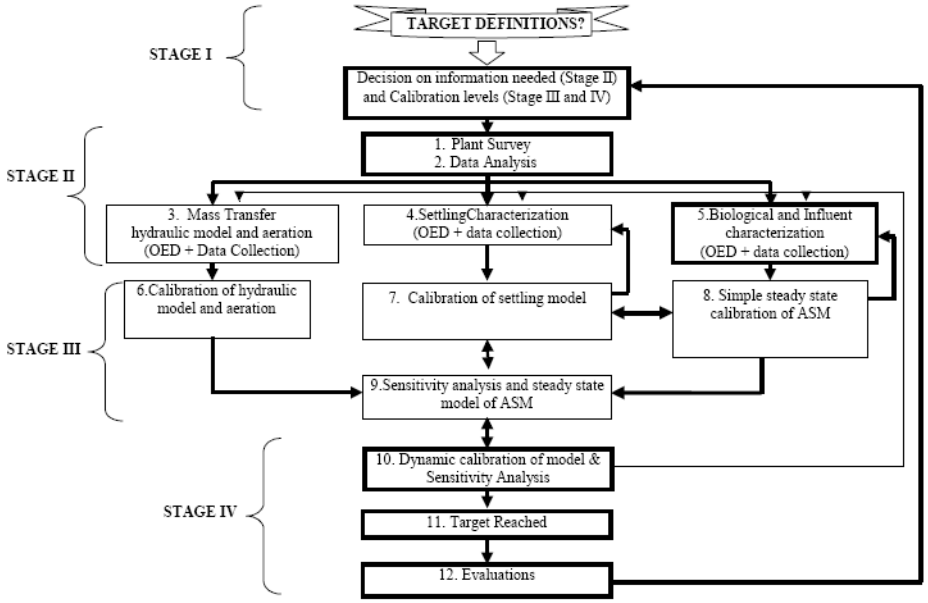


Figura 5.3 Schema generale del protocollo di calibrazione BIOMATH (Vanrolleghem et al., 2003)

La seconda fase (Stage II di Figura 5.3) consiste essenzialmente nella identificazione delle caratteristiche generali dell'impianto in analisi: layout, configurazione, parametri operativi, parametri di progetto, valori medi delle concentrazioni dei componenti principali in input ed in output e performance dell'impianto. Le informazioni raccolte in questa fase sono di fondamentale importanza in quanto aiutano il modellatore a comprendere le peculiarità del sistema oggetto dello studio. I dati raccolti devono riguardare la caratterizzazione del trasferimento di massa (3. Stage II di Figura 5.3), del sedimentatore (4. Stage II di Figura 5.3) e biologica del sistema (5. Stage II di Figura 5.3).

Per quanto riguarda la caratterizzazione del trasferimento di massa devono essere presi in considerazione due aspetti fondamentali che riguardano la determinazione del coefficiente di trasferimento dell'ossigeno in tutti i reattori (K_La) e la caratterizzazione idraulica del sistema. Il coefficiente di trasferimento K_La influenza in modo rilevante i processi biologici, la determinazione analitica di tale parametro migliora certamente la bontà del modello. Relativamente alla caratterizzazione idraulica del sistema è importante sottolineare il fatto che la complessità idraulica del sistema può influenzare in modo rilevante la rappresentatività della localizzazione dei punti di campionamento. Nel caso in cui è difficile comprendere l'idraulica del sistema gli autori suggeriscono di effettuare dei test con tracciante. Se le performance di sedimentazione ed i processi che si verificano nel corso della sedimentazione influenzano il funzionamento dell'intero sistema è bene avere una dettagliata caratterizzazione del sedimentatore insieme a frequenti misure di *sludge volume index* (SVI).

Per quanto riguarda la caratterizzazione biologica è necessario chiarire in funzione dell'obiettivo quali siano i processi in gioco e caratterizzare il refluo influente in tal modo sarà possibile associare i valori misurati alle variabili del modello ASM adeguato per descrivere il sistema in analisi .

In ognuno dei passi prima descritti la qualità dei dati raccolti analizzata e verificata, utilizzando ad esempio bilanci di massa, prima di procedere nelle diverse fasi di calibrazione. Le informazioni raccolte vengono utilizzate per selezionare i sottomodelli in grado di descrivere il comportamento idraulico del sistema, il processo di sedimentazione ed i processi biologici.

Il modello che descrive l'intero impianto in analisi viene suddiviso in tre parti: modello di trasferimento di massa (idraulico e di trasferimento dell'ossigeno), modello del sedimentatore e modello biologico. Nella terza fase del protocollo (Stage III di Figura 5.3) i tre sottomodelli vengono calibrati per le condizioni stazionarie (6., 7. e 8. Stage III di Figura 5.3). In particolare, si considera una ideale condizione di perfetta miscelazione dei reattori. I dati relativi all'impianto reale vengono mediati assumendo che il valore medio sia rappresentativo della condizione stazionaria ed i tre sottomodelli vengono calibrati utilizzando come riferimento i valori medi. In tale fase il sottomodello

del sedimentatore e biologico vengono unificati al fine di ottenere una rappresentazione completa del sistema biologico. Successivamente, i modelli vengono incorporati e viene effettuata la calibrazione per le condizioni stazionarie utilizzando i dati relativi all'impianto che si vuole modellare. L'obiettivo della calibrazione in condizioni stazionarie è quello di ottenere un buon adattamento dei valori medi di produzione di fango e di consumo di ossigeno relativi all'impianto. Il subset di parametri da sottoporre a calibrazione per le condizioni stazionarie viene selezionato effettuando una analisi di sensitività di tipo locale. Nel caso in cui sia richiesta una elevata accuratezza di calibrazione, gli autori suggeriscono di rimpinguare il set di dati disponibili effettuando nuove analisi. In particolare viene suggerito l'utilizzo di una metodologia detta di "*optimal experimental design (OED)*"(Dochain & Vanrolleghem, 2001) la quale consente di progettare una campagna sperimentale massimizzando il contenuto di informazione dei dati e riducendo i costi associati.

In funzione dell'obiettivo della modellazione uno dei sottomodelli può essere omesso in funzione della sensitività che ognuno di essi ha sulla risposta globale del modello (9. Stage III di Figura 5.3).

Successivamente alla calibrazione in condizioni stazionarie, viene condotta la calibrazione in condizioni dinamiche (Stage IV di Figura 5.3). In tale fase vengono utilizzati i dati raccolti durante una intensa campagna di analisi. Anche in questa fase i parametri sensibili del modello vengono selezionati mediante una analisi di sensitività di tipo locale (10. Stage IV di Figura 5.3). in cui la funzione di sensitività utilizzata tiene conto dei valori misurati. Le variabili da considerare in fase di calibrazione dinamica sono funzione dell'obiettivo dello studio; per esempio, se l'obiettivo dello studio è minimizzare la concentrazione effluente di nitrati, allora la variabile di output di riferimento durante l'analisi di sensitività è la stessa concentrazione di nitrati.

Analogamente alle fasi precedenti, la metodologia OED può essere applicata al fine di programmare una campagna sperimentale dalla quale trarre le maggiori informazioni utili per la analisi di sensitività attraverso anche la determinazione dei parametri per via, ad esempio, respirometrica.

Dopo che la calibrazione in condizioni dinamiche è stata completata il protocollo prevede la validazione del modello utilizzando ad esempio un set di dati di campo differenti da quelli utilizzati nelle fasi precedenti.

Una versione estesa del protocollo BIOMATH, per l'applicazione ad impianti del tipo *Sequencing batch reactors* (SBR), è stata recentemente proposta da Corominas et al. (2008).

5.4 Le linee guida Hochshulgruppe (HSG)

Le linee guida (o protocollo) Hochshulgruppe (HSG) sono state proposte come risultato del lavoro svolto da diversi istituti accademici (Hochshulgruppe) tedeschi, austriaci e svizzeri sulla simulazione degli impianti di depurazione mediante l'utilizzo dei modelli ASM (Langergraber et al., 2004). La struttura generale del protocollo è riportata in Figura 5.4 essa è suddivisa in 7 step principali i quali verranno di seguito descritti.

Analogamente agli altri protocolli, il primo step del protocollo HSG è la definizione degli obiettivi sello studio di calibrazione. Successivamente, nella seconda fase, viene prevista la raccolta dei dati di progetto, operativi e relativi alle performance dell'impianto. In particolare vengono raccolti i dati storici di routine dell'impianto oggetto dello studio, tali dati devono essere verificati mediante bilanci di massa. Una volta acquisti e verificati i dati storici si procede con la delicata fase di definizione dei limiti del modello e di scelta del modello. Gli obiettivi definiti nella prima fase indirizzano il modellatore nella definizione delle unità dell'impianto che necessitano una modellazione dettagliata e nella conseguente scelta del relativo sottomodello. La regola fondamentale da tenere in mente in questa fase è quella di rendere il modello più semplice possibile.

Sulla base delle informazioni generali dell'impianto e dei limiti stabiliti per il modello viene definita una preliminare struttura del modello. Essa consiste di diversi sottomodelli (idraulico, del sedimentatore e biologico) in grado di descrivere l'intero impianto. La terza fase del protocollo prevede, analogamente agli altri protocolli, il controllo della qualità dei dati. In primo luogo vengono valutati gli eventuali gap del database disponibile e successivamente vengono stabilite le misure da effettuare finalizzate a colmare tali gap ed a rendere il set di dati più appropriato possibile. Si procede, inoltre, alla verifica della qualità dei dati raccolti mediante l'utilizzo di bilanci di massa.

Prima di procedere con la calibrazione dinamica del modello gli autori propongono una preventiva verifica del sottomodello idraulico (4 fase). In particolare, al fine di determinare il numero richiesto di vasche in serie per ottenere una adeguata modellazione del funzionamento a miscelazione completa della vasca di aerazione, gli autori propongono l'esecuzione di test con traccianti, o in alternativa un calcolo di fluido dinamica (CDF).

Successivamente alla verifica del sottomodello idraulica viene effettuata una prima simulazione, in condizioni stazionarie, del sistema ed i risultati vengono confrontati con i valori medi misurati. Inoltre, viene eseguita una analisi di sensitività al fine di individuare in tale fase quali siano i parametri più influenti.

Nella quinta fase il protocollo prevede una campagna di misure presso l'impianto al fine di raccogliere più dati possibile in grado di descrivere la dinamicità del sistema.

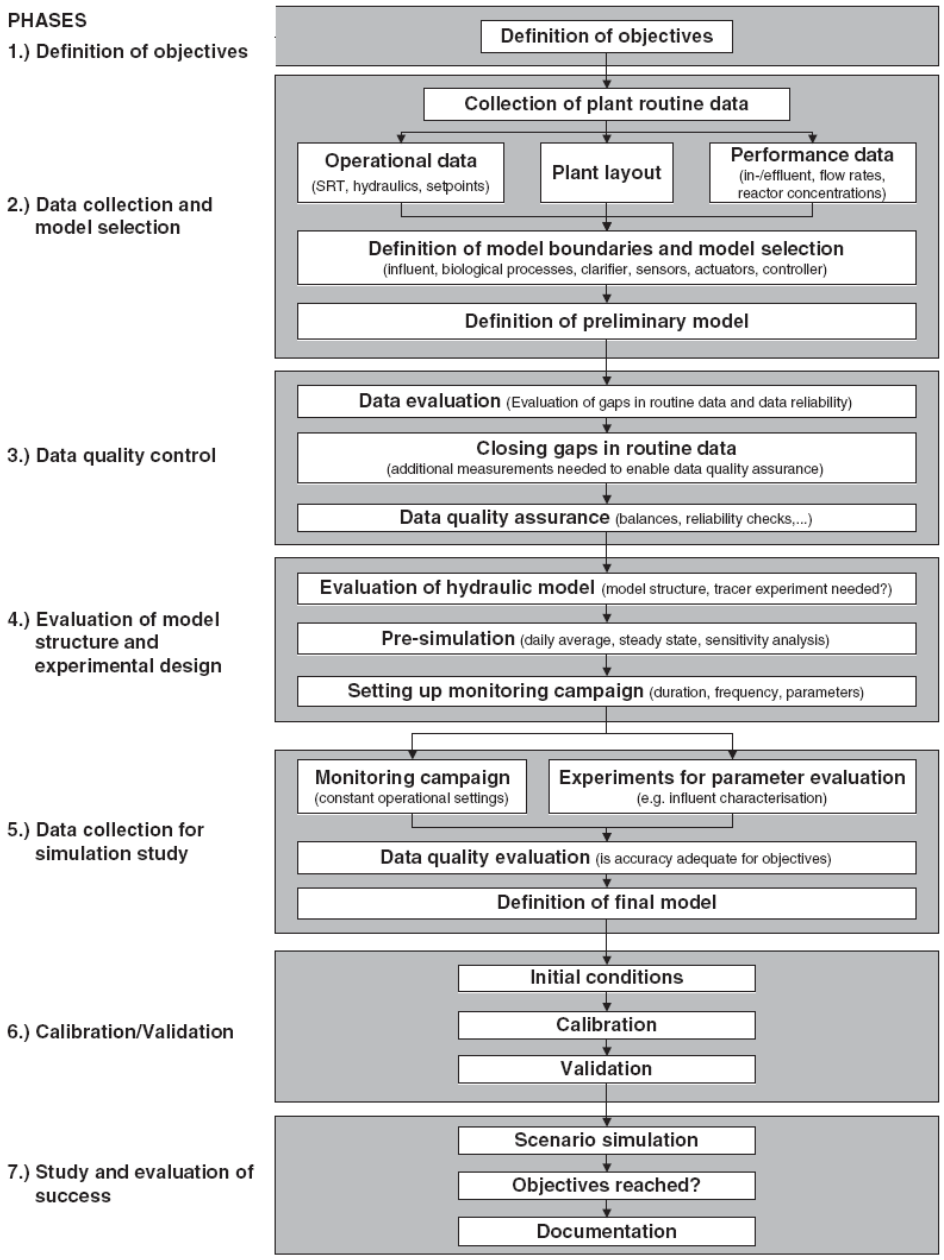


Figura 5.4 Schema generale delle linee guida HSG (Langergraber et al., 2004)

Tali dati verranno utilizzati in fase di calibrazione dinamica. La frequenza, i punti di campionamento ed il tipo di misure dovrebbe essere valutata sulla base

delle analisi eseguite sulla risposta del modello negli step precedenti. Gli autori consigliano una durata della campagna di misure non inferiore a 10 giorni. In tale fase deve essere sempre controllata la qualità e la consistenza dei dati raccolti.
Nella sesta fase il protocollo prevede la calibrazione in condizioni dinamiche del modello. Inizialmente, le variabili del modello vengono inizializzate attraverso la simulazione di diverse settimane di funzionamento in funzione dell'SRT dell'impianto. Dopo, i parametri del modello vengono calibrati mediante una procedura iterativa molto simile a quella presentata nel caso del protocollo STOWA. Il successo della calibrazione del modello viene giudicato sulla base di un controllo visivo dei dati modellati *versus* quelli misurati.
Analogamente agli altri protocolli le linee guida HSG consigliano di effettuare la validazione del modello, mediante l'utilizzo di un set di misure differente da quello utilizzato in fase di calibrazione, prima dell'utilizzo dello stesso per lo scopo prefissato.
La settima ed ultima fase del protocollo prevede l'utilizzo del modello validato per differenti scenari definiti in accordo all'obiettivo dello studio di modellazione. Per il confronto dei risultati relativi ai diversi scenari, gli autori propongono l'utilizzo del criterio basato sugli indici di performance proposto da Copp et al. (2002). Infine il protocollo viene completato con la stesura di un documento che vede riportati, in modo dettagliato, tutte le informazioni tratte nell'applicazione di ognuna delle fasi del protocollo stesso.

5.5 Il protocollo di calibrazione WERF

Il protocollo di calibrazione WERF è stato proposto da Melcer et al. (2003). Tale protocollo rappresenta il risultato della vasta esperienza sulla calibrazione dei modelli ASM acquisita nel Nord America (Canada e Stati Uniti).
Il protocollo è suddiviso in cinque fasi. In una prima fase si prevede la definizione della configurazione generale dell'impianto in analisi: raccolta dei dati di progetto ed operativi, dei carichi influenti e delle performance dell'impianto. In una seconda fase vengono raccolti i dati utili per le fasi successive: dati storici, nuove misure (acquisite presso l'impianto a piena scala o un impianto pilota). La terza fase prevede la calibrazione del modello secondo diversi livelli di dettaglio. Infine, la quarta fase prevede la validazione del modello e l'utilizzo del modello per gli scopi prefissati.
Analogamente agli altri protocolli, il protocollo WERF dipende fortemente dall'obiettivo della calibrazione sulla base del quale viene indicato un differente livello di calibrazione. In particolare, la calibrazione del modello inizia con livello semplice ed avanza con livelli via via sempre più sofisticati. Con l'avanzamento dei livelli aumenta l'accuratezza della calibrazione e della

risposta del modlelo. Nel livello di calibrazione 1 vengono utilizzati i valori di default di parametri. Tale livello è suggerito qualora l'obiettivo del modellatore sia quello di utilizzare un modello per la progettazione di un nuovo impianto, in tal caso, infatti, l'assenza di informazioni circa i processi e la qualità dei reflui, impone un grado di accuratezza di calibrazione basso.

Nel livello di calibrazione 2 viene invece suggerito l'utilizzo dei dati storici dell'impianto in analisi. Un importante aspetto in tal caso è il processo di "*data conditioning*" che prevede la "pulizia" e la correzione dei dati storici. In tale fase, viene suggerito l'utilizzo di metodi statistici per l'analisi delle serie storiche temporali. L'operazione di "pulitura" dei dati è seguita dalla fase di *data reconciliation*" in cui la qualità dei dati viene verificata mediante l'utilizzo di bilanci di massa e sfruttando le conoscenze del modellatore.

Il livello di calibrazione 3 ha l'obiettivo di migliorare i risultati della calibrazione mediante l'utilizzo di dati acquisiti durante il monitoraggio dell'impianto caratterizzati da elevata frequenza di acquisizione ed in grado di descrivere al dinamicità del sistema e le caratteristiche dell'influente. Gli autori consigliano anche l'esecuzione di "*stress test*" finalizzati a valutare la massima capacità depurativa dell'impianto in condizioni ad esempio di carico estremo o di anomalie nel processo di sedimentazione. Inoltre, gli autori, consigliano di effettuare dei test con traccianti al fine di cogliere le caratteristiche idrauliche del sistema.

Il livello di calibrazione 4 prevede la misura diretta dei parametri. In altre parole, gli autori consigliano una dettagliata caratterizzazione del refluo influente ed una precisa stima dei parametri cinetici e stechiometrici. Tale livello di calibrazione è consigliato laddove il livello di calibrazione e 3 fallisce.

5.6 Analisi SWOT dei protocolli di calibrazione

Sin et al. (2005) hanno presentano un confronto critico dei quattro protocolli di calibrazione sopra riportati. Gli autori eseguono il confronto mediante una analisi SWOT (strengths, weaknesses, oppotunities and threats) al fine di identificare vantaggi e svantaggi di ognuno dei protocolli.

Dall'analisi è emerso che i quattro protocolli di calibrazione hanno molti aspetti in comune. Innanzitutto, iniziano tutti con una chiara definizione degli obiettivi per cui si intende eseguire lo studio di calibrazione ed enfatizzano tutti l'importanza del controllo della qualità e della verifica (ed eventuale correzione) dei dati disponibili ed utilizzati come riferimento in fase di calibrazione. Inoltre, tutte e quattro i protocolli prevedono una fase si validazione, successiva a quella di calibrazione, prima dell'utilizzo del modello. Esistono anche molti punti significativamente differenti tra i vari approcci proposti nei quattro protocolli. Per esempio, i metodi sperimentali per la determinazione delle

caratteristiche del refluo influente e per la stima dei parametri cinetici e stechiometrici sono tutti differenti.
Di seguito vengono riportate le evidenze riscontrate dall'analisi per ognuno dei protocolli analizzati.

Protocollo BIOMATH

Per quanto riguarda il protocollo BIOMATH esso include una procedura dettagliata per la caratterizzazione dei sottomodelli (idraulico, di sedimentazione e biologico). Per la caratterizzazione di ognuno dei sottomodelli vengono proposti almeno due metodi, ognuno dei quali è associato a differenti assunzioni di partenza e a differenti gradi di accuratezza della calibrazione.

Visto che la caratterizzazione del modello idraulico risulta spesso semplice, il protocollo BIOMATH focalizza l'attenzione sulla, più complessa ed onerosa, caratterizzazione del modello biologico la quale prevede, ad esempio, una accurata conoscenza delle caratteristiche del refluo influente. A tale proposito, nel protocollo BIOMATH gli autori propongono l'utilizzo di misure di tipo respirometrico per la caratterizzazione del refluo. E' importante sottolineare che i metodi basati sui test in batch di tipo respirometrico hanno degli aspetti tanto positivi quanto negativi. L'aspetto positivo dell'utilizzo di tali metodi, congiuntamente all'utilizzo di modelli del tipo ASM, è che essi sono fortemente affini all'approccio ASM in quanto forniscono informazioni riguardo alle diverse frazioni di COD presenti nel refluo sul quale si fonda la struttura dei modelli di questo tipo. D'altra parte, però, l'interpretazione dei respirogrammi per la determinazione quantitativa della frazione del COD rapidamente biodegradabile (S_S) e lentamente biodegradabile (X_S) non è immediata senza l'utilizzo di un modello. Inoltre, il verificarsi dei fenomeni di accumulo, ormai riscontrati frequentemente negli impianti a fanghi attivi, rende difficile l'individuazione della frazione X_S, in quanto una parte di essa viene prodotta per via dell'utilizzo dei polimeri accumulati all'interno della cellula (X_{STO}). Tale circostanza rende incerte le misure delle frazioni X_S e S_S.
Per quanto riguarda la stima dei parametri cinetici e stechiometrici del modello biologico, il protocollo BIOMATH propone l'utilizzo di tecniche basate sulla misura dell'*oxygen uptake rate* (OUR), tali tecniche sono molto accurate ed hanno anche il vantaggio di potere essere condotte simultaneamente alla caratterizzazione del refluo.

L'analisi di sensitività proposta nel protocollo BIOMATH ha l'obiettivo di identificare i parametri che influenzano maggiormente il funzionamento del sistema. Sulla base dei risultati dell'analisi di sensitività vengono individuati i parametri da sottoporre a calibrazione. Gli autori propongono, come detto in precedenza, l'utilizzo dell'OED per il progetto di una adeguata campagna di misura. I punti deboli dell'utilizzo di una tecnica di analisi di sensitività e del metodo OED, nella calibrazione, possono essere legati all'eventuale utilizzo di

un software di modellazione che risulti privo dei moduli necessari per implementarli; tale aspetto accentua il vantaggio dell'utilizzo di un modello realizzato ad hoc in cui il modellatore, intervenendo sul codice, può includere tutte le analisi desiderate.

Il protocollo BIOMATH, a differenza dei protocolli STOWA e WERF, non descrive, con sufficiente dettaglio, i metodi utilizzati per la "*data reconciliation*". Inoltre, non è chiaro come l'obiettivo dello studio calibrazione determina le specifiche della procedura di calibrazione da seguire per un generico caso studio.

Il protocollo BIOMATH è orientato nell'utilizzo di metodi scientifici sperimentali piuttosto che empirici, ciò rende il protocollo più complesso rispetto agli altri e di difficile applicabilità da parte di giovani modellatori, in quanto richiede una accurata conoscenza ed esperienza.

Protocollo STOWA

Nel protocollo di calibrazione STOWA, la caratterizzazione del refluo influente è basata sulla combinazione delle misure di BOD e delle misure fisico-chimiche. Nonostante le misure di BOD contengano una maggiore incertezza intrinseca rispetto alle misure fisico-chimiche esse forniscono un elemento fondamentale per la caratterizzazione del refluo influente rappresentato dalla frazione inerte.

La caratterizzazione della biomassa, ad esempio la determinazione della concentrazione iniziale di biomassa all'impianto, non viene specificata nel protocollo.

Il protocollo STOWA è l'unico dei quattro in cui viene fatta una stima del tempo necessario per l'esecuzione di ogni sua parte. Tuttavia tale stima non può essere generalizzata in quanto essa è funzione della complessità del modello.

I sottomodelli che descrivono i processi di sedimentazione e biologici vengono caratterizzati con un elevato grado di dettaglio a differenza del sottomodello idraulico.

Inoltre, nonostante la procedura di calibrazione manuale proposta nel protocollo STOWA sia di facile applicabilità e di grande aiuto per i principianti, la generalizzazione della sua validità a tutti i casi studio può essere molto pericolosa. E' noto, infatti, che è difficile, se non impossibile, che il subset di parametri definiti non influenti, nell'applicazione di un metodo di calibrazione, per un caso studio specifico, possa risultare valido per diversi impianti.

In generale il protocollo STOWA è quello più lineare, semplice e pratico da implementare. Una importante funzione di tale protocollo potrebbe essere quella di guidare i modellatori inesperti a comprendere le fasi significative del processo di calibrazione al fine di produrre uno studio di calibrazione di buona qualità.

Linee guida HSG

Il protocollo presenta diverse linee guida da seguire e documentare durante lo studio di calibrazione e risulta, pertanto, di facile applicabilità. Esso ha l'obiettivo di fornire un approccio standard al quale fare riferimento negli studi di calibrazione e validazione dei modelli che richiedono un elevato grado di dettaglio.

Le linee guida HSG non enfatizzano l'importanza della standardizzazione del processo di calibrazione, l'obiettivo infatti del protocollo è di sistematizzare l'intero studio di modellazione. Ciò prevede, ad esempio, che tutti i fattori importanti per garantire una buona qualità dello studio di modellazione vengano presi in considerazione. In tal modo, il modellatore è libero di decidere quali metodologie sperimentali adottare come supporto allo studio. Tale approccio è molto discutibile nell'ottica di standardizzazione. Infatti, la non imposizione delle metodologie sperimentali da adottare entra in conflitto con l'obiettivo ultimo del protocollo che è quello di fornire una procedura standard per tutti gli studi di calibrazione. Inoltre, i modellatori inesperti potrebbero non essere in grado di scegliere le metodologie sperimentali adeguate per la caratterizzazione del refluo influente e per la determinazione dei parametri.

Tale circostanza si verifica anche nella fase di analisi di sensitività durante al quale non viene data alcuna indicazione.

Come alterativa ai test con utilizzo di traccianti, per la caratterizzazione idraulica della vasca di aerazione, le linee guida HSG propongono l'utilizzo del CDF. Esso infatti potrebbe fornire una migliore descrizione dell'idrodinamica del sistema che può contribuire al miglioramento del modello. D'altro canto, l'uso del CDF rende più complicato lo studio di calibrazione del modello in quanto oneroso dal punto di vista computazionale.

Protocollo WERF

Il protocollo WERF manca di una chiara ed esplicita struttura dei diversi livelli di calibrazione che lo rende difficilmente comprensibile ed applicabile.

Esso presenta in modo dettagliato le metodologie sperimentali per la caratterizzazione del refluo influente e per il frazionamento della biomassa attiva, di contro fornisce spiegazioni poco chiare relativamente alle metodologie applicate per la caratterizzazione del modello idraulico e del sedimentatore.

E' molto importante sottolineare il fatto che tale protocollo manca di una discussione riguardo al significato delle reazioni biologiche che si possono verificare all'interno del sedimentatore (essenzialmente il processo di denitrificazione) ed alla necessita di tenerne in conto nella formulazione del modello.

Le metodologie sperimentali presentate dagli autori sono essenzialmente volte alla determinazione dei parametri legati al processo di nitrificazione. Tale

aspetto è molto interessante, visto che in letteratura vi è una scarsa presenza di metodi, per esempio, per la determinazione della velocità dio decadimento della biomassa autotrofa. Tuttavia, l'importanza di una adeguata descrizione del processo di nitrificazione non dovrebbe sottostimare quella del processo di denitrificazione o di altri processi biologici.

Nel protocollo vengono indicate delle linee guida per la pianificazione di una accurata campagna sperimentale. Tuttavia, esse sono ancora "*plant-specific*" e cioè legate alle specificità dell'impianto in analisi e non possono, pertanto, essere facilmente applicate ad altri impianti. Inoltre, il breve tempo indicato (1.2 giorni) per la raccolta dei dati necessari per la calibrazione dinamica del modello risulta certamente inadeguato. Per tale circostanza, l'applicazione del protocollo WERF è consigliata laddove i risultati della calibrazione del modello devono essere utilizzati per rappresentare il comportamento dinamico giornaliero dell'impianto.

Dalle evidenze riscontrate relativamente ai quattro protocolli si può dire che essi hanno vantaggi e svantaggi comparabili. Le evidenze dell'analisi SWOT potrebbero condurre ad un protocollo unificato, in grado di valutare e considerare in modo critico le varie esperienze di calibrazione di modelli su impianti a piena scala. I protocolli mostrati rappresentano senza dubbio il punto di partenza nella risoluzione del complesso problema di calibrazione dei modelli ASM. Lo stato dell'arte della calibrazione dei modelli ASM, come mostrato dai quattro protocolli, presenta ancora numerosi punti da chiarire che riguardano:

- Range di applicabilità dei protocolli.
- Limiti tecnici degli strumenti e dei sensori utilizzati per la raccolta dei dati.
- Limiti nel trasferimento dei dati raccolti in un impianto pilota in un modello per la simulazione di un impianto a scala reale.
- Programmazione della campagna sperimentale: ad hoc versus approccio matematico.
- Complessità della calibrazione del modello.

5.6.1 Range di applicabilità dei protocolli

In generale i protocolli di calibrazione sono stati sviluppati per modelli in grado di descrivere la rimozione del COD e dell'azoto negli impianti di trattamento dei reflui urbani con poche estensioni al caso di impianti volti alla rimozione del fosforo. Pertanto, tali protocolli di calibrazione risultano per lo più adeguati per la calibrazione di tali tipi di modelli. Infatti, l'uso di tali protocolli per il caso di di modelli ASM applicati ad impianti trattamento dei reflui non urbani ha presentato alcune deficienze.

Tale circostanza riguarda per lo più, ad esempio, i metodi proposti per la caratterizzazione dei reflui e per la stima dei parametri i quali risultano di difficile applicabilità per un refluo non urbano. Per esempio, la determinazione della massima velocità di crescita specifica degli organismi autotrofi, come decritto nei protocolli WERF e BIOMATH, sarebbe difficilmente applicabile ad un refluo non urbano, laddove i processi di ossidazione dell'ammoniaca e dei nitriti potrebbero essere inibiti dalla presenza di sostanze tossiche. Inoltre, il pH e la salinità giocano un ruolo fondamentale nella cinetica di tali processi (Van Hulle et al., 2004; Moussa et al., 2004). Moussa et al. (2004), applicando il protocollo STOWA per la calibrazione di un modello per la descrizione di un impianto di trattamento di reflui industriali con alta salinità, hanno dimostrato che le indicazioni generali del protocollo sono di fondamentale importanza anche in questo caso, ad esempio l'utilizzo dei bilanci di massa, la procedura di calibrazione dei parametri etc. Tuttavia, per ottenere una buona risposta nello studio di calibrazione gli autori evidenziano la necessità di specifici test di laboratorio per la caratterizzazione della biomassa in condizioni di stress di salinità.

Analogamente, i protocolli esistenti hanno dei limiti di applicabilità nel caso in cui il loro utilizzo è mirato alla calibrazione di modelli con reattori a biofilm (Vanhooren, 2001). Nei sistemi a biofilm i fattori fisici giocano un ruolo primario rispetto a quelli biologici. Tale caratteristica dei sistemi a biofilm limita la possibilità di estendere la conoscenza, acquisita nella calibrazione dei sistemi a fanghi attivi convenzionali, ai sistemi non convenzionali.

5.6.2 Limiti degli strumenti di misura

Un aspetto importante nella calibrazione dei modelli è la disponibilità di dati. La quantità e la qualità dei dati disponibili determina la qualità dell'output di calibrazione. In tale contesto lo sviluppo di sensori e di metodi sperimentali per la raccolta di dati di campo ha un impatto importante sulla calibrazione dei modelli. Negli impianti a piena scala, lo sviluppo di sensori robusti e affidabili per la determinazione del COD influente o delle sue frazioni (S_S, X_S, S_I, acetato, etc.) può dunque condurre ad un sostanziale miglioramento dei risultati della calibrazione dei modelli. In tal modo, infatti, è possibile avere misure dinamiche e molto frequenti. Sul mercato esistono diversi sensori UV e UV/VIS disponibili per tale scopo, tuttavia al fine di ottenere misure accurate essi devono essere sottoposti frequentemente ad operazioni di calibratura (Langergraber et al., 2003).

Molte ricerche dimostrano che tali sensori vanno ancora migliorati e resi più affidabili.

A scala pilota, lo sviluppo ed il miglioramento delle attuali tecniche sperimentali per la determinazione dei parametri cinetici e stechiometrici del

fango attivo può condurre ad una maggiore accuratezza delle tecniche di calibrazione. Solo grazie ai recenti studi effettuati sull'accuratezza dei biosensori per nitrati (Larsen et al., 2000) è stato possibile sviluppare un respirometro anossico attraverso il quale eseguire misure di *nitrate uptake rate* (NUR) (Sin, 2004; Sin &Vanrolleghem, 2004).

5.6.3 Limiti di trasferibilità dei dati raccolti

Gli esperimenti su impianti pilota forniscono utili informazioni da utilizzare per la calibrazione di modelli di impianti reali. A tale scopo, in letteratura, sono stati sviluppati numerosi metodi sperimentali (ad esempio Petersen et al. 2003). Ciononostante la trasferibilità e la rappresentatività dei dati rilevati su un impianto a scala pilota è ancora in discussione (Chudoba et al., 1992; Grady et al., 1996). Il rapporto iniziale S/X (substrato/biomassa) è, tra gli altri, uno dei fattori che influenza considerevolmente la risposta dei test batch di laboratorio condotti sul fango attivo. Tale rapporto difficilmente riesce a mantenersi costante. Recentemente, è stato dimostrato che la biomassa campionata da impianti reali, durante la conduzione dei test batch di laboratorio, presenta diversi transienti nei respirogrammi (Vanrolleghem et al., 2004; Sin, 2004); in particolare si è notato che durante i test respirometrici si ha un transiente veloce nei primi 5 min dell'analisi, tale circostanza introduce un forte errore nella stima dei parametri.
In breve è necessario migliorare e standardizzare le metodologie sperimentali esistenti per la raccolta dei dati in impianti a scala pilota e dai test batch di laboratorio al fine di rendere tali dati facilmente trasferibili al caso di modelli per impianti reali.

5.6.4 Programmazione della campagna sperimentale

Le campagne sperimentali vengono generalmente programmate sulla base della conoscenza e dell'esperienza che i modellatori (o gli utilizzatori dei modelli) hanno sui processi in gioco. Tali campagne risultano però spesso limitate nel numero e nella qualità dei dati acquisiti. Per una migliore programmazione della campagna sperimentale in letteratura vengono proposti dei metodi matematici di supporto alla decisione. Tra queste rientra la metodologia OED basata sulle informazioni tratte dalla matrice di Fisher (Equazione 5.3) (Dochain & Vanrolleghem, 2001).

$$FIM = \sum_{i=0}^{N} \left(\frac{\partial y}{\partial \theta} \right)_i^T Q^{-1}{}_i \left(\frac{\partial y}{\partial \theta} \right)_i \qquad (5.3)$$

La matrice rappresenta il contenuto delle informazioni di uno specifico esperimento. Essa viene calcolata sulla base di due componenti: la funzione di sensitività $\partial y / \partial \theta$ e la misura dell'errore Q_i. La funzione di sensitività esprime quanto la misura di certe variabili sia influente sui parametri del modello. Le variabili misurate che risultano influenti agiscono in modo considerevole sulle informazioni tratte dagli esperimenti, nel senso che se tali variabili verranno misurate forniranno delle informazioni utili per la calibrazione.
Avere variabili misurate sensibili non è tuttavia l'unico prerequisito per avere una ben programmata campagna sperimentale in quanto è necessario avere altresì una corretta quantificazione dell'errore di misura. La matrice inversa della matrice di Fisher rappresenta il limite inferiore della matrice di varianza-covarianza della stima dei parametri che ci si ha dopo aver calibrato il modello utilizzando i dati raccolti in accordo al piano sperimentale proposto. Gli elementi della diagonale principale della matrice di varianza-covarianza rappresentano le varianze delle stime dei parametri. Tali informazioni sono necessarie al fine di identificare quali parametri possono essere calibrati a partire dai dati disponibili.

5.6.5 Complessità della calibrazione del modello

Una fase importante nell'applicazione dei modelli per la simulazione degli impianti di trattamento dei reflui è la calibrazione del subset dei parametri del modello, definito sensibile, fino al raggiungimento di un buon adattamento tra valori simulati e modellati. La calibrazione viene, nella maggio parte dei casi, condotta manualmente, sulla base dell'esperienza e della conoscenza del modellatore. La riproducibilità di una tale modalità di calibrazione è però discutibile essa, inoltre, introduce una elevata incertezza allo studio di calibrazione. Una alternativa ai metodi di calibrazione manuale sono i metodi automatici. Tuttavia, ad oggi, le procedure di calibrazione automatiche proposte sono rare nei paragrafi successivi verrà discussa la procedura automatica di Sin et al. (2008). Le motivazioni della quasi assenza di procedure automatiche vanno ricercate molto probabilmente nella complessa interazione tra i parametri dei sottomodelli (idraulico, del sedimentatore e biologico) di cui è costituito un modello di simulazione di un impianto reale (Weijer et al., 1996; Weijer and Vanrolleghem, 1997; Brun et al., 2002). Assumendo che la struttura del modello è corretta, la complessità di tale struttura (ad esempio non linearità del modello) diviene un problema laddove si ha una scarsa disponibilità di dati, in termini di qualità e di quantità, per la determinazione dei parametri. Purtroppo i modelli del tipo ASM, come tutti i modelli ambientali, hanno spesso una struttura complessa, essendo caratterizzati da un elevato numero di parametri e di processi, per essere calibrati con successo in condizione di carenza di dati. Per

risolvere tale problema vengono spesso utilizzati degli avanzati strumenti matematico/statistici finalizzati a migliorare le tecniche di calibrazione.

5.7 Metodologia di calibrazione proposto da Insel et al.

In aggiunta ai protocolli di calibrazione sopra presentati, di seguito verrà illustrata la metodologia di calibrazione proposta da Insel et al. (2006). Tale metodologia, Figura 5.5, descrive le fasi da seguire durante la calibrazione di un modello del tipo ASM utilizzato per la modellazione di un sistema del tipo SBR. Tale metodologia è stata verificata dagli autori utilizzando il modello ASM2d ed i dati acquisiti in un impianto a scala di laboratorio del tipo SBR mirato alla rimozione dei nutrienti e gestito in condizioni di aerazione limitata.

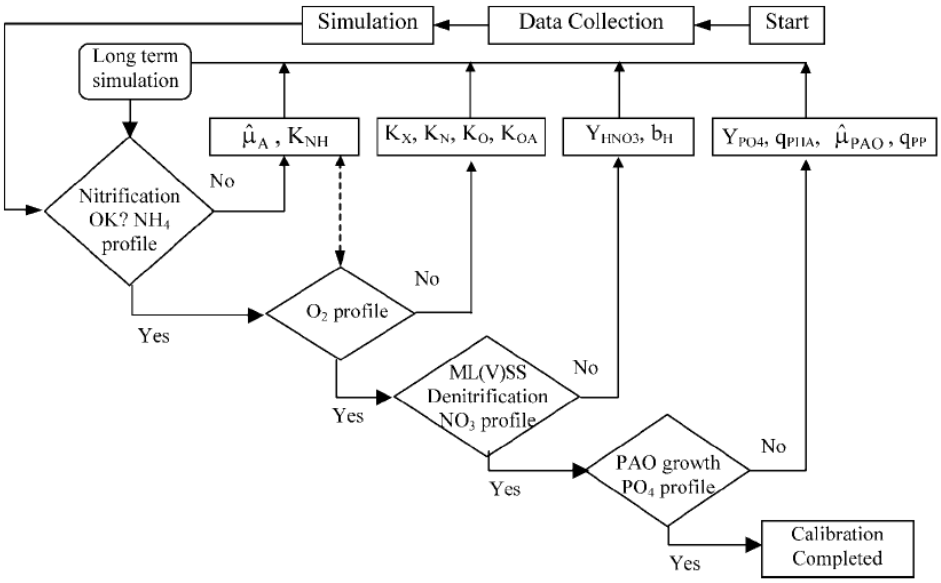


Figura 5.5 Schema generale della metodologia di calibrazione proposta da Insel et al. (2006)

La procedura è stata elaborata sulla base della conoscenza e dell'esperienza che gli autori hanno sui processi di rimozione dei nutrienti in impianti del tipo SBR. Essa prevede quattro step sequenziali mirati all'adattamento dei profili di $N\text{-}NH_4$, O_2, $N\text{-}NO_3$ e $P\text{-}PO_4$ con i valori misurati.

Per ogni iterazione gli autori conducono una simulazione di 30 giorni per assicurarsi che le variabili di stato raggiungano lo stesso trend ad ogni ciclo (raggiungimento delle condizioni stazionarie). Il punto di partenza della

procedura (Figura 5.5) prevede la definizione del modello da adottare, la raccolta dei dati di campo e la preliminare simulazione e successivo confronto tra dati simulati e misurati. Il primo step della procedura è mirato alla calibrazione dei parametri legati all'attività dei microrganismi autotrofi. Se la simulazione, condotta utilizzando i parametri di default del modello ASM2d (scelto dagli autori per la simulazione dei processi di rimozione biologica dei nutrienti), fornisce un buon adattamento tra il profilo di concentrazione di N-NH_4 simulato e misurato la procedura prevede il passaggio alla variabile successiva rappresenta da O_2. Viceversa, la procedura prevede la modifica del coefficiente di semisaturazione degli organismi autotrofi, K_{NH}, e della velocità di crescita massima degli stessi organismi, μ_A al fine di migliorare il fitting tra i dati simulati e misurati. E' importante notare che ogni qual volta viene modificato il valore di un parametro, la procedura prevede il run del modello in condizioni dinamiche con l'utilizzo dei nuovi valori al fine di verificare che il fitting sia migliorato, solo dopo tale verifica si può passare alla variabile successiva. Nel secondo step qualora i dati simulati e modellati di ossigeno disciolto presentino uno scarso adattamento, la modifica dei valori della costante di semisaturazione dell'ossigeno per gli organismi autotrofi ed eterotrofi (K_{OA} e K_O), (vedi Figura 5.5) la costante di semisaturazione per l'idrolisi (K_X) e la costante di semisaturazione per l'azoto (K_N). Anche in questo caso la procedura prevede il running del modello con i nuovi dati e la verifica dell'adattamento delle componenti trattate negli step precedenti. Successivamente, come mostrato in Figura 5.5, la procedura prevede la modifica dei valori dei parametri Y_{HNO3} e b_H prendendo come riferimento il profilo di concentrazione di MLVSS, N-NO_3 ed il processo di denitrificazione. Una volta calibrati tali parametri e verificati a ritroso tutte le componenti prese in considerazione nelle fasi precedenti la procedura prevede la calibrazione dei parametri relativi alla crescita dei PAO prendendo come riferimento il profilo di concentrazione di P-PO_4 nell'effluente. In particolare viene prevista la modifica dei parametri Y_{PO4}, q_{PHA}, μ_{PAO} e q_{PP}. La verifica del fitting di tutti i profili indicati nei quattro step fornisce il modello calibrato. E' importante sottolineare che al fine di determinare il rapporto tra l'acquisizione in condizioni anossiche del fosforo eseguito dai DPAO e l'acquisizione in condizione aerobiche rappresentata dal parametro η_{NO3PAO} gli autori propongono l'esecuzione di test batch.

La procedura di Insel et al. (2006), rispetto agli altri protocolli presentati, presenta lo svantaggio di presentare in modo "preconfezionato" i parametri da sottoporre a calibrazione e l'ordine delle variabili da tenere in considerazione durante le diverse fasi, ciò rende la procedura difficilmente applicabile ed estendibile a situazioni differenti da quelle utilizzate per la verifica della procedura. Un attenta ed accurata analisi di sensitività è sempre consigliata a monte di una procedura di calibrazione e per individuare il subset di parametri

del modello da sottoporre a calibrazione che per identificare l'ordine di calibrazione.

5.8 Automatizzazione della calibrazione manuale dei modelli ASM

Come visto nei paragrafi precedenti le procedure ed i protocolli di calibrazione a step di tipo manuale richiedono le seguenti operazioni: 1) il modellatore seleziona il subset di parametri da sottoporre a calibrazione; 2) il modellatore esegue il run del modello utilizzando i valori di riferimento dei parametri (ad esempio valori di default dei parametri ASM) e confronta i dati così simulati con quelli misurati che ha a disposizione; 3) il modellatore cambia il valore di un parametro alla volta (la modalità di variazione del valore del parametro dipende dall'esperienza del modellatore) al fine di adattare al meglio il profilo simulato con i dati misurati; 4) il modellatore esegue l'operazione 3) fino a quando il modello presenta, per tutte le variabili considerate, un adattamento accettabile tra valori simulati e misurati. Qualsiasi procedura basata su tali operazioni è senza dubbio fortemente soggettiva ed ovviamente tediosa ed onerosa dal punto di vista del tempo richiesto dal modellatore per svolgere l'intera calibrazione del modello.

Sin et al. (2008), al fine di superare gli inconvenienti che le procedure di calibrazione manuali presentano, propongono una procedura di automatizzazione della calibrazione manuale dei modelli ASM. Gli autori basano la procedura sull'approccio di Monte Carlo. In pratica, si prevede l'esecuzione di un elevato numero di running del modello, mediante simulazione di Monte Carlo. Le simulazioni vengono condotte rispetto ai set di parametri campionati all'interno dello spazio parametrico mediante un campionamento LHS.

In sintesi la procedura, Figura 5.6, è divisa in quattro fasi principali.

Nella prima fase viene selezionato il subset di parametri da sottoporre a calibrazione, tale fase è richiesta nell'applicazione dei modelli ASM dove solo una parte dei parte dei parametri è identificabile (Brun et al., 2002; Ruano et al., 2007; Weijers e Vanrolleghem, 1997). Tale selezione può essere effettuata a partire dalla conoscenza del modellatore oppure mediante l'utilizzo di accurati metodi di analisi di sensitività o ancora dalla combinazione di entrambe (Ruano et al., 2007). E' importante sottolineare che tutti i parametri non selezionati per la calibrazione vengono mantenuti pari al loro valore di riferimento (default).

Nella seconda fase viene effettuata la definizione dello spazio parametrico. In particolare, ad ognuno dei parametri da calibrare viene associato un appropriato range di variazione. Tale range può esser assegnato dal modellatore

sulla base della propria conoscenza sui processi oppure può essere selezionato tra quelli riportati in letteratura.

Nella terza fase viene effettuato il campionamento ed il run delle relative simulazioni di Monte Carlo.

In particolare, uno specifico numero di simulazioni viene condotto, ognuna con un differente set valori dei parametri i quali vengono campionati dallo spazio parametrico utilizzando la tecnica LHS.

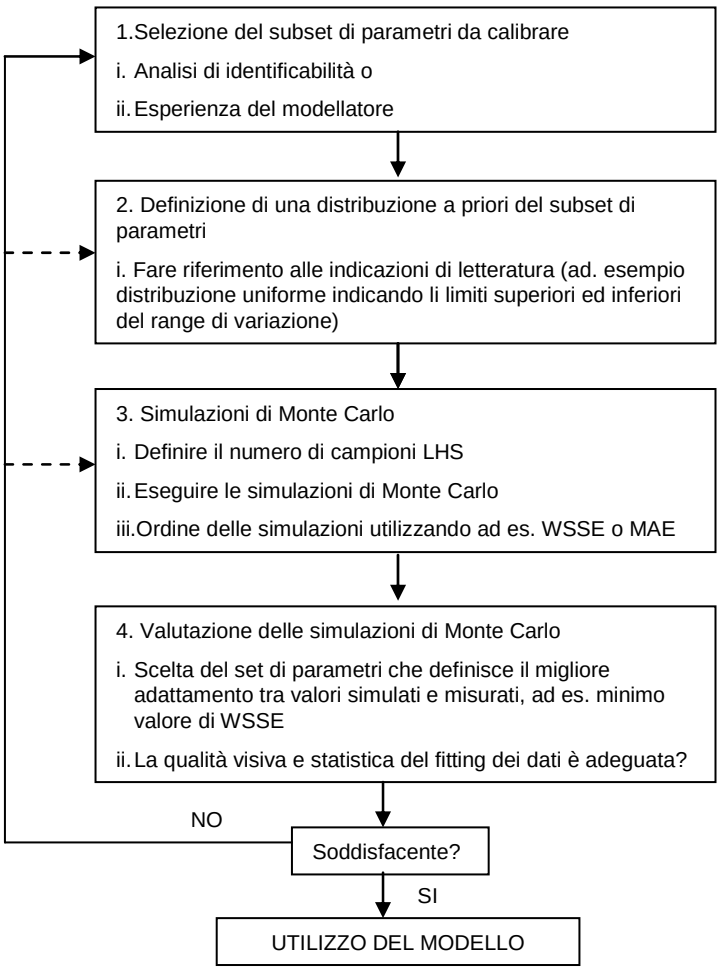


Figura 5.6 Schema generale della calibrazione sistematica dei modelli ASM basata sull'approccio di Monte Carlo (tradotta da Sin et al., 2008)

Ognuna di queste simulazioni viene confrontata con i valori misurati utilizzando il valore di una funzione obiettivo statistica. Gli autore, a tal proposito utilizzano tre indici: mean absolute error (MAE o SSE), root mean squared

error (RMSE) ed il coefficiente di Janus. Inoltre, gli autori propongono, come parametro di scelta, il valore della somma pesata della somma del quadrato degli errori (WSSE).
Nella quarta fase si prevede l'analisi dei risultati delle simulazioni di Monte Carlo e la scelta del set di parametri calibrato.

Parte II

Approccio sperimentale

Capitolo 6

Sperimentazione su un impianto MBR a scala pilota

6.1 Introduzione

Dall'analisi bibliografica condotta nei capitoli precedenti emerge chiaramente l'importanza dell'attività sperimentale, condotta su un impianto pilota o un impianto a scala reale, tanto nella fase di approfondimento della conoscenza di nuovi processi e meccanismi depurativi quanto in quella di modellazione.

I meccanismi depurativi che si innescano in un sistema MBR, come è noto, sono fortemente influenzati dalle peculiarità intrinseche di questa tecnologia essendo legate alle condizioni operative imposte, molto diverse rispetto a quelle di impianti CAS, ed alla presenza stessa della membrana.

E' stato dimostrato che la presenza della membrana influenza in modo considerevole la struttura e la dinamicità delle comunità batteriche volte alla rimozione dei nutrienti (Parco, 2006; Ramphao et al., 2005) tuttavia, ad oggi, la conoscenza dei processi BNR in sistemi MBR è controversa e limitata (Burhanettin et al., 2007; Chae and Shin, 2007; Kim et al., 2008; Zhang et al., 2009; Fu et al., 2009; Song et al., 2010).

In fase di modellazione, inoltre, la conoscenza sperimentale aiuta a trasferire la, ormai solida e matura, esperienza modellistica acquisita sugli impianti convenzionali agli impianti MBR. Come evidenziato nel Capitolo 5 tutti i protocolli e le procedure volte alla calibrazione dei parametri sensibili di un modello matematico e la relativa validazione prevedono la fase di acquisizione di dati sperimentali utili a tale scopo.

Nell'ambito delle attività svolte in questa tesi è stato progettato, realizzato e monitorato un impianto pilota con schema UCT-MBR, con l'obiettivo di raccogliere un ampio data set di informazioni utile tanto per comprendere meglio i meccanismi depurativi e le specificità della biomassa selezionata,

quanto per la fase di calibrazione del modello messo a punto. L'impianto pilota è stato istallato all'interno della stazione pilota del Dipartimento Ingegneria Civile, Ambientale e Aerospaziale collocata all'interno dell'area dell'impianto di depurazione municipale di Palermo "Acqua dei Corsari" gestito dalla società A.M.A.P. S.p.A. In questo capitolo, dopo una breve sintesi dell'attività sperimentale, verranno illustrati in modo dettagliato i materiali e metodi utilizzati a supporto della stessa ed i risultati della sperimentazione.

6.2 L'impianto pilota UCT-MBR

La configurazione dell'impianto pilota, riportato schematicamente in Figura 6.1, segue lo schema UCT (University of Cape Town), rispetto al quale la sostanziale differenza è la sostituzione del sedimentatore secondario con un comparto contenente due moduli di membrana posti in configurazione "side stream".

Le componenti principali dell'impianto sotto elencate verranno descritte di seguito:

- circuito di alimentazione;
- stacciatura;
- unità di equalizzazione;
- reattore anaerobico;
- reattore anossico;
- reattore aerobico;
- comparto delle membrane "side stream";
- membrane Zenon ZW 10;
- reattore di deossigenazione,
- serbatoio di accumulo del permeato;
- quadro elettrico di controllo.

I simboli e le denominazione delle varie unità costituenti l'impianto, faranno riferimento alla simbologia adottata in Figura 6.1.

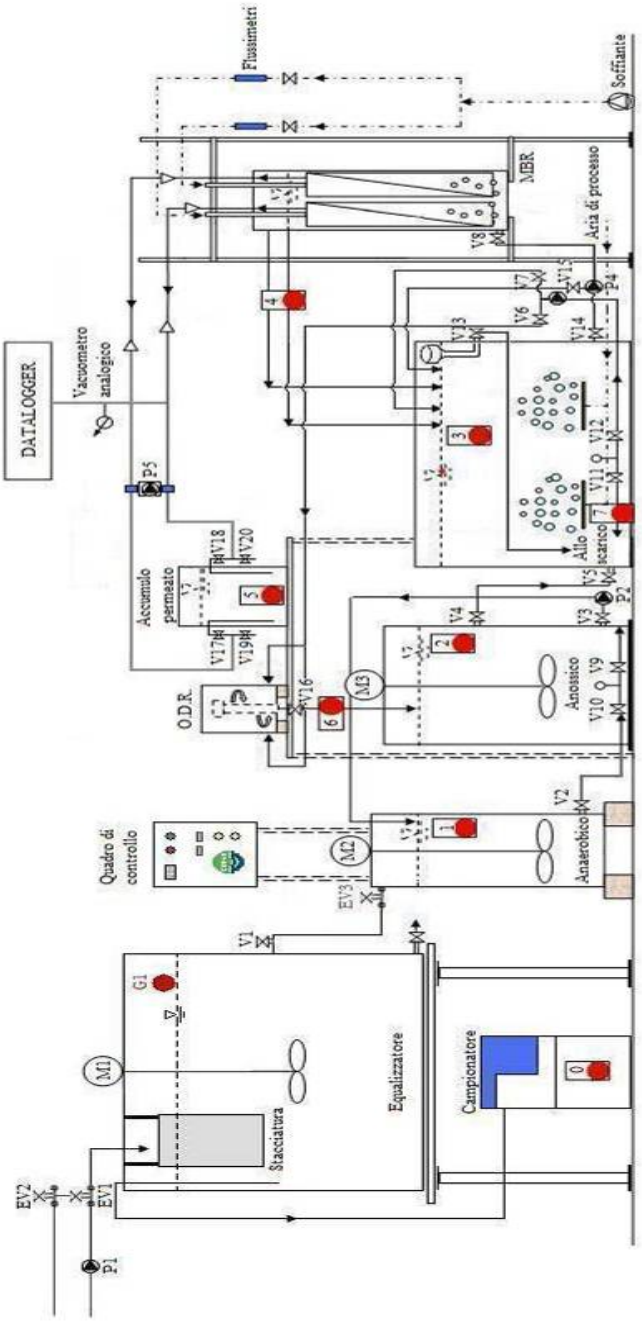


Figura 6.1 Schema dell'impianto pilota UCT-MBR e sezioni di campionamento ●.

6.2.1 Dimensionamento e caratteristiche del sistema

Il progetto dell'impianto in esame è stato eseguito utilizzando i criteri di dimensionamento classici di uno schema biologico UCT. Le caratteristiche medie del refluo in ingresso, dell'effluente, le condizioni operative considerate in fase di progettazione e i parametri di progetto sono riassunti in Tabella 6.1. In Tabella 6.2 sono invece riassunti i valori dei parametri cinetici e stechiometrici utilizzati in fase di progettazione, i volumi reali delle vasche che costituiscono l'impianto, le portate di ricircolo ed i valori di SRT.

Tabella 6.1 Parametri relativi alle condizioni operative, alle caratteristiche del refluo influente ed effluente utilizzati per il progetto dell'impianto pilota

DEFINIZIONE	SIMBOLO	VALORE	U.M.
Condizioni operative			
Temperatura di esercizio minima	T_{inv}	13	°C
Temperatura di esercizio massima	T_{est}	25	°C
pH	pH	7.5	-
Ossigeno disciolto ossigeno ricircolo da aerobio ad anossico	Os	1	[mg/l]
Ossigeno disciolto miscela aerata	O_{ML}	4	[mg/l]
Concentrazione SST nella miscela aerata	x	8	[g/l]
Rapporto SSV/SST	-	0.7	
Frazione anossica della vasca	fax	0.33	-
Fattore di sicurezza crescita autotrofi	F_{Sic}	0.90	-
Caratteristiche influente			
Concentrazione COD influente	$COD_{,0}$	500	[mg/l]
Concentrazione BOD influente	$BOD_{,0}$	230	[mg/l]
Concentrazione TKN influente	$TKN_{,0}$	70	[mg/l]
Concentrazione nitrati influente	$N\text{-}NO_{3,0}$	3	[mg/l]
Concentrazione nitriti influente	$N\text{-}NO_{2,0}$	<0.05	[mg/l]
Concentrazione ortofosfato influente	$P\text{-}PO_{4,0}$	5	[mg/l]
Concentrazione fosforo totale influente	$TP_{,0}$	9	[mg/l]
Portata influente	Q_0	40	[l/h]
Caratteristiche effluente			
Portata effluente	Q_5	40	[l/h]
Concentrazione COD effluente	$COD_{,5}$	25	[mg/l]
Concentrazione BOD effluente	$BOD_{,5}$	10	[mg/l]
Concentrazione TKN effluente	$TKN_{,5}$	0.4	[mg/l]
Concentrazione nitrati effluente	$N\text{-}NO_{3,5}$	8	[mg/l]
Concentrazione nitriti effluente	$N\text{-}NO_{2,5}$	0	[mg/l]
Concentrazione ortofosfato effluente	$P\text{-}PO_{4,5}$	2	[mg/l]

L'andamento delle concentrazioni medie degli inquinanti presenti dell'influente grezzo è stato ottenuto analizzando campioni di 0,250 litri prelevati dalla vasca di equalizzazione, con frequenza oraria per 24 ore, meglio descritto di seguito.

Tabella 6.2 Parametri di dimensionamento cinetici e stechiometrici; SRT, portate di ricircolo e volumi risultanti dei reattori

DEFINIZIONE	SIMBOLO	VALORE	U.M.
Parametri di dimensionamento			
Costante di semisaturazione del TKN	K_{TKN}	1	[mg/l]
Costante di semisaturazione dell'ossigeno	K_{O2}	1	[mg/l]
Velocità di denitrificazione massima a 20°C	v_{d20}	3	[gN-NO_3/KgSS h]
Velocità di nitrificazione massima a 20°C	V_{n20}	100	[gTKN/KgSSn h]
Costante di temperatura caratteristica del processo	α	1.12	[-]
Resa cellulare per biomassa eterotrofa	Y_H	0.45	[gSSV/gCOD]
Crescita cellulare massima per biomassa eterotrofa	μ_H	6	[1/d]
Scomparsa cellulare massima per biomassa eterotrofa	b_H	0.24	[1/d]
Costante di semisaturazione per RBCOD	K_S	20	[mg/l]
Resa cellulare per biomassa autotrofa	Y_A	0.17	[mgSSV/mgTKN]
Crescita cellulare massima per biomassa autotrofa	μ_A	0.2	[1/d]
Scomparsa cellulare per biomassa autotrofa	b_A	0.04	[1/d]
SRT			
Età del fango (T° MIN)	$\theta_{p,\ INVERNO}$	22	[mg/l]
Età del fango (T° MAX)	$\theta_{p,\ ESTATE}$	15	[mg/l]
Portate di ricircolo			
Portata di ricircolo da aerobico ad anossico	QR2	240	[l/h]
Portata di ricircolo da anossico ad anaerobico	QR1	120	[l/h]
Portata dal reattore MBR al reattore aerobico	RR	200	[l/h]
Volumi			
volume reattore anaerobico	V_{ANAER}	72	[l]
volume reattore anossico	V_{ANOX}	165	[l]
volume reattore aerobico	V_{AER}	327	[l]
volume comparto MBR	V_{MBR}	52	[l]

Reattore anaerobico

Il comparto anaerobico è stato dimensionato imponendo un tempo di detenzione idraulica della portata influente pari a 1.8 ore, risultando un volume di progetto di 72 l.

Al fine di garantire un margine di tolleranza del livello massimo in vasca è stato utilizzato un recipiente in vetroresina avente diametro pari a 0.4 m, altezza pari a 0.8 m e volume complessivo di 100 litri. Durante la sperimentazione, il volume di miscela aerata contenuto all'interno del reattore anaerobico in media è stato di 72l.

Reattore anossico

Il reattore anossico, unità di predenitrificazione, è stato dimensionato considerando in primo luogo il carico dei nitrati da ridurre nel sistema $M_{N\text{-}NO3,DEN}$ (per il riferimento dei simboli vedi le Tabelle 6.2 e 6.3):

$$M_{N\text{-}NO3,DEN} = Q_0 \cdot N\text{-}NO_{3,0} + M_{TKN} - Q_e \cdot N\text{-}NO_{3,5} \; [mg\ N\text{-}NO_3\ h^{-1}]$$

dove M_{TKN} rappresenta la massa di TKN da ossidare ed è pari a:

$$M_{TKN} = Q_0 \cdot [TKN_{,0} - TNK_{,5} - 0.05 \cdot (BOD_{,0} - BOD_{,5})] \; [mg\ TKN\ h^{-1}]$$

Noto il valore di $M_{N\text{-}NO3,DEN}$, è stato effettuato il calcolo della velocità di denitrificazione e del volume richiesto per la denitrificazione considerando le condizioni più sfavorevoli legate alla temperatura (T= 13°C) (V_{d13}).

$$V_{d13} = V_{d20} \cdot \alpha^{T-20} \; [Kg\ N\text{-}NO_3\ KgSS^{-1}\ h^{-1}]$$

La biomassa eterotrofa necessaria alla denitrificazione è stata calcolata come:

$$X_D = M_{N\text{-}NO3,DEN} / V_{d13} \; [KgSS]$$

Il volume di progetto del reattore anossico risulta dunque:

$$V_{ANOX} = X_D / x$$

Il calcolo del rapporto di ricircolo tra il reattore aerobico ed anossico è stato eseguito come segue:

$$r = (TKN_{,0} - TKN_{,5} - N\text{-}NO_{3,5} - 0{,}05\ (BOD_{,0} - BOD_{,5}))/N\text{-}NO_{3,5} \approx 6$$

$Q_{R2} = Q_0 \cdot r$ [l h^{-1}]

Reattore aerobico

Il volume del reattore aerobico ed MBR è stato valutato congiuntamente calcolando la quantità di biomassa necessaria per la nitrificazione dell'ammoniaca presente nel sistema. In particolare, in primo luogo è stata determinata la velocità di nitrificazione relativa a 13 °C (V_{n13}), (per la simbologia vedi le Tabelle 6.2 e 6.3):

$V_{n13}=V_{n20} \cdot (TKN_{,5}/(TKN_{,5}+K_{TKN})) \cdot (O_{ML}/(O_{ML} + K_{O2}))\alpha^{T-20}[1-0.833(7.2-pH)]$
[KgTKN $kgSSn^{-1}$ h^{-1}]

Successivamente è stata calcolata la frazione autotrafa *f* della biomassa totale presente nel sistema :

$$f = (1 + 3.7 \cdot ((BOD_{,0}-BOD_{,5})/ (TKN_{,0} - TKN_{,5}))^{-1}$$

dove 3.7 rappresenta il rapporto tra il coefficiente di crescita cellulare della biomassa eterotrofa Y_H (espresso come gSS/gBOD) ed il coefficiente di crescita cellulare della biomassa autotrofa (espresso come gSS/gTKN)

La massa di biomassa necessaria per la nitrificazione risulta dunque pari a

$$X_N = M_{TKN} / (f \cdot V_{n13}) = [KgSS]$$

Il volume di progetto del reattore aerobico è stato calcolato come:

$$V_{AER} = X_N / x \approx 380 \text{ litri}$$

Questo volume è stato suddiviso tra reattore aerobico (circa l'85%) e comparto MBR (circa il 15%).

6.2.2 Descrizione dell'impianto

In Figura 6.2 viene riportata una immagine dell'impianto pilota con indicazione delle principali componenti che verranno descritte nel seguito.

Circuito di alimentazione e stacciatura

I reflui di alimentazione dell'impianto pilota sono stati prelevati in corrispondenza del tratto di collegamento tra grigliatura e dissabbiatura dell'impianto di depurazione municipale; l'alimentazione è stata ottenuta con

una pompa di sollevamento seguita da una condotta in PEAD DN40, fino alla stacciatura posta a monte della vasca di equalizzazione dell'impianto pilota.

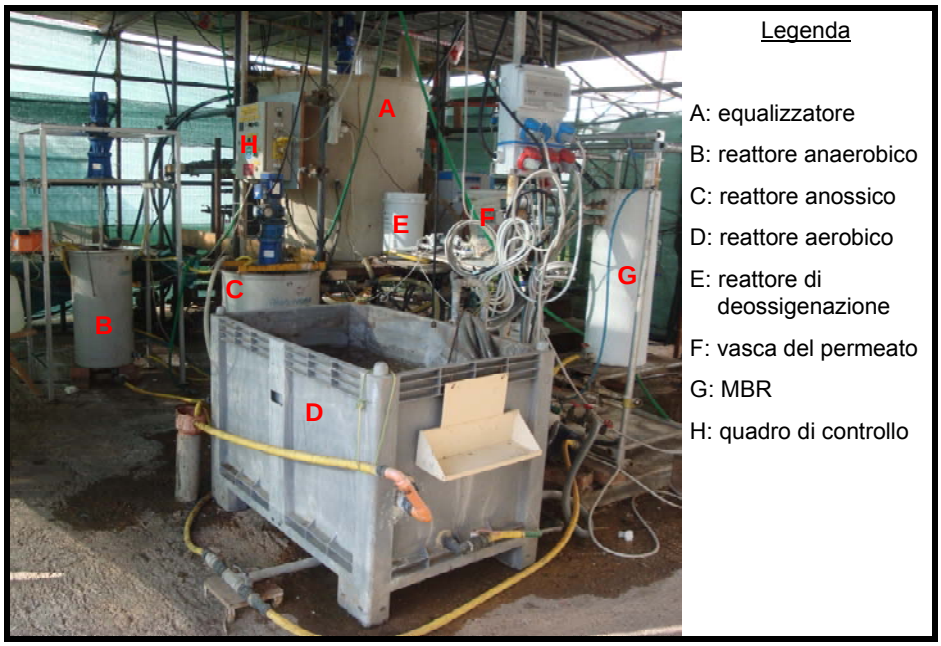


Figura 6.2 L'impianto pilota UCT-MBR.

Per l'alimentazione del sistema sono state installate al termine della condotta due elettrovalvole denominate EV1 ed EV2. Entrambi i dispositivi vengono comandati da un galleggiante (G1) direttamente collegato al quadro elettrico di controllo. Quando il refluo nell'equalizzatore raggiunge il livello di troppo pieno la valvola EV1 interrompe l'alimentazione e simultaneamente si avvia l'apertura della EV2 che rimanda il refluo, alimentato in continuo, verso le unità di trattamento dell'impianto municipale.
Viceversa, quando il livello del refluo all'interno della vasca di equalizzazione raggiunge un limite minimo, si inverte la posizione delle elettrovalvole riprendendo l'alimentazione continua del sistema.

La fase di stacciatura è stata realizzata utilizzando un cestello a rete metallica avente dimensione del passante di 2 mm. Il cestello è stato installato direttamente all'interno della vasca di equalizzazione e la pulizia delle maglie viene effettuata ogni giorno, manualmente.

Equalizzatore

Per la fase di equalizzazione del refluo è stata utilizzata una vasca cilindrica in vetroresina del volume complessivo di 1500 litri, avente un TDI 1.6 h. Superata

la fase di stacciatura il refluo alimentava direttamente la vasca. L'unità è stata munita di troppo pieno e valvola di scarico di fondo. Per garantire la completa miscelazione del refluo è stato installato il dispositivo di miscelazione M1 dotato di motore elettrico di potenza pari a 0,25 KW, riduttore meccanico di giri, asse e agitatore a quattro pale inclinate a 45°.
Al fine di prevenire fenomeni di corto circuito idraulico sono stati istallati lungo quattro generatrici della vasca, ad intervalli di 90°, quattro deflettori verticali, della larghezza di 8 cm e di lunghezza tale da coprire i 2/3 della lunghezza totale della vasca a partire dalla superficie.
La valvola di alimentazione del sistema è stata posta ad un'altezza di 60 cm dal fondo. Il prelievo dei campioni da analizzare ai fini delle indagini chimico fisiche è stato effettuato utilizzato un campionatore Endress Hauser Liquiport 2000 la cui estremità libera del circuito di aspirazione è stata installata e fissata direttamente all'interno dell'equalizzatore, a metà dell'altezza disponibile.

Reattore anaerobico

L'alimentazione del refluo, proveniente dalla vasca di equalizzazione, avviene tramite una condotta spiralata del diametro di 250 mm per mezzo dell'elettrovalvola EV3 accoppiata ad un sensore di livello minimo/massimo immerso nel reattore.
Per garantire la completa miscelazione del refluo è stato installato il dispositivo di miscelazione M2 dotato di motore elettrico di potenza pari a 0.25 KW, riduttore di giri, asse e agitatore a quattro pale inclinate.
Al fine di prevenire corto circuiti idraulici sono stati installati in vasca tre deflettori verticali della larghezza di 4 cm e di lunghezza tale da coprire i 2/3 della lunghezza totale del reattore a partire dalla superficie.
La portata di ricircolo atta a mantenere la necessaria concentrazione di biomassa all'interno del reattore, pari a 120 l/h, viene mantenuta costante mediante l'impiego della pompa monovite P2, collegata, tramite la valvola V3, al fondo del reattore anossico. Le eventuali regolazioni di portata sono state effettuate, agendo sull'apposita manopola, variando l'inclinazione dell'asse di rotazione della pompa.
Il recipiente è stato munito di troppo pieno e valvola di fondo che, tramite tubo flessibile, alimenta direttamente il reattore anossico.

Reattore anossico

Il reattore anossico è stato dimensionato considerando il carico dei nitrati da ridurre calcolati come differenza tra la somma dei nitrati in ingresso e dell'ammoniaca ossidata e la concentrazione dei nitrati allo scarico. Il rapporto di ricircolo, dal reattore aerobio a quello anossico, atto al mantenimento della concentrazione di biomassa nel reattore ed a ricircolare i nitrati da denitrificare è pari a 5-6.

Il controllo del ricircolo dal reattore aerobico è stato effettuato giornalmente misurando la portata effluente dal comparto di riduzione dell'ossigeno (sezione di campionamento n.6) e l'eventuale regolazione è stata operata agendo manualmente sulla valvola di mandata V6.

Per la campagna di sperimentazione è stata utilizzata una vasca in vetroresina del diametro di 0.6 m e altezza di 0.9 m e del volume di 195. L'unità è stata munita del dispositivo di miscelazione M3 dotato di motore elettrico di potenza pari a 0,75 KW, riduttore di giri, asse e agitatore a quattro pale inclinate.

Con le stesse modalità della vasca anaerobica, al fine di prevenire corto circuiti idraulici, sono stati installati tre deflettori verticali.

La miscela trattata è stata alimentata al reattore aerobico tramite la valvola V4. Il recipiente è stato dotato di circuito di troppo pieno e valvola di fondo. I reattori anaerobico e anossico sono stati collegati alla valvola V9 al fine di consentire l'eventuale spurgo di entrambe le vasche.

Reattore aerobico

Il comparto aerobico di nitrificazione, è stato dimensionato calcolando la quantità di biomassa necessaria per la nitrificazione dell'ammoniaca presente nel sistema.

Per l'attività di sperimentazione è stata utilizzata una vasca in PVC a sezione rettangolare lunghezza di 1,13 cm , altezza di 0,7 m e profondità di 0,72 m.

Sul fondo della vasca è stata prevista una luce circolare che, raccordata alle valvole V11 e V12, è stata utilizzata sia come scarico di fondo che come presa di alimentazione del comparto delle membrane (Figura 6.3).

Per regolare il livello in vasca è stato utilizzato un manicotto svasato, orientabile al fine di allontanare allo scarico, tramite la valvola V13, l'eventuale surplus di miscela aerata (Figura 6.3 e 6.4).

Figura 6.3 Valvole V11, V12 e V13

Figura 6.4 Manicotto regolabile di scarico

La completa miscelazione all'interno del reattore aerobico è stata garantita dallo stesso sistema di aerazione. A tale scopo sono stati installati sul fondo del reattore due diffusori a membrana a disco.
La membrana dei diffusori, costituita da un elastomero opportunamente fustellato ha permesso la perfetta tenuta idraulica in mancanza di aria insufflata (le fessurazioni si richiudono e la membrana si appoggia sul disco sottostante). Con la reimmissione dell'aria nel diffusore le fessurazioni si riaprono rimuovendo le eventuali impurità che si fossero depositate.
La portata d'aria necessaria è stata garantita da una derivazione del circuito centrale dell'impianto municipale. Il flusso d'aria è stato regolato per mezzo di un rotametro installato immediatamente a monte della sezione di ingresso in vasca.

Sul fondo della vasca, al fine di prevenire eventuali depositi di materiale inerte al di sotto dei diffusori a membrana, è stato posizionato un ulteriore sistema di insufflazione d'aria costituito da una serpentina forata in PVC a forma di "8" (Figura 6.5).

Figura 6.5 Sistema di aerazione nella vasca aerobica

La concentrazione di ossigeno disciolto, la temperatura e il pH presenti in vasca sono stati monitorati giornalmente utilizzando una di sonda *WTW Multi Line P4*.
La miscela areata è stata trasferita dal reattore aerobico al comparto delle membrane, dal punto in corrispondenza della valvola V14, per mezzo della

pompa centrifuga P4 tipo CALPEDA mod. CM 16/1, a girante aperta arretrata 4 mm.
Variando la posizione della valvola V15 è stato possibile controllare la portata convogliata al comparto MBR.
Similmente, il ricircolo dei nitrati Q_{R2} è stato effettuato per mezzo di pompa centrifuga, dello stesso tipo utilizzato per alimentare il comparto MBR e le regolazioni di portata sono state effettuate variando la posizione della valvola V7.

Comparto delle membrane in configurazione "side stream"
Per l'installazione delle membrane in configurazione "side stream" è stato utilizzato un recipiente in vetroresina di altezza pari a 90 cm e diametro di 30 cm (Figura 6.6 e 6.7).

Figura 6.6 Comparto delle membrane "side stream"

Il reattore è stato alimentato dalla valvola (V8) posizionata a circa 5 cm dal fondo così da garantire un'adeguata miscelazione del comparto.
La miscela areata è stata rimandata al reattore aerobico tramite tubazione in PVC DN 40 posta ad un'altezza di 75 cm dal fondo della vasca.
E' stato predisposto un circuito di troppo pieno, collegato alla vasca aerobica, ad un'altezza di 81 cm.
Esternamente al reattore è stata realizzata una struttura metallica utilizzata come supporto delle membrane immerse in posizione verticale all'interno della vasca.

La posizione dei sostegni esterni ha garantito che le operazioni di processo delle membrane si svolgessero sempre in condizioni di sotto battente. La valvola V8 è stata altresì utilizzata come dispositivo di spurgo del reattore.

Figura 6.7 Particolare del comparto delle membrane

Membrane Zenon Zw 10

In questo studio sono state utilizzate due membrane, denominate nel seguito "membrana A" e membrana "B", ognuno avente le caratteristiche riportate in Tabella 6.3, Le fibre, aventi diametro medio pari a 1.5 mm, sono costituite da un polimero macroporoso di supporto rivestito esternamente da un ulteriore polimero che agisce da elemento filtrante.

Tabella 6.3 Caratteristiche del modulo Zenon Zw 10

Modello	ZW 10
Tipo di membrana	Fibre cave
Porosità	0.04 µm
Superficie nominale	0.93 m^2
Peso del modulo secco	1.9 Kg
Volume interno delle fibre	0.13 l

Il flusso attraverso la membrana è del tipo "IN-OUT", l'alimentazione percorre le fibre dall'esterno verso l'interno.

La filtrazione "cross flow" è favorita, oltre che dalla corrente longitudinale di attraversamento della vasca, anche dal flusso d'aria insufflata dalla testa inferiore delle membrane per mezzo di una cannula in PVC, posta all'interno del mazzo di fibre. Tale condotto assolve la duplice funzioni di asse portante dell'intero modulo e di circuito per l'aria in uscita dalla soffiante, posta in prossimità del comparto.

La portata d'aria, il cui valore viene letto in appositi flussimetri, è stata regolata utilizzando le valvole poste lungo il circuito di aerazione.

La testata superiore del modulo è stata provvista di raccordi per il collegamento dei circuiti di ingresso del flusso d'aria per la movimentazione delle fibre, di ingresso ed uscita del permeato e di collegamento idraulico al manometro per le misure analogiche e digitali di TMP.

I processi di suzione e di controlavaggio dei moduli sono stati effettuati utilizzando la pompa peristaltica P5 a doppia testa (Figura 6.8). La pompa P5, rappresenta il cuore del sistema, è del tipo a due teste pompanti con un unico motore, con portata proporzionale alla velocità di rotazione dello stesso. La pompa permette di gestire i flussi molto rapidamente senza utilizzare valvole pneumatiche. La teste pompanti A e B, funzionanti in modalità di filtrazione diretta, sono state utilizzate sia in processo che in controlavaggio, rispettivamente per la membrana A e B. Le due teste sono connesse da una parte al modulo ZW 10 ed all'altra alla vasca di raccolta del permeato.

La portata di liquido movimentato è determinabile (oltre che dalla velocità di rotazione) anche dall'angolazione del cilindro della pompa rispetto allo "zero" sulla scala di calibrazione.

Figura 6.8 Pompa peristaltica

Costantemente è stato monitorato l'incremento della pressione di transmembrana, applicata per garantire l'estrazione della portata di permeato dal modulo a fibre cave, al progredire del processo di sporcamento della membrana. A tal fine è stato installato un vacuometro analogico sulla linea di aspirazione del permeato di una delle due membrane, a sua volta collegato con un datalogger atto all'acquisizione e alla visualizzazione dei dati di pressione su PC, così come è stato fatto nella fase precedente della sperimentazione (Figura 6.9).

Durante la sperimentazione è stato imposto un valore di pressione massima, raggiungibile in fase di suzione, in valore assoluto, pari a 0.6 bar; raggiunto tale valore si è proceduto al lavaggio di recupero delle membrane. Il lavaggio di recupero consisteva semplicemente, previo smontaggio delle membrane, nella rimozione del materiale, depositatosi sulle fibre, mediante lavaggio con acqua

pulita e frizione manuale. Dopo due lavaggi di recupero consecutivi si è sempre proceduto al lavaggio di mantenimento di tipo chimico delle membrane.

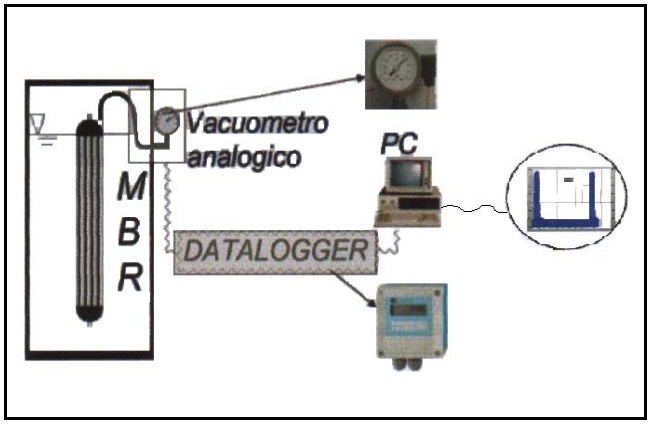


Figura 6.9 Linea per l'acquisizione e la registrazione dei valori di pressione (Di Bella, 2008)

Durante tale lavaggio, dopo le opportune disconnessioni idrauliche e lo svuotamento del comparto delle membrane, le membrane sono state tenute in ammollo per 4 h in una soluzione con concentrazione di 2 Kg/m^3 di acido citrico avente la temperatura di 40°C, tale procedura veniva consigliata dalla casa costruttrice. Un particolare della membrana A prima e dopo il primo lavaggio di recupero viene riportato in Figura 6.10

Reattore di deossigenazione

Le elevate concentrazioni di ossigeno disciolto, mantenute nella vasca di aerazione (4÷6 mg/l), contestualmente al considerevole apporto di miscela aerata, dovuti all'elevato portata di ricircolo Q_{R2}, hanno richiesto la presenza di una fase di deossigenazione al fine di garantire le condizioni ottimali per la denitrificazione nel comparto anossico.

A tale scopo è stata dimensionata una vasca di miscelazione imponendo un tempo di permanenza "Tm" della miscela pari a 6 min ottenendo un volume del comparto pari a 24 l.

L'efficienza media di deossigenazione raggiunta in questa fase è stata pari al 20%. La concentrazione residua di O.D. al termine del processo non ha comportato alcuna variazione dei processi a valle dell'unità ed ha consentito il mantenimento di concentrazioni prossime a 0 mg/l di O.D. nel reattore anossico.

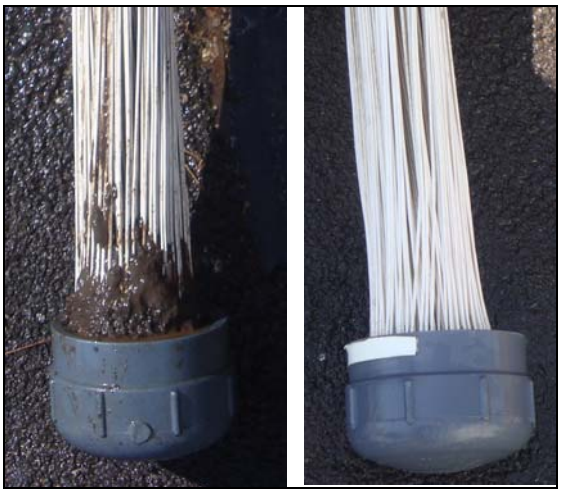


Figura 6.10 Particolare della membrana A prima (sx) e dopo (dx) il primo lavaggio di recupero.

La completa miscelazione è stata ottenuta alimentando l'unità tramite raccordi ad "L", posizionati diametralmente alla base del recipiente, in modo da innescare un moto ascensionale ciclonico antiorario (Figura 6.11).

Al fine di aumentare la turbolenza è stata installata sul fondo della vasca una pompa ad induzione magnetica avente funzione di circolatore.
Lo sfioro della biomassa è stato assicurato da una tubazione centrale, di altezza pari a 35 cm, connessa al fondo del recipiente.
Il collegamento con il reattore di denitrificazione è stato effettuato tramite tubazione in poliuretano raccordando la valvola V16.
E' stato installato un circuito di troppo pieno ad un'altezza di 40 cm dal fondo.

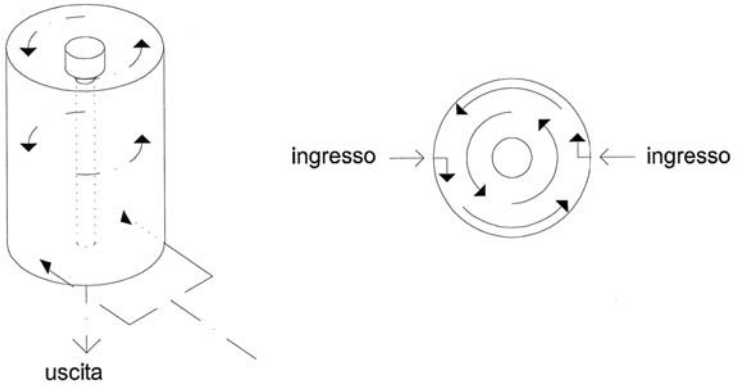


Figura 6.11 Moto ciclonico ascensionale nel reattore di deossigenazione

Serbatoio di accumulo del permeato

Per la raccolta del permeato estratto è stato utilizzato un recipiente coperto in polietilene del volume di 45 litri, diametro di 38 cm e altezza pari a 48 cm (Figura 6.12). Parte del permeato raccolto all'interno della vasca è stato utilizzato nei processi di controlavaggio (6l/h).

Per le operazioni di suzione e controlavaggio è stata utilizzata la pompa peristaltica P5 e due circuiti differenti rispettivamente per la "membrana A" e "la membrana B".

A seconda dell'operazione in atto è stata modificata la posizione delle valvole V17, V18, V19 e V20 seguendo lo schema illustrato in Figura 6.13.

Il recipiente è stato dotato di circuito di troppo pieno e scarico di fondo.

Figura 6.12 Vasca di accumulo del permeato

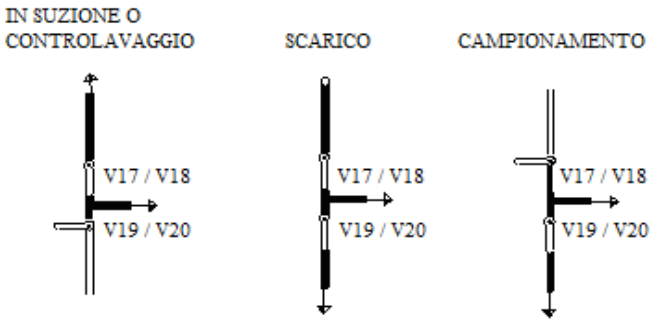


Figura 6.13 Posizione delle valvole V17,V18, V19 e V20 al variare delle operazioni in atto

Quadro elettrico di controllo ZENON

Durante la sperimentazione è stato utilizzato, il quadro elettrico rappresentato Figura 6.14, fornito dalla ditta ZENON, con funzioni di controllo e regolazione dei processi del sistema.

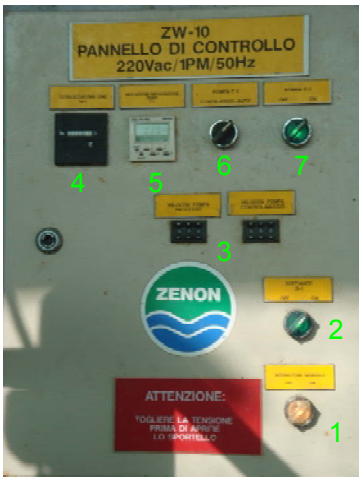


Figura 6.14 Quadro di controllo ZENON

Gli interruttori "1" e "2" interrompono rispettivamente l'alimentazione elettrica dell'intero pannello e della soffiante utilizzata per la movimentazione delle fibre dei moduli a membrana. I comandi, indicati al punto "3"consentono la regolazione delle velocità di rotazione delle teste della pompa peristaltica P5.
L'indicatore "4" è stato utilizzato come totalizzatore ore. Per impostare e gestire le fasi di suzione e controlavaggio sono stati programmati, tramite il display "5", i cicli di processo che, per tutta la durata della sperimentazione, hanno rispettato i seguenti intervalli:
- t = 9'0'' minuti di suzione;
- t = 1'0'' minuti di controlavaggio;
- t = 10'0'' minuti totali di durata del ciclo.

Al fine di gestire manualmente i processi della pompa peristaltica l'orientamento dell'interruttore "6" può essere ruotato in tre differenti posizioni, che riguardano la fase di suzione, di contro lavaggio e di ciclo automatico (9 min suzione e 1 controlavaggio). Mantenendo l'interruttore in posizione "controlavaggio" la pompa peristaltica alimenta in continuo, con il permeato accumulato, il comparto delle membrane senza prevedere alcuna fase di suzione. In posizione "processo", viceversa, viene imposta una fase continua di suzione senza prevedere alcun controlavaggio dei moduli. In posizione "auto", si alternano i cicli di suzione e controlavaggio rispettando gli intervalli di processo programmati.

Infine, l'interruttore "7" funge da controllo per l'alimentazione elettrica della pompa peristaltica.

6.3 Sintesi dell'attività sperimentale

Le attività che hanno interessato la realizzazione, lo start-up e il monitoraggio dell'impianto sono state eseguite nel periodo compreso tra maggio 2009 e gennaio 2010. La durata complessiva delle attività di monitoraggio è stata di 165 giorn, durante i quali sono stati acquisiti i dati necessari alla valutazione delle specifiche condizioni operative e l'evoluzione della dinamicità del sistema.

Una prima fase di collaudo dell'impianto pilota è stata eseguita avviando il sistema con acqua pulita e monitorando la tenuta idraulica dei vari componenti. Le performance operative delle membrane, installate in configurazione side stream, sono state valutate eseguendo alcune prove di resistenza in acqua pulita.

L'avviamento dell'impianto è avvenuto il giorno 3 agosto 2009, inoculando con fango prelevato dal circuito di ricircolo della biomassa proveniente dal sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione municipale di Palermo. Il valore di concentrazione della biomassa inoculata era pari a 12.15 gTSS/l. Al fine di non sovraccaricare le membrane, il giorno successivo all'inoculo, si è proceduto alla filtrazione della biomassa inoculata e alla diluizione della stessa fino al raggiungimento della concentrazione di TSS di circa 3 g/l nel mixed liquor di tutti i reattori. In questo modo è stata garantita la presenza di biomassa già sviluppata. La struttura iniziale dei fiocchi, morfologicamente diversi da quelle presenti in un impianto MBR in condizioni di equilibrio, si è andata evolvendo di pari passo all'incremento del SRT verso le condizione standard, con presenza di micro fiocchi e fiocchi isolati.

A partire dal giorno 3 agosto 2009 in poi sono state eseguite le analisi chimico-fisiche per la caratterizzazione dei processi biologici in atto. Il refluo utilizzato per la sperimentazione è stato prelevato a monte delle vasche di dissabbiatura dell'impianto di depurazione municipale della città di Palermo e, dopo un trattamento di stacciatura (luce libera 2 mm), finalizzato ad evitare il deposito di solidi grossolani o materiale fibroso sulla membrana, è stato convogliato all'interno di un equalizzatore con TDI pari a 1,6 ore.

La sperimentazione si è sviluppata in due periodi: il primo in cui si è operato in condizione di completa ritenzione dei fanghi, il secondo periodo (dal 77° giorno in poi) in cui si è effettuato giornalmente lo spurgo di fango dal reattore aerobico per garantire un'età del fango mediamente pari a 36 giorni. Il valore medio di F/M durante l'intera sperimentazione è stato pari 0.13 $kgCOD_{TOT} \cdot kgVSS^{-1}$ $giorno^{-1}$.

La campagna sperimentale ha previsto le seguenti attività:

- analisi chimico fisiche su campioni di refluo e di biomassa prelevati in diverse sezioni dell'impianto;
- estrazione di EPS e SMP (dal 70° al 130° giorno);
- misure di idrofobicità sugli MLSS e sulle schiume (dal 70° al 130° giorno);
- misura della viscosità del fango attivo (dal 70° al 130° giorno);
- batch test per la caratterizzazione della biomassa autotrofa, eterotrofa e per il frazionamento del COD nel refluo influente.

6.4 Campionamento ed analisi eseguite

Durante l'intera campagna sperimentale sono state eseguite analisi chimico-fisiche di monitoraggio ed analisi respirometriche su campioni prelevati da diverse sezioni dell'impianto, come indicato in Figura 6.1.
I vari punti di campionamento saranno richiamati nel seguito con la seguente terminologia:

- Sez. 0, campione relativo al refluo equalizzato;
- Sez. 1, campione relativo al reattore anaerobico
- Sez. 2, campione relativo al reattore anossico;
- Sez. 3, campione relativo al reattore aerobico;
- Sez. 4, campione relativo al comparto delle membrane;
- Sez. 5, campione relativo al recipiente di accumulo del permeato;
- Sez. 6, campione relativo al comparto di deossigenazione.

Lo schema riportato in Tabella 6.4 illustra le indagine effettuate, per sezione e per intervallo temporale.

Il campione di riferimento relativo alla sez. 0 è stato prelevato, per mezzo di campionatore *Endress Hauser Liquiport 2000*. E' stato impostato un programma di suzione di 0.7 litri di miscela, direttamente dalla vasca di equalizzazione, ad intervelli di un ora per un periodo di 24h.
Al termine di tale periodo sono stati effettuati i prelievi istantanei di miscela relativamente alle sezioni 1,2,3,4 e 6.

Il prelievo del campione istantaneo dalla sez. 5 è stato effettuato, tenendo conto del tempo di detenzione idraulica totale del sistema, dopo il prelievo dei precedenti campioni.
Le analisi chimiche sono state eseguite in accordo con gli standards methods (EPA, APHA) utilizzando kit di misura *Spectroquant della Merck.*

Tutti i risultati sono stati determinati fotometricamente utilizzando uno fotometro modello *spectroquant Merck Nova 60*.
La concentrazione di ossigeno disciolto, il pH e la temperatura sono state misurate giornalmente tramite sonda *WTW Multi Line P4*.

Per la determinazione dei solidi sospesi totali (TSS) e sono stati utilizzati metodi differenti in funzione del valore di concentrazione previsto.
Per valori di TSS inferiori a 3mg/l è stato eseguita la filtrazione su membrana a 0,4 μm, viceversa è stato utilizzato un processo di separazione dei solidi per centrifugazione a 4000 giri/min utilizzando una centrifuga *Thermo IEC CL31R Multi Speed*.

Tabella 6.4 Analisi chimico fisiche riferite alle diverse sezioni di campionamento, (n_A: numero di analisi; B.T.: batch test; x: tre volte la settimana; x*: una volta la settimana; x': tre volte a settimana tra il 70° e 130° giorno; x'' determinazioni in diversi giorni della sperimentazione)

Analisi	Sezioni							n_A
	0	1	2	3	4	5	6	
COD_{TOT}	x	x	x	x	x	x	x*	447
$COD_{TOT,F}$	x			x	x			212
BOD_5	x**							47
$N\text{-}NH_4$	x	x*	x*	x	x	x		330
$N\text{-}NO_2$	x							70
$N\text{-}NO_3$	x	x	x	x	x	x		424
N_{TOT}	x	x	x	x	x	x		424
$P\text{-}PO_4$	x	x	x*	x	x	x		377
P_{TOT}	x	x	x*	x	x	x		377
TSS	x	x	x	x	x	x		424
VSS	x	x	x	x	x	x		424
pH	x	x	x	x				282
O.D.	x	x	x	x	x	x	x	495
EPS				x'				30
SMP				x'				30
viscosità				x'				30
idrofobicità				x'				30
B.T.	x''			x''				25

6.5 Descrizione delle componenti della stazione respirometrica e dei batch test

La stazione respirometrica utilizzata nel corso dell'attività sperimentale è costituita da diverse componenti, di seguito elencate:

- reattore in vetro a doppia camicia di capacità utile pari a 2 litri;
- criostato termostatico della JULABO, tipo F12;
- ossimetro WTW, serie *multiline*, con sonda per la misura dell'ossigeno disciolto OXI 325;
- agitatori magnetici *Falc*;
- compressore AQUATECH tipo AR4500 caratterizzato da portata massima pari a 500 L/h;
- personal computer;
- software OURsys per acquisizione dati.

Dal momento che i processi biologici sono fortemente influenzati dalla concentrazione di ossigeno disciolto, la cui solubilità dipende dalla temperatura, si è deciso di eseguire le prove a temperatura costante, utilizzando dei reattori in vetro a doppia camicia, nell'intercapedine dei quali veniva fatto scorrere un liquido a temperatura costante. Al fine di mantenere costante la temperatura dei campioni durante le prove respirometriche, si è utilizzato un criostato termostatico, costituito da una vasca d'accumulo, riempita con acqua demineralizzata, all'interno della quale è immerso uno scambiatore di calore, in grado di mantenere la temperatura desiderata (nello specifico pari a 20±1°C). Il modello di ossimetro utilizzato è rappresentato da uno strumento portatile per misure da campo prodotto dalla *WTW*. Questo strumento è in grado di registrare in continuo i valori di ossigeno disciolto, espressi in mg/l o in percentuale, e di temperatura, che viene espressa in gradi centigradi, ed è munito di un apposito becher per l'autocalibrazione a secco. L'ossimetro restituisce la misura dell'ossigeno disciolto istantaneamente ed invia i dati ad un computer con una cadenza che può essere stabilita dall'operatore e che, nel corso della sperimentazione, è stata fissata in un intervallo di 5 secondi. I batch test devono essere condotti in condizioni di miscelazione completa, questo al fine di evitare la sedimentazione della biomassa e/o dei supporti con il conseguente instaurarsi di zone anossiche nella parte inferiore del reattore. Questa condizione è stata assicurata mediante l'utilizzo di agitatori magnetici, posti sotto ai reattori incamiciati, i quali, creando un campo magnetico, hanno messo in movimento un'ancora magnetica, inserita all'interno del reattore, imprimendo un movimento rotatorio alla miscela interna al reattore. L'agitazione è stata regolata in modo tale da evitare fenomeni di sedimentazione ma al contempo

evitare la formazione di vortici coassiali al reattore che potessero indurre un indesiderato passaggio di ossigeno alla miscela dalla soprastante atmosfera.
L'insufflazione d'aria all'interno dei batch test è stata garantita tramite dei comuni compressori da acquario in grado di erogare una portata d'aria fino a 500 L/h. I compressori sono stati collegati per mezzo di cavi dedicati al computer che, attraverso il software OURsys ne controllava anche l'accensione e lo spegnimento. Questi hanno avuto la funzione di fornire l'ossigeno necessario al pretrattamento del campione e all'esecuzione della prova.
Una visione d'insieme della stazione respirometrica è rappresentata nella seguente Figura 6.15

Figura 6.15 Vista complessiva della stazione respirometrica

Con riferimento all'acquisizione dei dati, un breve commento merita il software OURsys. Tale programma consente la completa gestione delle stazioni respirometriche; è infatti in grado di controllare l'aerazione manuale per il pretrattamento del campione, l'aerazione vincolata a due set-point per l'esecuzione della prova respirometrica, la ricezione e l'immagazzinamento dei dati ricevuti dall'ossimetro ed inoltre effettua una preventiva elaborazione dei dati fornendo, oltre ai valori dell'ossigeno disciolto nel reattore, il valore dell'OUR.

Nella finestra principale del programma, illustrata in Figura 6.16, vengono riportati l'identità della prova, scelta dall'operatore, il tipo di lettura effettuato, i valori di ossigeno disciolto e di temperatura, che vengono aggiornati in funzione dell'intervallo di invio dati impostato dall'operatore direttamente sull'ossimetro, il tempo progressivo di durata della prova , espresso in secondi, ed i limiti scelti per l'accensione e lo spegnimento del compressore, nonché i

limiti all'interno del quale calcolare il valore dell'OUR con il metodo dei minimi quadrati.

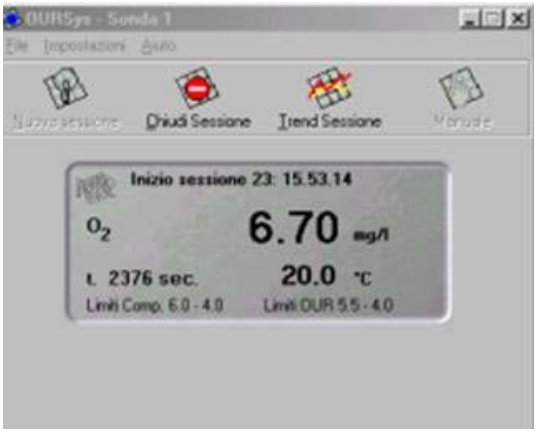


Figura 6.16 Immagine della finestra principale del software OURsys

Il software dà la possibilità di stabilire un intervallo di aerazione, fissando un set-point superiore ed uno inferiore. Fissando tale intervallo si vincola il sistema a rimanere tra due valori limite della concentrazione di ossigeno, un valore minimo in corrispondenza del quale si ha l'accensione del compressore ed un massimo che coincide con l'arresto dell'aerazione. In questo modo il profilo dell'andamento dell'ossigeno disciolto è quello a dente di sega (Figura 6.17), caratteristico delle prove respirometriche con aerazione in discontinuo.

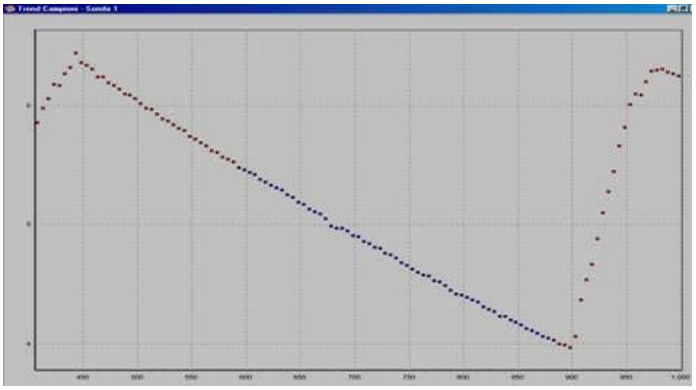


Figura 6.17 Tipico andamento a dente di sega della concentrazione di OD durante una prova respirometrica

Al termine della prova il programma restituisce, in una directory selezionabile dall'operatore, due file di testo: un file *.SMP ed un file *.OUR. Il

file SMP è quello che riporta i valori di ossigeno disciolto e temperatura nel tempo. Il file OUR è quello che contiene i valori di OUR dedotti dal software insieme ai valori di tempo progressivo.

6.5.1 Batch test relativi alla biomassa eterotrofa

I batch test per la determinazione delle cinetiche di processo relative alla biomassa eterotrofa hanno condotto alla determinazione dei seguenti parametri cinetici, elencati in Tabella 6.5.

Tabella 6.5 Parametri cinetici relativi alla biomassa eterotrofa determinati per via respirometrica

Parametro	Simbolo	Unità di misura
Coefficiente di crescita specifica	Y_H	mgSSV mgCOD^{-1}
Velocità di crescita specifica massima	$\mu_{max,H}$	d^{-1}
Costante di semisaturazione	K_S	mg l^{-1}
Velocità di rimozione specifica del substrato carbonioso	v_H	mgCOD mgSSV^{-1} d^{-1}
Velocità di decadimento endogeno	b_H	d^{-1}

Le prove respirometriche sono state eseguite su campioni di biomassa prelevati dal reattore aerobico dell'impianto pilota UCT-MBR. Poiché la concentrazione di SST nella vasca di ossidazione del suddetto impianto era circa 6 g SST/l, si è ritenuto opportuno diluire la biomassa per raggiungere una concentrazione di SST indicativamente pari a 2 ÷ 3 g/l.
Per la diluizione è stato utilizzato il permeato prodotto dallo stesso impianto, ciò al fine di assicurare la diluizione del fango con un liquido a concentrazione salina tale da non instaurare nei batteri fenomeni di natura osmotica (Andreottola et al., 2002). Una volta diluito il campione si è effettuato il pretrattamento, che consiste nel portare la miscela in condizioni di respirazione endogena. Tale risultato si è ottenuto sottoponendo il campione ad un periodo di preaerazione di durata variabile dalle 2 alle 12 ore. La preaerazione è stata effettuata all'interno dei reattori incamiciati al fine di raggiungere, contestualmente alla fase endogena, le condizioni di temperatura desiderata prima dell'inizio della prova. Nel caso di prove finalizzate alla deduzione dei parametri cinetici relativi ai batteri eterotrofi, si è preventivamente inibita l'attività dei batteri nitrificanti aggiungendo una dose di alliltiurea (ATU) in una concentrazione variabile tra i 10 ed i 15 mg/l. In questo modo si sono ottenuti dei respirogrammi imputabili alla sola attività dei batteri eterotrofi. Verranno adesso presentate le modalità di esecuzione seguite per ogni tipologia di batch test al fine di rendere riproducibili tutte le esperienze realizzate.

Velocità di decadimento endogeno

Il test respirometrico da effettuare per valutare questa grandezza è relativamente semplice e di facile interpretazione. La procedura utilizzata è quella del singolo bacth test. Dopo aver diluito il campione di miscela aerata da testare e aver applicato il protocollo di pretrattamento precedentemente descritto, si inizia la prova respirometrica che ha una durata variabile fra 30 e 70 ore. Durante questo lasso di tempo il programma OURsys provvede ad assicurare che la concentrazione di ossigeno disciolto sia compresa fra 6 e 2 mg/l (quando l'OD è pari a 2 mg/l si accende il compressore che poi si spegnerà quando l'OD avrà raggiunto i 6 mg/l). Il punto di OUR verrà calcolato relativamente al tratto discendente in cui l'OD è compreso fra 5 e 4 mg/l.

La prova va avanti in assenza di substrato ed al termine restituisce un respirogramma rappresentativo delle condizioni endogene.

Diagrammando ln(OUR) vs tempo e operando una regressione lineare, si ottiene una retta il cui coefficiente angolare è il valore di b_H.

Coefficiente di crescita specifica, velocità di crescita specifica massima e costante di semisaturazione

La prova respirometrica necessaria per valutare questi parametri si effettua aggiungendo alla miscela di fango attivo da testare, precedentemente trattata secondo la procedura esposta, una quantità di substrato rapidamente biodegradabile. Questo comporta un brusco aumento della velocità di respirazione, in quanto i batteri vengono immediatamente coinvolti nell'ossidazione del substrato aggiunto. Nel corso di questa sperimentazione, il substrato aggiunto al batch test è stata una soluzione di acetato di sodio (CH_3COONa) di concentrazione pari a 10 g/l. Il substrato è stato dosato in quantità tali da mantenere il rapporto tra substrato e biomassa (S_0/X_0) prossimo al valore di 0.05, questo al fine di escludere la crescita batterica all'interno del batch test, ipotesi comunque accettabile fino a valori di tale rapporto < 4 (Chudoba et al., 1992; Andreottola et al., 2002).

Per calcolare il volume di soluzione di acetato di sodio da dosare occorre prima valutare la massa di SSV presente nel reattore moltiplicando la concentrazione di SSV e il volume del campione, il risultato si moltiplica per 0.05 così da ottenere la quantità di substrato da dosare in termini di mg SSV.

Per conoscere la quantità di substrato da dosare in termini di acetato di sodio occorre moltiplicare per il fattore di conversione pari a 1.45 mgCOD/mg SSV e dividere per 0.75 mg acetato/mgCOD. A questo punto, nota la massa di acetato di sodio da dosare e la concentrazione della soluzione, basta impostare una proporzione per calcolare il volume da dosare. L'acetato viene dosato solo dopo aver verificato che il campione di fango attivo esaminato sia in condizioni di respirazione endogena. L'aggiunta di acetato provoca l'aumento della respirazione dei batteri, per cui si forma il plateau, che corrisponde

all'ossidazione di tutto il substrato aggiunto. Terminata la fase di ossidazione del substrato la biomassa presente nel respirometro ritorna rapidamente in condizioni di respirazione endogena. E' opportuno far continuare la prova per diverse ore dopo la fine del plateau per avere un buon numero di punti di respirazione endogena da interpolare per poter depurare la fase di consumo del substrato aggiunto da quella del consumo endogeno. Ottenuto il respirogramma, si procede al calcolo dell'area totale sottesa dai punti sperimentali con il metodo dei trapezi, questa viene depurata dell'area sottesa dai punti di respirazione endogena e si ottiene così, per differenza, l'ossigeno netto consumato. A questo punto una prima verifica va fatta imponendo un bilancio di massa, tra ossigeno consumato e substrato aggiunto. La quantità di acetato aggiunto ΔCOD deve infatti eguagliare con un errore contenuto entro il 10% il valore calcolato secondo l'equazione:

$$\Delta COD = \frac{\Delta O_2}{1 - f_{cv} Y_H} \tag{6.1}$$

dove:

ΔCOD è il valore di COD aggiunto sotto forma di acetato di sodio;
ΔO_2 è l'area del respirogramma al netto di quella endogena;
f_{cv} è il coefficiente di conversione tra COD ed SSV (1,45 mg COD $mgSSV^{-1}$);
Y_H è il coefficiente di crescita specifica dei batteri eterotrofi.

A questo punto, ipotizzando che l'unico substrato disponibile utilizzato durante la prova sia l'acetato di sodio, si può ricavare il valore del coefficiente di crescita cellulare attraverso la seguente relazione:

$$Y_H = 1 - \frac{\Delta O_2}{\Delta COD} \tag{6.2}$$

Dove i simboli hanno i significati precedentemente esposti.

Con i dati forniti dal respirogramma si può implementare un foglio di calcolo nel quale si riportano i valori di OUR e del tempo. Calcolate le aree totale e netta, con il metodo dei trapezi, e operando una semplice conversione dell'unità di misura del respirogramma, questo viene convertito in un grafico in cui figurano i punti sperimentali. In ascisse è riportata la concentrazione di COD presente nel campione e in ordinata la velocità di rimozione del substrato. Sullo stesso si riporta anche la curva rappresentativa dell'equazione di Michaelis-Menten che deve interpolare i punti sperimentali ai minimi quadrati facendo variare ν_H e K_S fino ad ottenere il miglior fitting. Questo metodo di calcolo consente proprio di stimare i valori di ν_H e K_S.
Noti i valori di ν_H, di K_S e di Y_H, si calcola il valore della velocità di crescita specifica massima $\mu_{max,H}$ dalla seguente relazione:

$$\mu_{\max,H} = Y_H v_H \tag{6.3}$$

6.5.2 Batch test relativi alla biomassa autotrofa

Per l'esecuzione dei batch test relativi alla biomassa autotrofa si adotta la stessa procedura usata per quella eterotrofa, con la differenza che non viene dosata ATU e il substrato usato è cloruro d'ammonio (NH_4Cl). La prova viene condotta sotto l'ipotesi che il processo di nitrificazione avvenga in un'unica fase, con l'ossidazione da ammonio a nitrato. Il campione deve essere sottoposto a pretrattamento analogamente a quanto descritto in precedenza per i bacth test relativi alla biomassa eterotrofa.

I batch test per la determinazione delle cinetiche di processo relative alla biomassa autotrofa hanno condotto alla determinazione dei seguenti parametri cinetici, elencati in Tabella 6.6

Tabella 6.6 Parametri cinetici relativi alla biomassa autotrofa determinati per via respirometrica

Parametro	Simbolo	Unità di misura
Coefficiente di crescita specifica	Y_N	mgSSV mgN^{-1}
Velocità di crescita specifica massima	$\mu_{max,N}$	d^{-1}
Costante di semisaturazione	K_{NH4}	mg l^{-1}
Velocità di rimozione specifica del substrato carbonioso	v_N	mgN $mgSSV^{-1}$ d^{-1}
Velocità di decadimento endogeno	b_a	d^{-1}

Velocità di decadimento endogeno

Per la determinazione della velocità di decadimento endogeno si è utilizzata la procedura del *multiple batch test*.

Sono stati prelevati 12 l di miscela aerata dal reattore aerobico dell'impianto pilota che sono stati mantenuti in aerazione e in assenza di substrato per tutta la durata del test. Ad intervalli regolari (circa ogni 24 ore) è stato prelevato da questo reattore un volume di circa 1,5 l di biomassa da sottoporre al test respirometrico. Essa è stata opportunamente diluita per avere una concentrazione di SSV pari a 2-3 g/l. Il primo giorno è stato dosato un volume di soluzione di cloruro di ammonio, di concentrazione pari a 2 g/l, pari a 30 ml. Nei giorni successivi le prove si sono susseguite con le stesse modalità ma dosando quantità di cloruro d'ammonio progressivamente decrescenti, ottenendo un respirogramma nel quale si nota un progressivo abbassamento del plateau. I dati sperimentali sono stati riportati in un grafico in cui in ascissa è presente il tempo e in ordinata il logaritmo del rapporto fra OUR(t), cioè il valore massimo del plateau al generico tempo t, e OUR(t_0), cioè il valore

massimo del primo plateau. Effettuando una regressione lineare si è ottenuta una retta il cui coefficiente angolare è proprio b_a.

Coefficiente di crescita specifica, velocità di crescita specifica massima e costante di semisaturazione per i batteri autotrofi

I batch test sono stati condotti sul fango attivo prelevato dal reattore aerobico dell'impianto pilota. Il campione è stato opportunamente diluito affinché la concentrazione dei SSV fosse di 2-3 mg/l. Il volume complessivo utilizzato per il test è stato di 1,5 l composto dal mixed liquor e dal permeato dell'impianto pilota. Il campione è stato mantenuto in assenza di substrato e in aerazione affinché si stabilissero le condizioni endogene, così da rendere minimo il consumo di ossigeno dovuto all'attività della biomassa eterotrofa per l'ossidazione del substrato carbonioso.

Una volta che le condizioni iniziali del test si sono stabilite, è stato aggiunto al mixed liquor un piccolo volume (15 - 140 ml) di una soluzione concentrata di cloruro d'ammonio (NH_4Cl a 2 g/l). Durante tutta la durata del test la temperatura è stata mantenuta a 20 °C (±1).

Dall'inizio del test fino a quando le condizioni endogene non sono state ristabilite, si sono determinati i valori di OUR attraverso il software OURsys,.

La differenza fra l'OUR totale e l'OUR relativo alla respirazione endogena corrisponde al consumo di ossigeno (ΔO_2) per l'ossidazione dell'azoto ammoniacale da parte della biomassa autotrofa. Inoltre, per ogni batch test effettuato, tale valore è stato verificato con la quota di azoto ammoniacale aggiunto. Infatti, come illustrato precedentemente, per ogni mg di azoto ammoniacale si consumano 4,57 mg di ossigeno, pertanto $\Delta NH_4 = \Delta O_2/4.57$.

Per la determinazione di Y_N è stata utilizzata l'espressione (6.4) proposta da Chandran e Smeths (2001)

$$Y_N = \frac{\Delta NH_4\, 4{,}57 - \Delta O_2}{\Delta NH_4\, 4{,}57 + 0{,}4\,\Delta O_2} \tag{6.4}$$

Invece, per la determinazione della velocità specifica di rimozione del substrato ν_N e il coefficiente di semisaturazione K_{NH4} è stata utilizzata la stessa procedura per i relativi parametri calcolati per la biomassa eterotrofa.

Infine, per determinare la velocità di crescita dei batteri autotrofi è stata utilizzata la formula (6.5)

$$\mu_N = \frac{\nu_N Y_N}{f_{cv}} \tag{6.5}$$

6.5.3 Batch test per il frazionamento del COD influente

I batch test per il frazionamento del COD presente nel refluo influente hanno consentito la determinazione di: COD velocemente biodegradabile (readly biodegradable COD (RBCOD)), COD biodegradabile (bCOD) e biomassa eterotrofa attiva.

Prima veniva eseguito il batch test per la determinazione dell'RBCOD, utilizzando un campione di fango attivo prelevato dalla vasca di aerazione n°4 dell'impianto di depurazione di acque reflue municipali di Acqua dei Corsari. Il campione veniva messo in preaerazione per 24 ore e poi opportunamente diluito per raggiungere una concentrazione di SSV di 2-3 mg/l.

Il volume complessivo del campione di miscela aerata utilizzato nella prova era di 1,5 l e veniva dosato anche un volume di soluzione concentrata di ATU per inibire l'attività dei batteri nitrificanti. Si iniziava la prova dosando una quantità di refluo proporzionale al valore di RBCOD atteso, e in particolare, la concentrazione nel reattore batch doveva essere compresa nell'intervallo 10-100 mg/l (Andreottola et al., 2002). Durante il test veniva monitorata la concentrazione di ossigeno disciolto.

La concentrazione di OD diminuisce improvvisamente quando il COD rapidamente biodegradabile si esaurisce.

Per la determinazione del COD biodegradabile si utilizza lo stesso tipo di miscela aerata pretrattata usata per la determinazione dell' RBCOD. Il volume complessivo di miscela aerata diluita usata per la prova era di 1 l e veniva dosato un volume noto di refluo. L'andamento dell'OUR decresce fino a raggiungere le condizioni endogene quando tutto il substrato biodegradabile si esaurisce.

Infine, per la determinazione della frazione attiva eterotrofa le prove sono state effettuate su un campione di refluo di 1,5 l, aggiungendo ATU e 50 ml di una soluzione concentrata di acetato di sodio affinché il rapporto S/X risultasse maggiore di 4.

I dati sperimentali dell'OUR vengono riportati in un diagramma in cui nelle ascisse si riporta il tempo e in ordinate il ln(OUR). Ai punti viene applicata una regressione lineare da cui si ottiene una retta. Nota l'equazione della retta è possibile calcolare la frazione attiva attraverso l'espressione (6.6).

$$X_{H,0} = \frac{OUR(t_o)}{\frac{1-Y_H}{Y_H}(\mu_{H\max} - b_H)} = \frac{e^{(y-\mathrm{int}\,ercetta)} \cdot 24}{\frac{1-Y_H}{Y_H}(pendenza + b_H)} \quad (6.6)$$

dove OUR(t_0) rappresenta il valore del consumo di ossigeno al tempo t_0. Il termine $\mu_{H,max} - b_H$ può essere ricavato dalla pendenza dei punti OUR nel piano ln(OUR) vs. tempo.

6.6 Estrazione degli EPS

La prima operazione effettuata per la valutazione degli EPS, legati e solubili, è la procedura di estrazione dal fango attivo. Dopo aver analizzato le possibili alternative, differenti a seconda dello sviluppo e dei mezzi utilizzati (si ricordi la non standardizzazione della metodica), la scelta è ricaduta sull' Heating Method, proposto da Morgan et al.(1990), ripreso da Zhang (1999) ed infine perfezionato da Le Clech (2006).

Questa procedura consta di una prima fase di centrifugazione (5000 rpm) per un tempo pari a 5 minuti di un campione di 50 ml; successivamente si esegue una filtrazione del surnatante su membrana di 0,2 μm (in futuro per altre sperimentazioni si possono effettuare prove con membrane di porosità superiore fino a 1,2 μm). Il filtrato viene tenuto per la misura degli SMPp e degli SMPc, mentre il precipitato viene risospeso con acqua distillata in 50 ml nella stessa provetta inserita precedentemente nella centrifuga. In seguito il campione viene ben miscelato in un Vortex per circa 10 minuti, in modo tale da risultare il più omogeneo possibile. Successivamente si esegue il riscaldamento a bagnomaria a temperatura costante pari a 80 °C (bagno termostatico) per un tempo pari a 10 minuti. Il campione viene lasciato raffreddare a temperatura ambiente per essere pronto per la seconda centrifugazione, stavolta a 7000 rpm e per 10 minuti. Estraendo la provetta dalla centrifuga, ci si accorge della colorazione più intensa del surnatante, probabilmente dovuta al rilascio di EPS, e si esegue l'ultima filtrazione, sempre su membrana a 0,2 μm, in cui il filtrato viene utilizzato per la misura degli EPSc ed degli EPSp, mentre il precipitato viene alla fine scartato.

La procedura, anche se abbastanza semplice ed immediata, comporta una durata di circa 3 ore, dovuta, soprattutto, alla fase di raffreddamento del campione (45 minuti) e di filtrazione finale. A proposito di quest'ultima, c'è da sottolineare come, con l'aumento della concentrazione degli EPS, sia necessario l'utilizzo di più membrane, per via dell'eccessivo intasamento del filtro.

Heating Method

Fase 1: Centrifugare un campione di 50 ml di MLSS a 5000 rpm per 5 minuti (di solito l'analisi viene fatta su due campioni).

Fase 2: Filtrare il surnatante su una membrana (0,2 - 1,2 μm) e mettere da parte il liquido filtrato necessario per l'estrazione degli SMPc e SMPp.

Fase 3: Miscelare al vortex il residuo della centrifugazione in 50 ml di acqua deionizzata per 10 minuti.

Fase 4: Riscaldare il campione in bagnomaria per 10 minuti a 80°C e riportarlo a temperatura ambiente.

Fase 5: Centrifugare il campione a 7000 rpm per 10 min.

Fase 6: Filtrare il surnatante su una membrana (0,2 - 1,2 μm) e mettere da parte il liquido filtrato necessario per l'estrazione degli EPSp e EPSc.

Fase 7: Scartare il residuo (pellets).

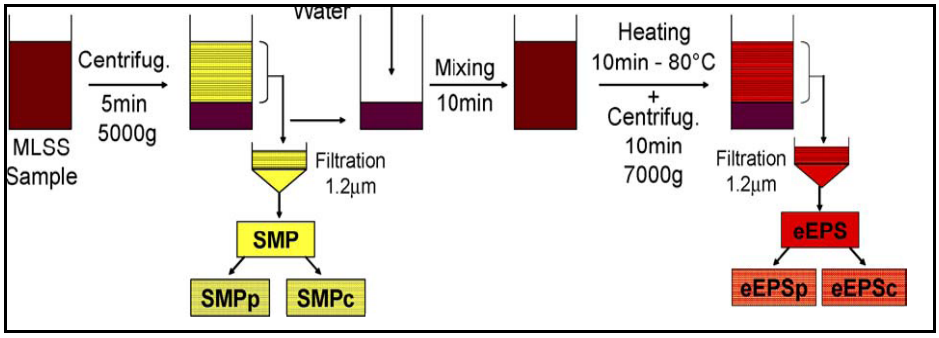


Figura 6.18 Fasi di sviluppo dell'Heating Method (Le Clech et al., 2006)

6.7 Misure di carboidrati e proteine sugli EPS e sugli SMP estratti

Tra le tecniche proposte per l'analisi quantitativa delle proteine e dei carboidrati presenti negli EPS estratti si fa riferimento alle tecniche di Lowry e dell'Anthrone; queste si basano sull'analisi colorimetrica allo spettrofotometro le cui procedure sono appresso riportate.

Il metodo di Lowry per la determinazione delle Proteine

Il saggio di Lowry per la determinazione delle proteine totali è uno dei saggi colorimetrici più comunemente utilizzati tra i biochimici. Questa procedura è particolarmente sensibile perché assume due colori di formazione nella reazione ad essa associata. La reazione si basa sullo stesso principio della reazione del Biureto nella quale il rame Cu^{2+} (in presenza di base) reagisce con il peptide legato dando un colore blu profondo.

Inoltre, è usato anche il reattivo chimico di Folin-Ciocalteu, nel quale una miscela complessa di sali inorganici reagisce con tirosina e residui di triptofano per dare un intenso colore blu-verde. La combinazione delle due reazioni dà un saggio che è più sensibile rispetto alle singole reazioni isolate.

Il saggio di Lowry non è privo di inconvenienti; in particolare è sensibile a molte "interferenze" di altri composti che possono a loro volta combinarsi con il reattivo. L'interferenza, relativa alla produzione di colore da sostanze diverse rispetto a quelle di interesse analitico, è un problema comune con saggi colorimetrici indiretti. In aggiunta al sale di rame viene dosato il reattivo di Folin - Ciocalteu (fenoli) che forma complessi colorati con Tyr a pH 10-10.5 soluzione alcalina.
Il metodo di Lowry necessita della costruzione di una curva standard per il saggio; usando quantitativi noti di siero di albumina bovina (BSA) si determina il contenuto di proteine del campione incognito comparando il colore prodotto con la curva standard.

Reagenti

- 1% (w/v) $CuSO_4$.
- 2% (w/v) Tartrato di sodio.
- 2% (w/v) Na_2CO_3 in NaOH 0.1 M.
- Reagente di Folin-Ciocalteu (qualche volta chiamato reagente "fenolo"), preparato commercialmente.
- Standard di BSA (1 mg/ml).

Soluzione A

Si sciolgono 2 grammi di carbonato (Na_2CO_3) in circa 70 ml di acqua distillata, si mescola bene fino a quando tutto è ben sciolto. Si aggiunge 1 ml di $CuSO_4$ e 1 ml di tartrato di sodio. Si porta al volume di 100 ml, in un cilindro graduato di vetro, con acqua distillata.

Soluzione B

In un cilindretto di vetro del volume di 10 ml, vengono miscelati 2.5 ml di reattivo di Folin e 7.5 ml di acqua distillata. In realtà, la procedura originale indica 5 ml di reattivo e 5 di acqua; tuttavia, leggendo la curva a 700 nm il risultato è stato più che soddisfacente e quindi si è adottata questa modifica.

Protocollo

- Prendere i filtrati ottenuti tramite l'Heating Method.
- Preparare le diluizioni direttamente in una provetta di 10 ml.
- Mettere 500 µl di filtrato.
- Aggiungere 500 µl di NaOH 0.1M [per ogni campione o standard].
- Aggiungere 5 ml di Soluzione A.
- Agitare al Vortex e aspettare 10 minuti.
- Aggiungere 0.5 ml di Soluzione B.

- Agitare al Vortex e aspettare 30 minuti.
- Leggere l'assorbanza a 700 nm (complesso blu più o meno intenso)

Il metodo dell'Anthrone per la determinazione dei Carboidrati

Una soluzione di antrone al 95% in acido solforico produce un caratteristico colore blu quando aggiunto, in volume doppio, alla soluzione contenente i carboidrati. L'intensità del colore può essere indicativa per la determinazione quantitativa di zuccheri e polisaccaridi, ugualmente, quando questi sono combinati chimicamente. L'effettivo range è da 20-500 microgrammi. L'idrolisi preventiva per la conversione in zuccheri allo stato libero non è necessaria: così il reagente può essere usato per la determinazione rapida dei carboidrati totali in una miscela di glucosio equivalente. Glicogeno, amidi, saccarosio e gli altri glucosidi sono stati accuratamente misurati con questo metodo.
Il metodo dell'Anthrone, come quello di Lowry, necessita della costruzione di una curva standard per il saggio; questa volta però vengono usati quantitativi noti di glucosio.

Soluzione Antrone

Va preparata fresca ed almeno 4 ore prima dell'analisi. In pratica, 0.2 grammi di antrone (0.2% in acido solforico al 96%) vengono miscelati a 100 ml di H_2SO_4.
Protocollo

- Mettere in una provetta mantenuta nel ghiaccio 4 ml di soluzione di antrone.
- Aggiungere 2 ml di filtrato (quello ottenuto tramite l'Heating Method) e fare attenzione perché la provetta si riscalda (queste operazioni vengono effettuate sotto una cappa in modo da evitare l'inalazione dei vapori).
- Agitare al vortex e inserire le provette in stufa per 10 min a 100°C.
- Raffreddare rapidamente le provette nel ghiaccio in modo da interrompere la reazione.
- Leggere l'assorbanza a 625 nm (complesso verde più o meno intenso).

6.8 Misure di idrofobicità sugli MLSS e sulle schiume

Le schiume prendono consistenza a causa della diffusa presenza nei liquami di particelle aventi caratteristiche prevalentemente idrofobiche: la scarsa affinità con la fase acquosa determina, nella fase di insufflazione d'aria, la deposizione ed il successivo accumulo di dette particelle sull'interfaccia aria-liquido delle bollicine prodotte dai diffusori. L'unità costituita dalle particelle idrofobiche, di natura quindi essenzialmente organica e microbiologica, assume a livello microscopico la struttura di una sferetta cava contenente aria; in queste

condizioni, dato l'esiguo peso specifico del corpuscolo, se ne verifica la flottazione con conseguente produzione del fenomeno di schiumeggiamento o "foaming", visibile sulla superficie della vasca.

Attualmente, le prove condotte su reattori pilota e su impianti MBR affetti da questo problema non hanno fornito informazione complessivamente in grado di quantificare univocamente l'influenza della biomassa sulla complessiva idrofobicità degli MLSS: è stato necessario quindi studiare, oltre ai meccanismi con i quali si forma la schiuma in un MBR, soprattutto le relazioni che legano la formazione della schiuma alle caratteristiche della biomassa, oltre alla presenza di EPS, ed alle condizioni operative di gestione del bioreattore a membrana.

Allo scopo, si è proposto un metodo analitico, il saggio di Rosemberg, utilizzato già in passato per la determinazione dell'idrofobicità della MLSS nei sistemi a fanghi attivi e concepito, essenzialmente, come test di tipo microbiologico, atto allo studio di colture batteriche selezionate in vitro: sono state quindi effettuate opportune modifiche per adattare il metodo alla casistica ben più eterogenea proposta dallo studio dei fanghi attivi.

L'analisi consiste in una doppia determinazione spettrofotometrica su di un campione di fanghi (o di schiume), effettuata prima sui solidi di quest'ultimo, ottenuti per centrifugazione e risospesi in opportuna soluzione, e successivamente nella fase acquosa separata dal campione sul quale è stata operata un' estrazione della frazione idrofobica a mezzo di solventi organici. La differenza di assorbanze letta prima e dopo l'estrazione, tradotta in termini percentuali, è il risultato atteso, cioè il tenore (percentuale) di idrofobicità del fango.

Reattivi

- Solventi organici per l'estrazione: n-Esadecano (n-Ottano o P-Xilene).
- K_2HPO_4 .
- KH_2PO_4 .
- Urea.
- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

Preparazione della soluzione di lavaggio (PUM buffer)

- 22.2 g di K_2HPO_4 .
- 7.2 g di KH_2PO_4 .
- 1.8 g di Urea.
- 0.2 g di $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.
- Portare a 1 litro e aggiustare il pH a 7.1.

Protocollo

- Prelevare approssimativamente 10 ml di campione di MLSS e/o schiume e porre in una provetta in centrifuga.
- Se necessario, liberare i filamenti rompendo i fiocchi mediante agitazione con bigliette di vetro su Vortex per almeno un minuto.
- Centrifugare il campione per 10 minuti a 3000 rpm; eliminare il surnatante mediante una pipetta pasteur e lavare due volte i solidi ottenuti con circa 10 ml di PUM buffer, ripetendo di volta in volta l'operazione di centrifugazione.
- Risospendere i solidi in un volume minimo di PUM buffer e leggere l'Abs a 540 nm; aggiustare il valore ottenuto diluendo con PUM buffer fino alla lettura di un valore di Abs pari ad 1÷1.5; la lettura viene effettuata inserendo la cuvetta con il campione nello spettrofotometro insieme con una cuvetta col bianco che può essere o acqua distillata o PUM buffer..
- Registrare il valore esatto dell'Abs misurata.
- Porre 4 ml esatti di questa sospensione nelle provette da saggio.
- Aggiungere, ad ognuna delle rispettive provette, 1 ml esatto di uno tra questi tre solventi: n-Esadecano, p-Xilene o n-Ottano.
- Incubare le provette per 10 minuti in bagno termostatato a 30°C.
- Togliere le provette dal bagno ed agitare nel Vortex ad alta velocità per 60 secondi.
- Lasciare che l'emulsione ottenuta si separi per almeno un'ora.
- Prelevare con una pipetta pasteur un campione dalla fase così ottenuta e determinarne l'Abs a 540 nm. Questa è l'Abs finale.

La percentuale di idrofobicità sarà data dall'espressione (6.8).

$$\%IDROFOBICITA' = \left(\frac{Abs_{iniziale} - Abs_{finale}}{Abs_{iniziale}} \right) \times 100 \qquad (6.7)$$

È necessario precisare che nella prima fase della sperimentazione è stato impiegato come solvente l'n-Ottano e come bianco per la lettura allo spettrofotometro l'acqua distillata, mentre nella seconda fase è stato utilizzato l'n-Esadecano come solvente e il PUM buffer come bianco.

6.9 Misura della viscosità del fango attivo

Il mixed liquor (ML) contenente il fango attivo non è un fluido newtoniano ma è un fluido di Bingham, di conseguenza la viscosità di Bingham (V; mPa sec) e lo stress di taglio (Y; mPa) sono misurati teoricamente dalla relazione tra il gradiente di velocità e lo stress di taglio che a loro volta vengono valutati utilizzando un viscosimetro concentrico cilindrico (Brookfield).

Si può condurre la misura realizzando rotazioni a 60 rpm, seguiti dal blocco della rotazione alla fine di ogni prova (per la misura degli stress da taglio), e a 20°C, queste sono le condizioni con le quali settiamo lo strumento. Vengono utilizzati i campioni prelevati dalla vasca aerobica dell'impianto MBR che, prima di essere impiegati per la prova, vengono portati ad una temperatura pari a 20°C. Inizialmente, viene controllata l'effettiva calibrazione del viscosimetro mediante la misura della viscosità dell'acqua distillata che deve essere pari a 1 cP: circa 16 ml di acqua, quindi, vengono introdotti nel cilindretto dello strumento e viene effettuata la lettura della viscosità quando i valori visionati raggiungono la quasi stabilità.
In seguito, il cilindretto viene ben asciugato, per evitare errori nella misura, e riempito con 16 ml di ML: la lettura viene effettuata istantaneamente, dopo 5, 10, 15 minuti e dopo 1 ora in modo da poter fare alla fine una valutazione su quello che succede.

6.10 Analisi dei risultati

Di seguito verranno discusse le peculiarità gestionali dell'impianto ed i risultati relativi ad ognuna delle attività sperimentali prima descritte.

6.10.1 Caratterizzazione chimico fisica del refluo influente

Una puntuale valutazione delle caratteristiche del refluo da alimentare all'impianto pilota è stata effettuata, il giorno 16-17/07/09, precedentemente all'inoculo di biomassa nel sistema. Sono state effettuate le misure di COD_{TOT}, COD_{FIL}, N_{TOT}, $N\text{-}NO_3$, $N\text{-}NH_4$, P_{TOT}, $P\text{-}PO_4$, SST e SSV su campioni istantanei prelevati nell'arco di 24 h all'interno dell'equalizzatore.

L'andamento della concentrazione di COD, illustrato in Figura 6.19, segue lo sviluppo tipico dei liquami di tipo urbano. Infatti esso presenta dei picchi nelle ore in prossimità dei pasti e dei minimi durante le ore notturne. I valori anomali in corrispondenza delle ore 3 e 4 sono presumibilmente riconducibili alla concomitanza dei periodi di campionamento del liquame grezzo con l'attività notturna dovuta ai festeggiamenti della santa patrona della città.

L'andamento delle concentrazioni di N_{TOT}, $N\text{-}NH_4$ e $N\text{-}NO_3$ è riportato in Figura 6.20. E' stato misurato un valore minimo di azoto totale pari a 16 mg/l e uno massimo di 96 mg/l.

Quest'ultimo valore, rilevato alle ore 04.00, certamente eccezionale rispetto all'andamento medio (30,91 mg/l), è verosimilmente imputabile ad uno scarico abusivo nella rete fognaria municipale. L'azoto ammoniacale ha raggiunto valori medi pari a 17,22 mg/l.

Il valore dei nitrati, non ha mai superato 4,46 mg/l mantenendo un valore medio pari a 1,37 mg/l.

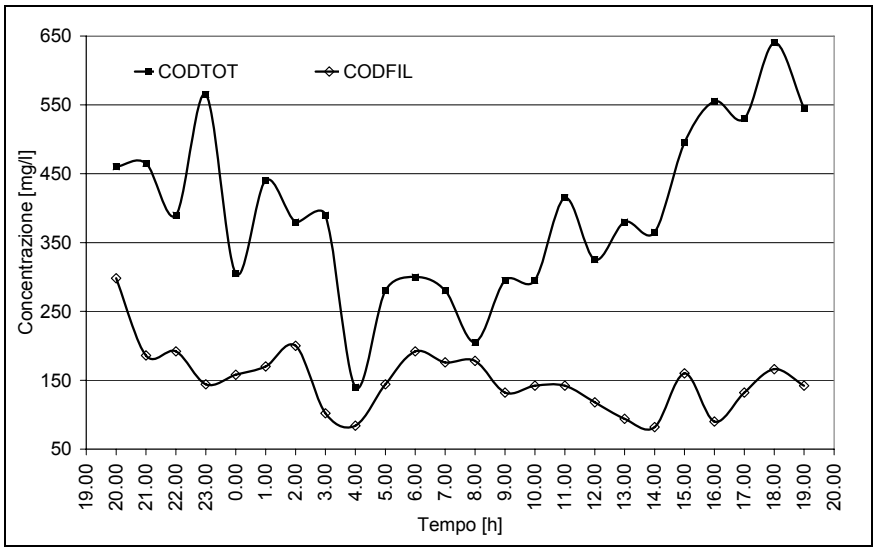


Figura 6.19 Andamento della concentrazione di COD_{TOT} e COD_{FIL} durante il campionamento nelle 24 ore.

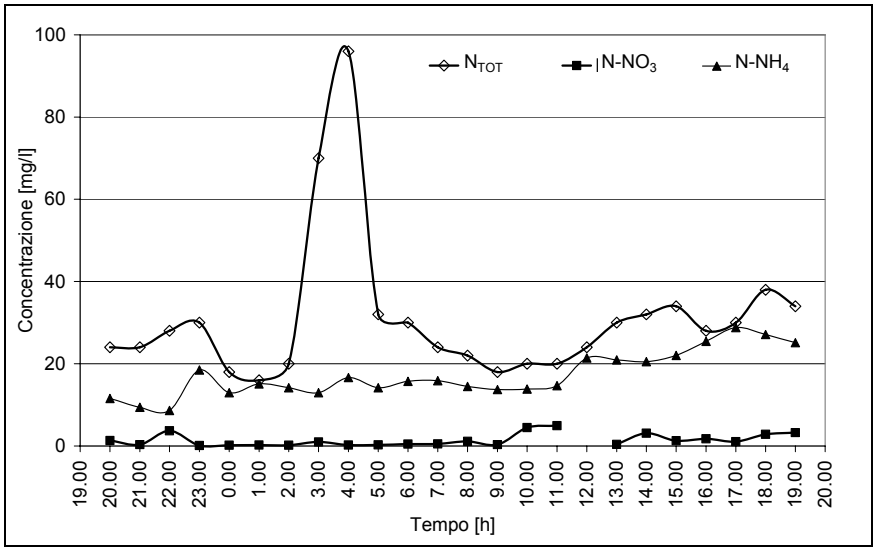


Figura 6.20 Andamento della concentrazione di N_{TOT}, $N\text{-}NH_4$ e $N\text{-}NO_3$ durante il campionamento nelle 24 ore

La Figura 6.21 illustra l'andamento del P_{TOT} e $P\text{-}PO_4$ per i quali è stato ottenuto rispettivamente un valore medio di 4,48 mg/l e 1,43 mg/l. I dati rilevati rientrano nel range di valori tipici per un liquame urbano

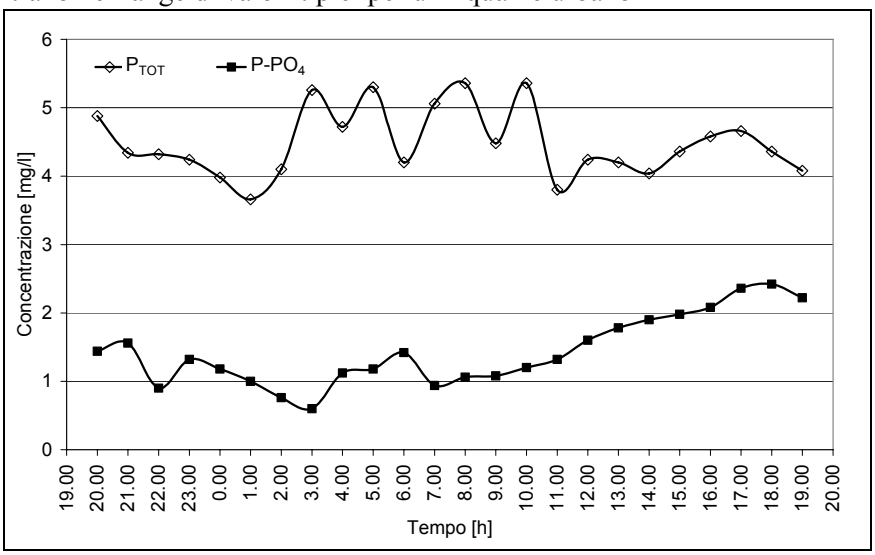


Figura 6.21 Andamento della concentrazione di P_{TOT}, $P\text{-}PO_4$ durante il campionamento nelle 24 ore

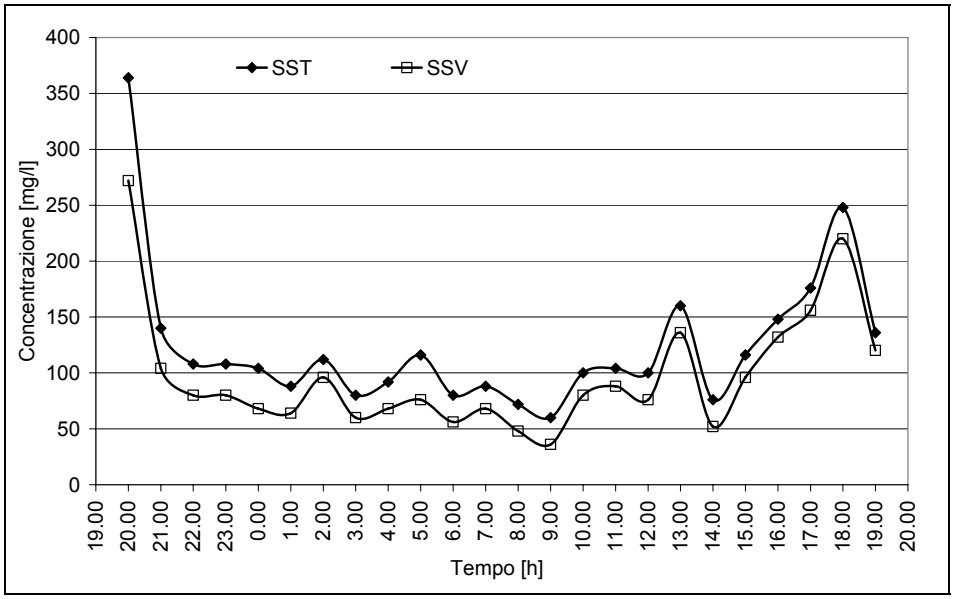


Figura 6.22 Andamento della concentrazione di TSS e VSS durante il campionamento nelle 24 ore.

In Figura 6.22, infine, è riportato il grafico relativo alle variazioni di concentrazioni di TSS e VSS per le quali, in media, sono stati rilevati rispettivamente valori di 124 mg/l e 97 mg/l e un valore medio del rapporto di VSS/TSS pari a 48,02.

Durante la fase successiva di sperimentazione i valori di riferimento relativi al refluo influente sono stati rilevati su campione composito prelevato con le modalità descritte al prf. 6.2.2.

6.10.2 Esperienze gestionali

L'impianto pilota, come detto nei paragrafi precedenti, è stato gestito per un numero totale di giorni pari a 165. Durante l'intera campagna sperimentale non sono mancate le difficoltà di gestione, di un così complesso sistema, alimentato con refluo reale. Tali difficoltà sono state aggravate dal verificarsi di una serie di eventi, spesso legati ad accidentali anomalie di funzionamento dell'impianto reale, che hanno condizionato il corretto funzionamento dell'impianto e l'esecuzione delle analisi di laboratorio. Il particolare, durante il 39° giorno di avviamento l'allagamento delle cabine elettriche dell'impianto reale ha causato la mancanza di alimentazione di energia elettrica con conseguente blocco di tutte le apparecchiature. Il ripristino è avvenuto dopo circa 8 ore dall'accaduto grazie all'utilizzo di un generatore di energia elettrica che ci ha permesso di riattivare tutte le apparecchiature elettriche dell'impianto pilota. L'esecuzione delle analisi di laboratorio è stata interrotta dal 39° al 62° giorno per l'impossibilità di utilizzo del laboratorio di analisi dell'impianto reale il quale si trovava in una condizione di emergenza. Altra interruzione di energia elettrica si è verificata durante il 67° giorno dalle ore 8.00 alle ore 10.00.

L'impianto è stato gestito in condizioni di completa ritenzione dei fanghi fino al 76°giorno, a partire dal 77°giorno in poi si è eseguito, giornalmente, uno spurgo di biomassa dal reattore aerobico al fine di mantenere il valore di SRT pari a circa 36 giorni. Il valore medio di F/M durante l'intera sperimentazione si è mantenuto pari a 0.13 $KgCOD \cdot KgSSV^{-1}\ d^{-1}$.
Gran parte delle analisi dei dati, riportate nel seguito, faranno riferimento al set di dati raccolto a partire dal 70° giorno, in quanto, a partire da tale giorno, la continuità del set di dati disponibili consente di fare valutazioni globali.

<u>Valutazione della portata media influente</u>
Giornalmente è stato monitorato lo stato di sporcamento delle membrane mediante l'acquisizione di un ciclo di filtrazione "campione"(9 min suzione e 1 min di controlavaggio). In particolare, durante tale acquisizione, per ogni membrana, è stato misurato il volume di permeato estratto nel corso del 2°, 4° e

6° min di suzione ed il relativo valore di TMP. Il valore medio di tali volumi rappresenta il valore medio del volume di permeato estratto nel giorno, $V_{permeato}$. La portata media di controlavaggio durante l'intera sperimentazione è stata pari a 6l/h, nota tale portata e la durata del controlavaggio, è stato calcolato il volume di controlavaggio, V_{contr}. La portata media trattata durante il giorno è stata determinata effettuando un bilancio dei volumi in gioco. In particolare, noto il volume di fango spurgato, V_{spurgo}, il volume di permeato estratto, $V_{permeato}$, e il volume di controlavaggio, V_{contr} il volume di refluo influente, V_{IN}, è stato calcolato come segue:

$$V_{IN} = V_{permeato} - V_{contr} + V_{spurgo} \tag{6.8}$$

Noto il volume V_{IN}, la portata media alimentata al sistema, Q_0, è stata valutata nel seguente modo:

$$Q_0 = \frac{V_{IN}}{N_e T_e 24} \tag{6.9}$$

Dove N_e e T_e rappresentano, rispettivamente, il numero medio di aperture della elettrovalvola e la durata dell' apertura della elettrovalvola. Nel corso della sperimentazione il valore medio T_e è stato pari a 4 min, mentre il valore di N_e è stato valutato sulla base di una frequenza media di apertura della valvola ogni 19 minuti.

In Figura 6.23 è rappresentato l'andamento della portata media giornaliera alimentata all'impianto. Nei giorni in cui sono state effettuate operazioni di pulizia delle membrane o momentanei blocchi, per ragioni gestionali, della pompa peristaltica si hanno valori medi di Q_0 molto diversi dal valore di progetto di 40 l/h (Figura 6.23).

Caratteristiche del refluo trattato

La Tabella 6.7 sintetizza le caratteristiche del refluo trattato durante l'intera sperimentazione. E' importante sottolineare il fatto che la natura del refluo trattato è stata fortemente influenzata da scarichi abusivi di refluo di natura presumibilmente industriale e dall'influenza di bottini di percolato trattati nell'impianto reale.

Al fine di valutare la risposta dell'impianto per alte concentrazioni di P_{TOT}, rispetto a quelle tipiche riportate in Tabella 6.7, durante la campagna di analisi, per due periodi differenti (dal 117° al 127° giorno e dal 147° al 165° giorno) si è scelto di dosare, all'interno del reattore anaerobico, una soluzione concentrata di KH_2PO_4.

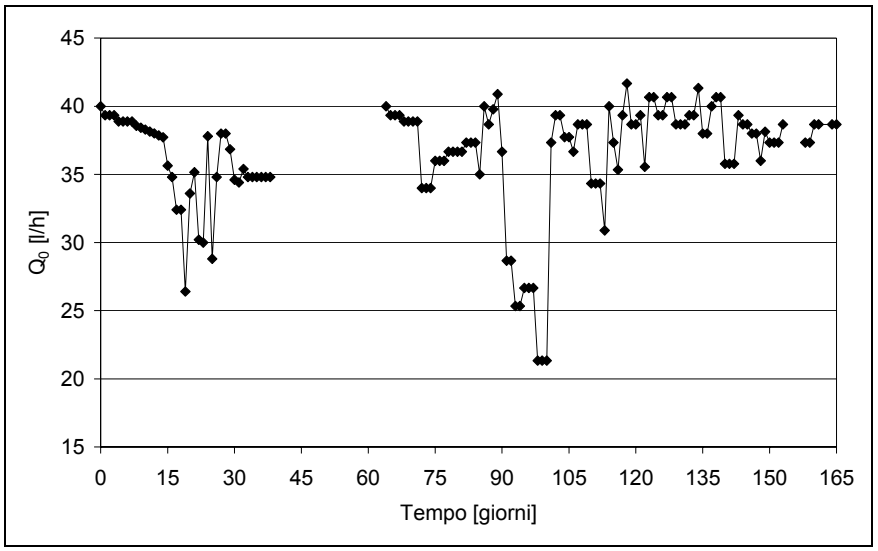


Figura 6.23 Andamento medio delle portata di refluo trattata.

Tabella 6.7 Caratteristiche del refluo trattato durante la sperimentazione; *valore calcolato per tutto il periodo della sperimentazione

Parametro	U.M.	Medio	Max	Min
COD_{TOT}	$mgCOD \cdot L^{-1}$	326.6	525	138
$COD_{TOT,FIL}$	$mgCOD \cdot L^{-1}$	104	283	42.2
BOD_5	$mgBOD_5 \cdot L^{-1}$	175.9	250	90
$N\text{-}NH_4$	$mgNH_4\text{-}N \cdot L^{-1}$	15.9	30.5	3.9
$N\text{-}NO_x$	$mgNO_x\text{-}N \cdot L^{-1}$	1.8	10.7	0
TKN*	$mgN \cdot L^{-1}$	91.3	291	12
$P\text{-}PO_4$	$mgPO_4\text{-}P \cdot L^{-1}$	1.5	2.1	0.5
P_{TOT}	$mgP \cdot L^{-1}$	3.8	12.8	1.7
TSS	$mgTSS \cdot L^{-1}$	282.5	736	108.8
VSS	$mgVSS \cdot L^{-1}$	177.3	404	60
C/N/P		100/28.5/1.16		
T	°C	20.8	26	18.9
pH		7.6	8.4	7

In particolare, il dosaggio è stato effettuato in modo tale che il valore massimo di concentrazione di P_{TOT} alimentato all'impianto (dosato e relativo al refluo influente) non superasse mai il valore di 16 mg/l, come mostrato in Tabella 6.8. Per il calcolo del volume di soluzione da dosare ci si è riferiti all'ultimo valore di concentrazione di $P\text{-}PO_4$ misurata nel refluo influente. I

valori riportati in Tabella 6.8 rappresentano le concentrazioni di P_{TOT} e di P-PO_4 relativi alla miscela costituita dal refluo alimentato e dalla soluzione concentrata di KH_2PO_4.

Tabella 6.8 Valori di concentrazione di P-PO4 e P_{TOT} relativi alla miscela refluo-soluzione concentrata di KH_2PO_4

n° giorno	PO_4-P	P_{TOT}
	$mgP \cdot L^{-1}$	
119	10.4	13
121	10	14
123	7.2	14
126	10.0	13.2
147	7.4	8.4
148	7.6	9
149	7.7	8.8
158	7.0	8.3
159	7.7	9
160	8.0	9
161	7.43	9.32
164	7.7	16
165	7.9	15.3

Operazioni di pulizia delle membrane

Le due membrane (A e B) utilizzate per la sperimentazione erano perfettamente identiche e presentavano un valore di resistenza in acqua pulita identico e pari a -0.01 bar. La risposta di ognuna delle due membrane durante l'intera sperimentazione è risultata analoga pertanto, i valori TMP, così come i valori di portata di permeato estratta da ognuna di esse, sono stati mediati.

Durante l'intera sperimentazione, al fine di mantenere un valore assoluto di TMP medio delle membrane inferiore 0.6 bar (prf. 6.2.2), sono stati eseguiti 4 lavaggi di recupero nei giorni 21°, 36°, 84° e 122° e due lavaggi di mantenimento nei giorni 58°, 129° e 162°. E' importante dire che la membrana A durante il lavaggio dell'84°giorno ha subito la rottura di una fibra, essa è stata sostituita, con una membrana integra. In Figura 6.24 viene riportata una sintesi di tutte le operazioni di lavaggio effettuate sulle membrane ed i valori medi di TMP misurati.

Il valore di 0.07 di TMP medio relativo al giorno 84° è legato non tanto all'efficienza del lavaggio di mantenimento quanto alla sostituzione della membrana A con una membrana integra e nuova la quale, non essendo interessata da sporcamento irreversibile, abbassa notevolmente il valore medio

di TMP registrato. I valori di TMP a partire dal giorno 84° (Figura 6.24) presentano un andamento anomalo legato all'eccessivo sporcamento della membrana di sostituzione alla A la quale, nonostante identica alle due membrane originarie, risponde in maniera del tutto differente al processo di filtrazione. A partire dal giorno 98° viene pertanto ripristinato l' utilizzo della membrana A.

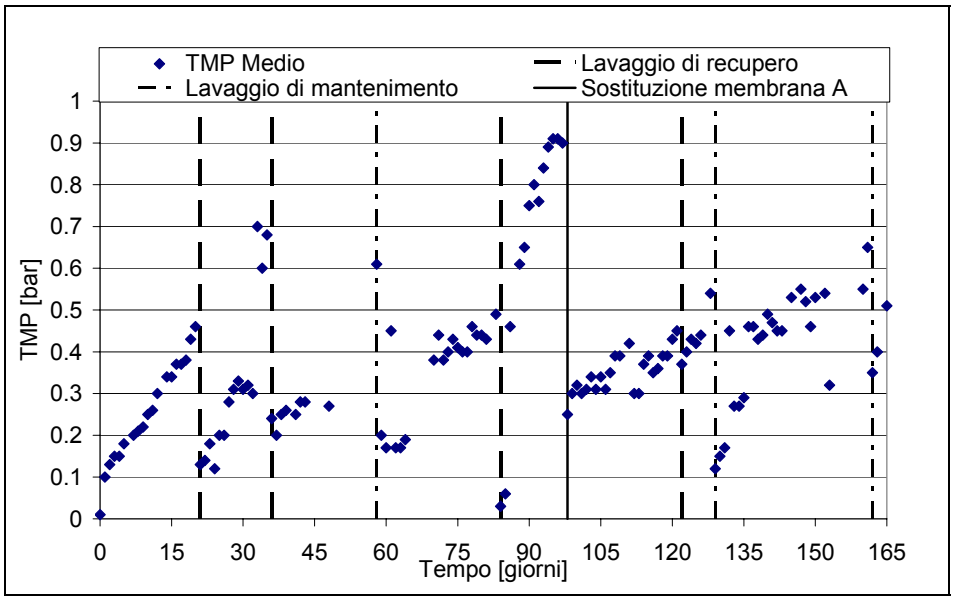


Figura 6.24 Valori assoluti della TMP media in fase di suzione con indicazione delle operazioni di lavaggio delle membrane

6.10.3 Performance dell'impianto

Rimozione della sostanza organica

In Figura 6.25 viene riportato l'andamento delle concentrazione di COD_{TOT} nell'influente e nel permeato e le percentuali di rimozione relative all'intero periodo sperimentale. Dall'analisi della Figura 6.25 è evidente che i valori di concentrazione di COD_{TOT} nel permeato (sezione 5 di campionamento) risultano sempre inferiori a 100 $mg \cdot l^{-1}$ (limite fissato per il COD dal D.M. 185/03 per il riutilizzo delle acque reflue depurate), evidenziando una ottima capacità del sistema di rimuovere il COD_{TOT} (rendimento medio pari a 95%) a partire dai primi giorni di avviamento. Come dimostrato in precedenza da Di Bella (2008) l'inoculo di biomassa in fase di start-up ha certamente garantito il raggiungimento di elevati rendimenti di rimozione nei primi giorni di avviamento. Durante lo startup con inoculo, infatti, l'azione depurativa è

annessa tanto al sistema filtrante (membrana) quanto all'attività biologica della biomassa di inoculo.
Il COD_{TOT} residuo dopo l'azione di depurazione biologica viene rimosso grazie all'azione filtrante della membrana che è in grado di trattenere tutte le particelle solide e parte di quelle solubili.

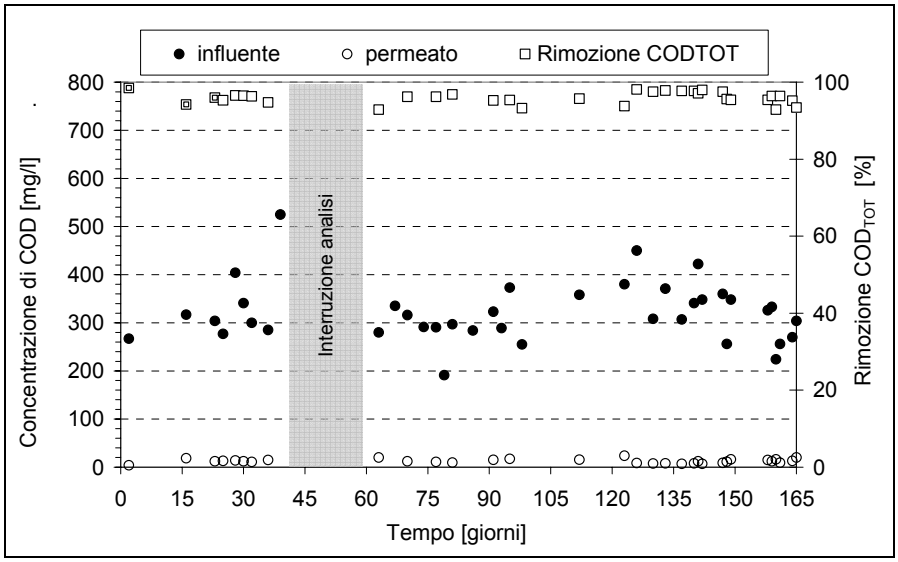


Figura 6.25 Andamento della concentrazione di COD_{TOT} nell'influente e nel permeato durante l'intera sperimentazione e percentuali di rimozione.

In particolare le particelle aventi dimensioni maggiori alla porosità della membrana (0.04μm) vengono tutte trattenute all'interno del sistema. A tal proposito, in Figura 6.26 viene riportato, per il periodo di gestione dell'impianto con spurgo di biomassa, l'andamento di concentrazione relativo al $COD_{TOT,FIL}$ all'interno dei diversi reattori. E' importante precisare il fatto che i valori di concentrazione riportati in Figura 6.26, relativi al reattore anaerobico (sezione 1) ed anossico (sezione 2), si riferiscono a misure di COD_{TOT} eseguiti su campioni di surnatante, dopo sedimentazione statica. Nelle sezz. 1 e 2 infatti non è stato previsto, come evidente dalla Tabella 6.4, il monitoraggio del $COD_{TOT,FIL}$.

Dall'analisi degli andamenti di concentrazione di Figura 6.26 è evidente che la maggior parte del $COD_{TOT,FIL}$ influente è stato immediatamente consumato nel reattore anaeobico indicando qualitativamente una buona attività degli organismi PAO i quali assimilano il substrato organico rapidamente biodegradabile a fronte della disgregazione dei granuli di polifosfati. L'efficienza di rimozione media relativa al solo reattore anaerobico è pari a

72%, tale risultato è in accordo con quanto trovato da altri autori (Zhang et al., 2009).

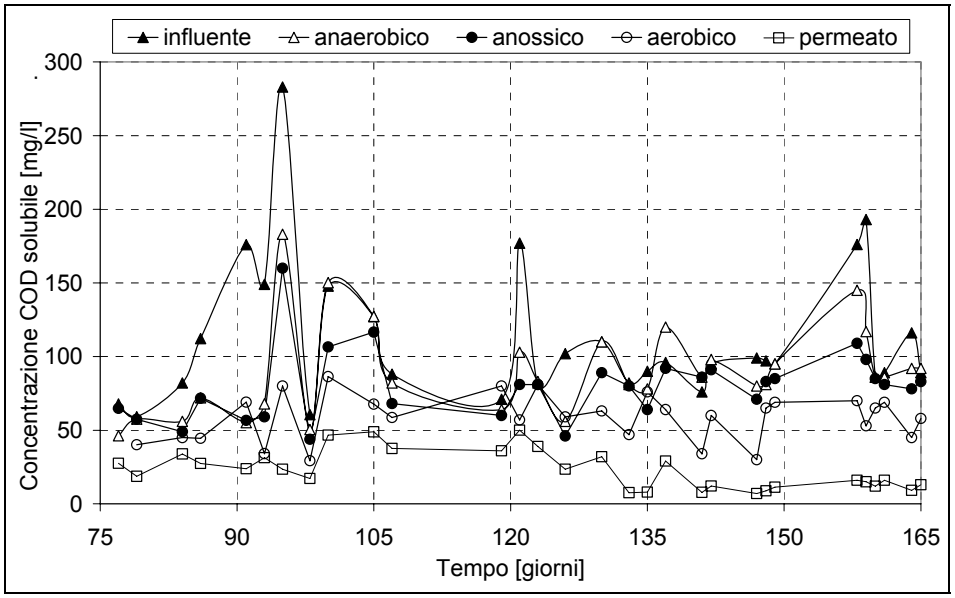


Figura 6.26 Andamento della concentrazione di COD_{FIL} nelle diverse sezioni dell'impianto

La rimozione della sostanza organica legata all'azione filtrante è stata in parte favorita dall'azione biologica e fisica del cake layer formatosi sulla superficie delle membrane. Tale evidenza è stata ampiamente dimostrata in passato da altri autori (Di Bella, 2008; Di Bella et al., 2008). Quanto detto è stato registrato in alcuni giorni della sperimentazione laddove si è riscontrata una certa inversa proporzionalità tra il valore di TMP medio misurato ed il valore di concentrazione di COD nel permeato; tuttavia i frequenti lavaggi effettuati durante la sperimentazione limitano una analisi di tipo generale del fenomeno.

Rimozione dell'azoto

Per quanto attiene l'analisi dei dati relativi alla rimozione biologica dell'azoto è necessario fare alcune precisazioni. Nel corso della campagna di analisi le componenti dell'azoto misurate sono state: $N\text{-}NH_4$, $N\text{-}NO_2$, $N\text{-}NO_3$ e N_{TOT}. La misura del TKN non è stata eseguita a causa dei continui guasti della strumentazione necessaria per tale scopo. La misura di N_{TOT} è stata eseguita utilizzando il kit di misura *Spectroquant della Merck* basato sul metodo proposto da Koroleff (1983), il quale prevede l'ossidazione dei composti organici e inorganici dell'azoto in nitrato. Tale metodo è risultato tuttavia

inadeguato al caso specifico, interferenze legate alla torbidità dei campioni o più verosimilmente all'influenza di scarichi di percolato hanno inficiato le analisi, rendendo difficilmente stimabile il valore di azoto organico, e conseguentemente il TKN, a partire dalle misure di tutte le componenti di azoto. Una perfetta valutazione di tutte le componenti prima citate avrebbe infatti portato alla stima della massa di azoto organico (M_{ON}) influente secondo la relazione seguente:

$$M_{ON} = M_{NTOT} - \left(M_{N-NO3} + M_{N-NO2} + M_{N-NH4}\right) \tag{6.10}$$

dove M_{NTOT}, M_{N-NO3}, M_{N-NO2} e M_{N-NH4} rappresentano rispettivamente la massa di N_{TOT}, $N\text{-}NO_3$, $N\text{-}NO_2$ ed $N\text{-}NH_4$.

Da una prima analisi dei dati, Figura 6.27, si è riscontrato che la massa di azoto denitrificato nel sistema (M_{ND}), valutata eseguendo il bilancio di massa di $N\text{-}NO_3$ attorno ai comparti non aerati, risultava molto maggiore della somma tra M_{N-NH4}, M_{N-NO2} e M_{N-NO3} influente.

Tale circostanza dimostrava che la massa M_{ON} influente all'impianto era considerevole e che pertanto il processo di ammonificazione dell'azoto organico (ON), nel bilancio globale del N_{TOT}, non poteva essere trascurato.

Nel corso della sperimentazione si è avuta pertanto l'esigenza di stimare, per altra via, il valore della concentrazione di TKN influente che ci potesse fornire, una volta noti i valori di $N\text{-}NH_4$, informazioni riguardo al carico di ON influente. E' stato messo a punto un metodo per la stima di tale concentrazione, che utilizzasse i dati misurati, basato sulle seguenti ipotesi di base:

- la M_{ON} è suddivisa in due frazioni una solubile, M_{SON}, ed una particellata, M_{XON};
- M_{SON} ammonifica interamente nel sistema;
- una frazione di M_{XON} non ammonifica, $M_{XON,NA;}$
- la massa di TKN nel permeato ($M_{TKN,OUT}$) è pari alla massa di $N\text{-}NH_4$ ($M_{N-NH4,OUT}$) dello stesso; in quanto M_{SON} ammonifica interamente e M_{XON} viene trattenuto nel sistema per via della presenza della membrana;
- la massa di TKN solubile nel fango spurgato ($M_{S_TKN,WS}$) è pari ad 1.1 $M_{TKN,OUT}$;
- la concentrazione di TKN particellato nel fango spurgato è pari alla concentrazione di azoto organico particellato non ammonificato all'interno del reattore aerobico, $X_{ON,NA;}$
- il rapporto tra M_{SON} e M_{XON} rimane sempre costante ed è pari a β;
- la massa di $N\text{-}NO_2$ denitrificata nel sistema viene trascurata.

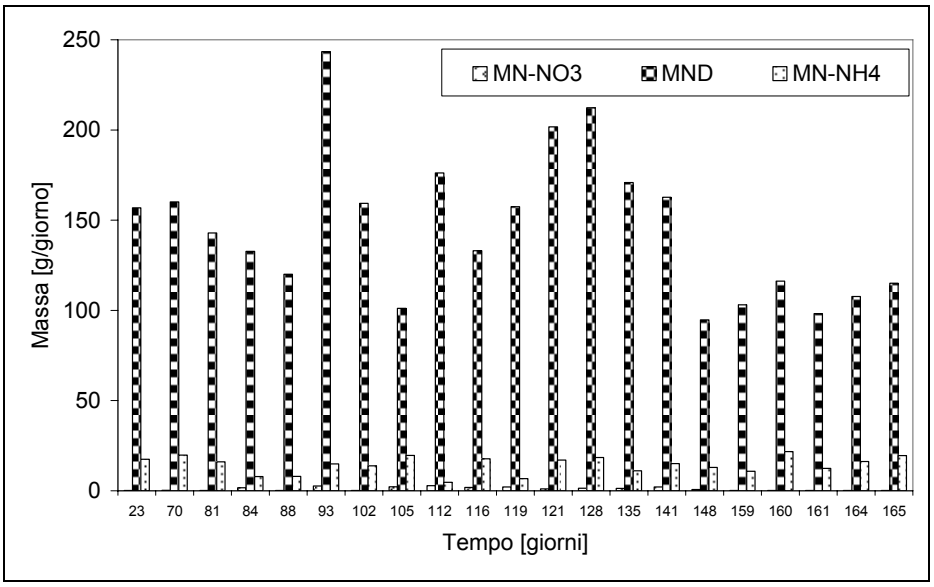


Figura 6.27 Massa di azoto denitrificato nel sistema (M_{ND}), di N-NH4 influente (M_{N-NH4}) e di N-NO_3 influente (M_{N-NO3}). Il valore della massa di N-NO_2 influente risulta trascurabile-

Il metodo prende in considerazione le relazioni riportate di seguito che esprimono la massa del TKN (M_{TKN}) presente nell'influente considerando il frazionamento del TKN nel refluo influente ($M_{TKN,1}$) ed il bilancio di massa del TKN nel sistema ($M_{TKN,2}$).

$$M_{TKN,1} = M_{N-NH4} + M_{ON,A} + M_{XON,NA} \tag{6.11}$$

dove $M_{ON,A}$ rappresenta la massa di ON ammonificata all'interno del sistema, tale massa viene espressa come segue:

$$M_{ON,A} = M_{SON} + \alpha M_{XON} \tag{6.12}$$

dove αM_{XON} rappresenta la frazione di M_{XON} che ammonifica all'interno del sistema.

Conseguentemente la massa di ON che non ammonifica all'interno del sistema ($M_{XON,NA}$) può essere espressa come segue:

$$M_{XON,NA} = (1-\alpha) M_{XON} \tag{6.13}$$

Ipotizzando che:

$$\beta = \frac{M_{SON}}{M_{XON}} \tag{6.14}$$

ne consegue che:

$$M_{XON} = \frac{M_{ON,A}}{(\alpha + \beta)} \tag{6.15}$$

La relazione che esprime la massa di TKN influente a partire dal bilancio di massa del TKN nel sistema è la seguente:

$$M_{TKN,2} = M_{TKN,OUT} + M_{S_TKN,WS} + M_{X_TKN,WS} + M_{ND} \tag{6.16}$$

dove $M_{X_TKN,WS}$ rappresenta la massa di TKN particellato presente nel fango spurgato dal sistema.

La massa di TKN influente al sistema viene valutata nel seguente modo:

- si ipotizzano i valori iniziali di α e β;
- si definisce il range di variazione di α e β (entrambi variano tra 0 ed 1);
- utilizzando la funzione risolutore del software EXCEL di MICROSOFT e facendo variare i valori di α e β, all'interno del range di variazione definito, si minimizza la seguente funzione obiettivo:

$$O.F. = \sum_{i=1}^{n} \left| M_{TNKN,1} - M_{TKN,2} \right| \tag{6.17}$$

dove n rappresenta il numero di giorni di monitoraggio dell'impianto. Il motivo per cui si è scelto di adottare dei valori calcolati analiticamente per α e β piuttosto che fare riferimento a valori di letteratura è essenzialmente legato alla natura incerta del refluo influente in alcuni giorni della sperimentazione.

Nota la massa di TKN influente e nota la portata influente viene determinata la relativa concentrazione. I valori di TKN riportatati in Tabella 6.7 sono stati determinati con il metodo sopra descritto.

In Figura 6.28 sono riportati i valori di concentrazione di $N\text{-}NH_4$ e $N\text{-}NO_X$ (somma di $N\text{-}NO_3$ e $N\text{-}NO_2$) misurati ed i valori di TKN calcolati relativi al refluo influente. Dall'analisi della Figura 6.29 si evince che a fronte di valori medi di $N\text{-}NH_4$ intorno a 16 mg/l i valori di TKN risultano molto al di fuori dei valori tipici per un refluo urbano evidenziando una forte presenza di azoto organico legato presumibilmente a scarichi di percolato ed industriali di natura non nota.

Il processo fisico di filtrazione risulta avere avuto, seppure indirettamente, un ruolo rilevante anche nei confronti del processo di nitrificazione. Si nota infatti, Figura 6.29, una completa ossidazione dell'$N\text{-}NH_4$ influente al sistema e dell'azoto ammoniacale prodotto per via dei processi di ammonificazione nonostante le condizioni gestionali critiche nei primi 70 giorni.

Tale circostanza conferma il ruolo fondamentale rappresentato dalla barriera filtrante che, grazie alle sua elevata selettività, riesce a trattenere nel reattore biologico tutti i microrganismi, permettendo un rapido accumulo anche di quelli a lenta crescita (autotrofi) e un funzionamento globale del sistema con tempi di residenza cellulare più elevati rispetto ai CAS.

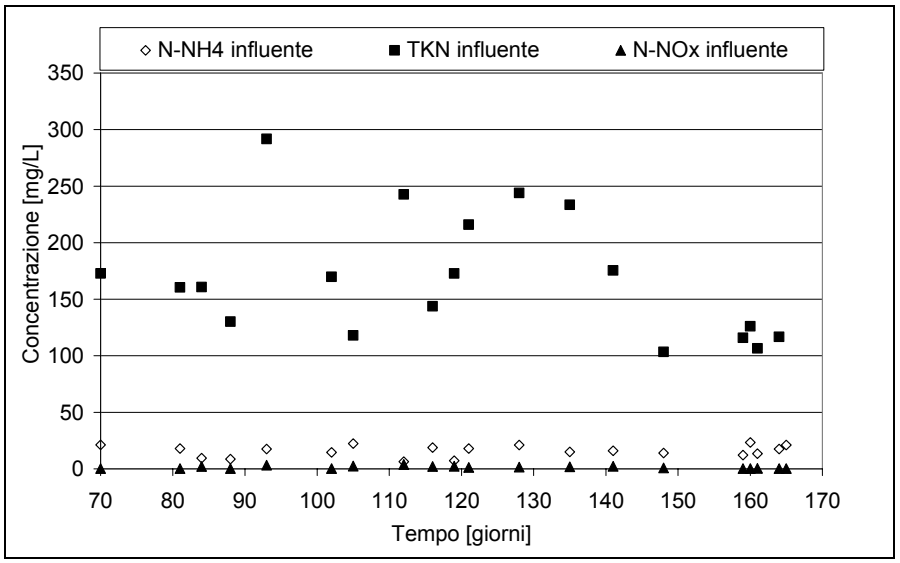


Figura 6.28 Andamento della concentrazione delle componenti di azoto nel refluo influente

Nonostante le punte di carico di TKN il sistema presenta dei valori medi di nitrificazione del 99%. Il processo di denitrificazione, invece, presenta delle performance medie del 67% (Figura 6.29).

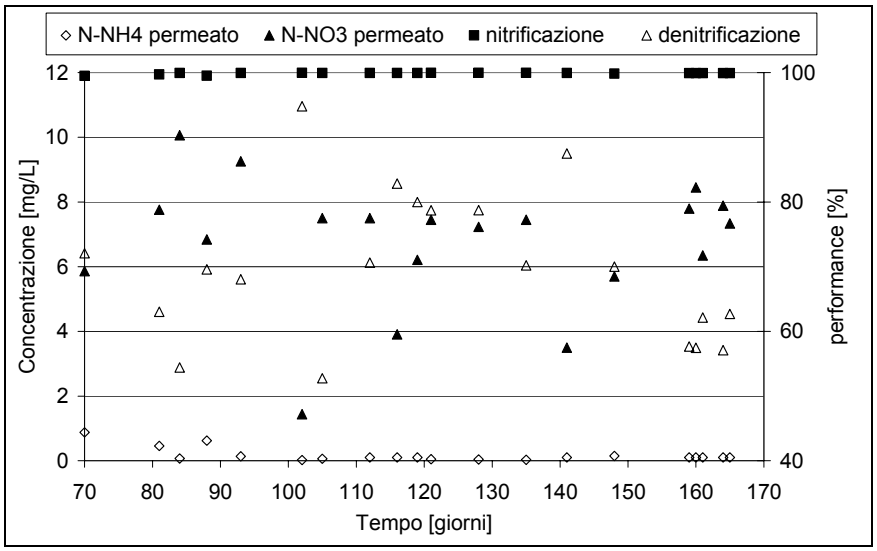


Figura 6.29 Andamento della concentrazione di $N\text{-}NH_4$ e di $N\text{-}NO_3$ nel permeato e performance globali di nitrificazione e denitrificazione

I valori di concentrazione dell'azoto totale nel permeato (somma tra $N\text{-}NH_4$ e $N\text{-}NO_3$) risultano mediamente inferiori ai valori dei limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane recapitanti in aree sensibili riportai nella Tabella 2, Allegato 5, del D.Lgs. 152/06. E' importante evidenziare il fatto che il sistema, nonostante sia stato progettato considerando un valore medio di concentrazione di TKN influente pari a 70 mg/l (Tabella 6.1), è comunque in grado di fornire adeguati rendimenti di rimozione globale, infatti la denitrificazione potenziale è sempre risultata maggiore del carico di nitrati alimentato. In particolare, durante la sperimentazione, si sono raggiunti valori medi di denitrificazione nel solo comparto anossico di circa il 98% (Figura 6.30).

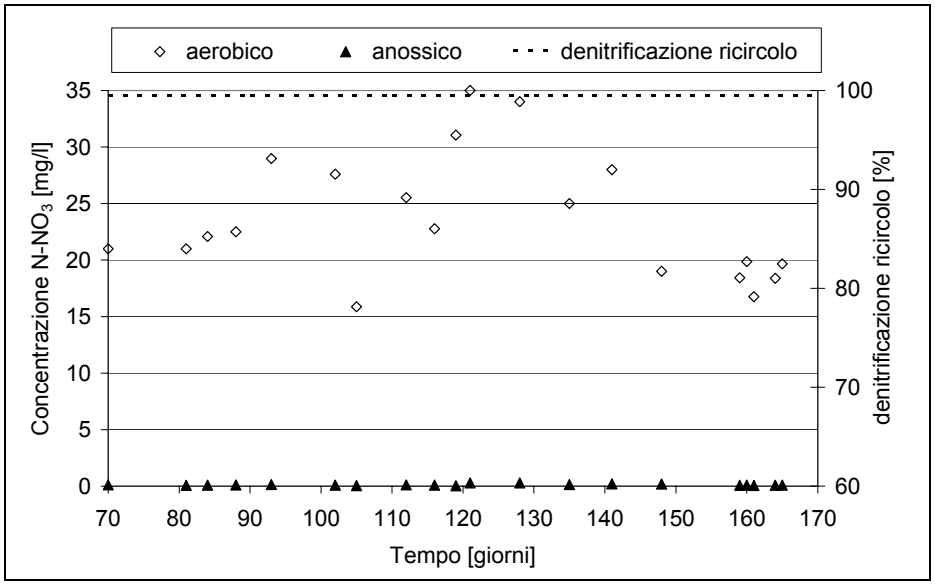


Figura 6.30 Andamento della concentrazione di $N\text{-}NO_3$ nel reattore anossico ed aerobico e percentuale di rimozione dei $N\text{-}NO_3$ ricircolati

Rimozione biologica del fosforo

Il processo di rimozione biologica del fosforo, studiato durante l'attività sperimentale, ha mostrato delle problematiche le cui motivazioni verranno discusse nel seguito.

Come mostrato in Figura 6.31 il processo è stato parzialmente inibito dalla bassa concentrazione di fosforo totale influente al sistema, infatti, le percentuali medie di rimozione legate ai periodi in cui è stato effettuato il dosaggio della soluzione di KH_2PO_4 (72%) sono risultate considerevolmente maggiori rispetto al valore medio riscontrato per gli altri periodi (circa 40%).

E' stata esclusa l'inibizione legata ad una eventuale scarsa presenza di substrato velocemente biodegradabile, in quanto durante l'intera sperimentazione il rapporto BOD_5/P relativo al refluo influente è sempre stato maggiore di 20 (Bonomo, 2008). E' stato inoltre verificato che il valore di concentrazione di ossigeno disciolto quanto quello di $N\text{-}NO_3$ nel reattore anaerobico fossero prossimi a zero.
Uno dei vantaggi della configurazione UCT è infatti quello di proteggere il reattore anaerobico dal ricircolo dei nitrati, dal momento che tutti i nitrati pervenendo dal reattore aerobico al reattore anossico sono utilizzati per il processo di denitrificazione a condizione che la denitrificazione potenziale sia maggiore del carico di nitrati alimentato.

Analizzando inoltre i valori delle concentrazioni di nitrati nel reattore anossico (Figura. 6.30) si è osservato che tali concentrazioni si sono mantenute sempre a valori al di sotto di 1 mgN/l, allora si deduce che il reattore anaerobico era operato in condizioni ottimali per il processo di rilascio del fosforo mediato dai batteri PAO. Altro fattore che ha limitato il processo è da ricercarsi, come si vedrà di seguito, nella crescita anossica dei PAO (denitrificazione dei PAO). Dalla Figura. 6.31 si evince che solo in alcuni giorni il valore di concentrazione allo scarico di P_{TOT} rientra nei limiti indicati nella Tabella 2, Allegato 5, del D.Lgs. 152/06 nel caso di potenzialità dell'impianto, espressa in abitanti equivalenti, compresa tra 10.000 e 100.000 abitanti.

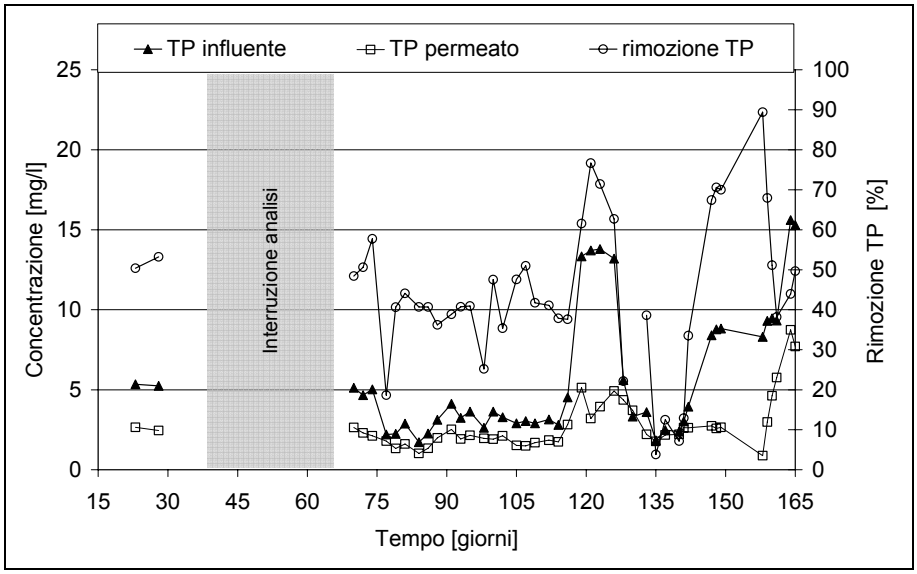


Figura 6.31 Andamento della concentrazione di fosforo totale (TP) nell'influente e nel permeato e percentuali di rimozione totale

Una analisi dettagliata del processo di rimozione biologica del fosforo è stata fatta effettuando un bilancio di massa di fosforo totale per ogni singolo reattore al fine di stimare la variazione del fosforo tra una fase e l'altra. In tale bilancio si è tenuto conto che la massa di fosforo allontanata con la biomassa di spurgo, dal reattore aerobico, fosse pari al prodotto tra la portata di spurgo e la concentrazione di fosforo totale all'interno del reattore aerobico.
La differenza tra la massa di fosforo entrante e la massa di fosforo uscente da ogni reattore indica, se positiva, l'assimilazione del fosforo viceversa, se negativa, indica un rilascio all'interno del reattore. Nelle Figure 6.32-6.35 vengono presentati i risultati relativi al bilancio di massa prima descritto.

Dall'analisi dei risultati mostrati in Figura 6.32 si evince, a conferma di quanto detto sopra relativamente alle condizioni del reattore anaerobico, che, a meno per il 74° giorno, il processo di rilascio del fosforo in condizioni anaerobiche è sempre avvenuto perfettamente raggiungendo punte di 55 mgP/l (le concentrazioni di fosforo rilasciato ed acquisto sono espresse per litro di influente). Le motivazioni della assimilazione relativa al 74° giorno vanno ricercate in una anomalia di funzionamento dell'impianto che non ha garantito valori di ossigeno combinato nulli nel reattore (il valore di concentrazioni di N-NO_3 nel reattore anossico relative al 74° giorno sono volutamente stati omessi nella Figura 6.30).

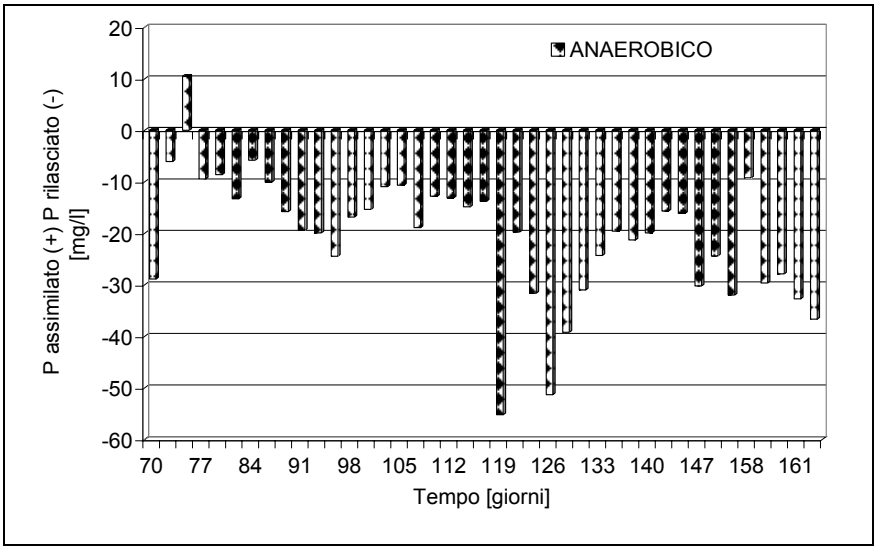


Figura 6.32 Fosforo rilasciato (-) o assimilato (+) nel reattore anaerobico

Dalla'analisi della a Figura 6.33 si evince una spiccata attività degli organismi PAO in condizioni anossiche registrando sempre (a meno del 133° giorno) assimilazione di fosforo all'interno del reattore anossico.

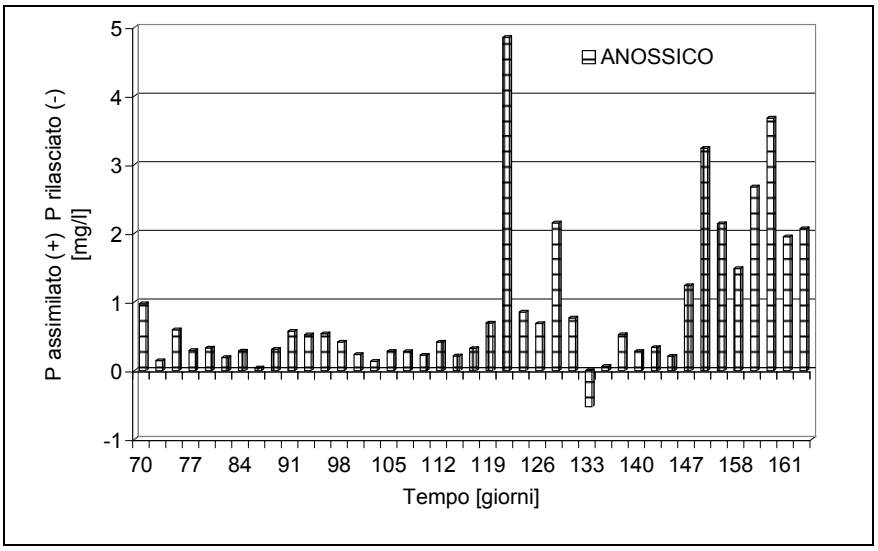


Figura 6.33 Fosforo rilasciato (-) o assimilato (+) nel reattore anossico

Da studi microbiologici e da osservazioni sperimentali ricavate da batch test su sistemi BNR tipo SBR o a flusso continuo, sia a scala di laboratorio che a piena scala, appare evidente la capacità dei batteri PAO di utilizzare i nitrati come accettore di elettroni (contribuendo alla denitrificazione) con la conseguente assimilazione del fosforo in condizioni anossiche (Comeau et al., 1986, 1987; Vlekke et al.; 1988; Takahiro et al., 1992; Kuba et al., 1993, 1996, 1997; Bortone et al., 1996; Sorm et al., 1996, 1997; Wachmeister et al., 1997; Meinhold et al., 1999; Ekama et al., 1999; Lee et al., 2001; Hu et al., 2002; Shoji et al., 2001, 2003; Gilda et al.,2007; Lacko et al., 2003).
Nell'investigazione delle cinetiche di denitrificazione su numerosi sistemi BNR-AS, Ekama et al. (1999) hanno mostrato che nei sistemi BNR convenzionali si possono verificare due tipi di comportamento BEPR: 1) assimilazione del fosforo confinata esclusivamente nel reattore aerobico e 2 assimilazione del fosforo in entrambi i reattori anossico ed aerobico.

Essi notarono, tra i due tipi di comportamento, alcune importanti differenze nella rimozione del fosforo:

- con la sola assimilazione aerobica di fosforo si ottenevano i seguenti valori: $P_{rilasciato}/P_{rimosso}$: 2,4÷3,3; $P_{rimosso}/RBCOD_{inf}$: 0,10÷0,12; e $P_{rimosso}/COD_{inf}$: 0,019÷0,021;
- con l'assimilazione anossica ed aerobica di fosforo, questi rapporti decrescevano ai rispettivi valori di 1,24÷2,70; 0,06÷0,082 e 0,011÷0,015.

In conclusione nei sistemi in cui si osserva una assimilazione anossica ed aerobica di fosforo BEPR diminuiva a circa il 60% di quella che si otteneva con l'assimilazione di fosforo in condizioni esclusivamente aerobiche.
Quanto detto dimostra dunque, contrariamente a quanto riscontrato da altri autori (Zhang et al, 2009; Monclùs et al., 2010b), la limitata rimozione di fosforo verificatasi nel sistema e la conseguente limitata acquisizione in condizioni aerobiche, Figura 6.34.

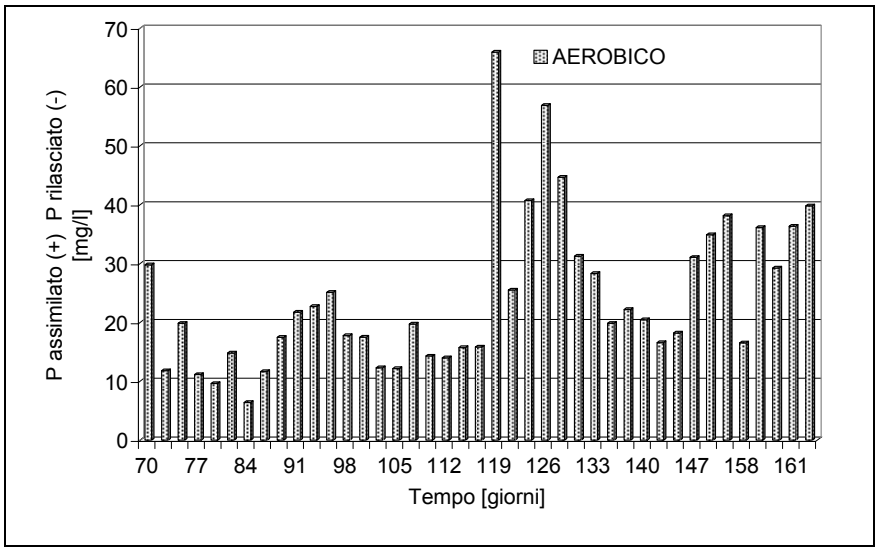


Figura 6.34 Fosforo rilasciato (-) o assimilato (+) nel reattore aerobico

Tale limitazione è dunque da addebitare alla crescita anossica degli organismi PAO che da un lato ha favorito il processo di denitrificazione ma dall'altro ha ridotto le riserve di substrato organico assimilato in fase anaerobica per l'acquisizione aerobica più veloce ed efficiente.
Dall'analisi delle Figura 6.35 si evidenzia il verificarsi, all'interno del comparto MBR , del processo di rilascio di fosforo.

Analogo risultato è stato trovato da Fu et al. (2009) che studiando un sistema A/O-MBR, per la rimozione congiunta dei nutrienti, trovarono una concentrazione di $P\text{-}PO_4$ nell'effluente depurato superiore a quella riscontrata all'interno del reattore aerobico. Gli autori attribuirono tale risultato all'istaurarsi lungo lo spessore del cake layer, depositatosi sulla superficie della membrana, di micro zone anaerobiche con conseguente rilascio di $P\text{-}PO_4$. Nel presente studio è stata data analoga giustificazione in quanto, come evidenziato dai profili di concentrazione di $P\text{-}PO_4$ all'interno del comparto MBR e nel

permeato riportati in Figura 6.36, si evidenzia una maggiore concentrazione di $P\text{-}PO_4$ nel permeato.

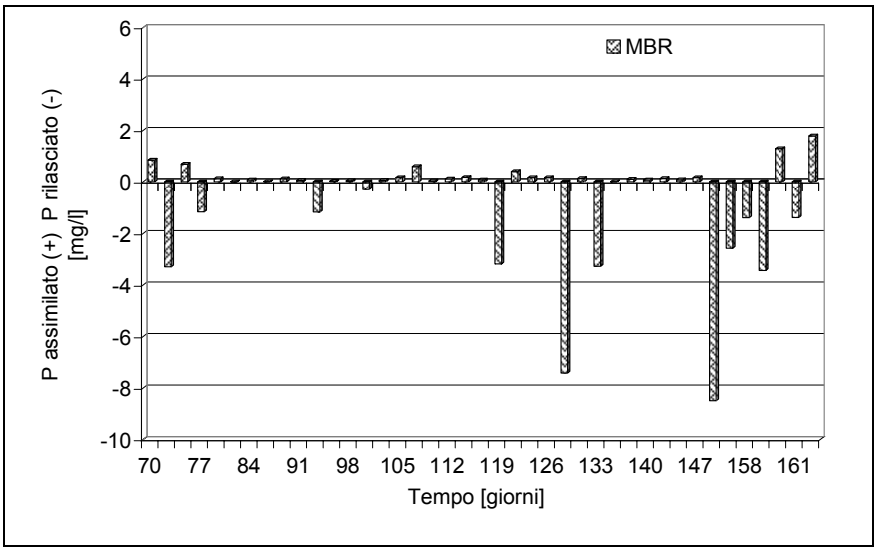


Figura 6.35 Fosforo rilasciato (-) o assimilato (+) nel reattore MBR

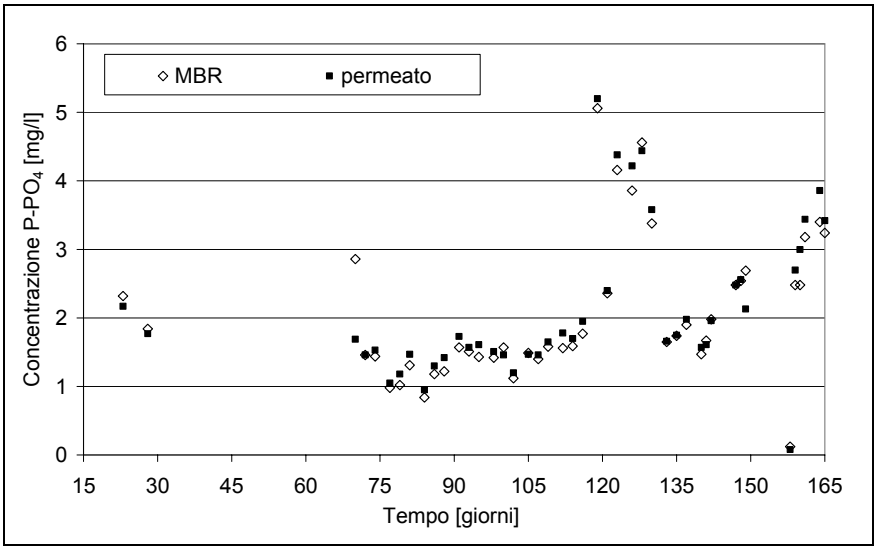


Figura 6.36 Concentrazione di $P\text{-}PO_4$ nel comparto MBR e nel permeato

6.10.4 Concentrazione di TSS e VSS nel sistema

L'andamento della concentrazione di biomassa all'interno dell'impianto pilota durante la sperimentazione è stato indirettamente monitorato attraverso le analisi di solidi sospesi, totali e volatili (TSS e VSS) in ognuna delle sezioni di interesse. Nelle Figure 6.37-6.40 viene riportato l'andamento di TSS e VSS in ognuno dei quattro reattori. Si evidenzia una repentina crescita della biomassa nelle prime fasi di avviamento certamente disturbata dalle condizioni di stress in cui è stata sottoposta la biomassa per via delle interruzioni di alimentazione.
E' importante sottolineare il fatto che nei sistemi MBR, la distribuzione del mixed liquor nei vari reattori è influenzata direttamente dai ricircoli tra i vari reattori. Nei sistemi convenzionali le concentrazioni di solidi nel reattore anossico ed aerobico sono molto simili fra loro poiché il mixed liquor è concentrato nel sedimentatore secondario e ricircolato in testa al reattore anaerobico, dove la portata influente diluisce il fango di ricircolo e la massa di fango attivo che viene così uniformemente distribuita sui due reattori anossico ed aerobico. Nei sistemi MBR la massa di fango si distribuisce differentemente nelle varie zone, infatti l'effluente è scaricato attraverso la membrana dal reattore MBR e ivi il fango si concentra.

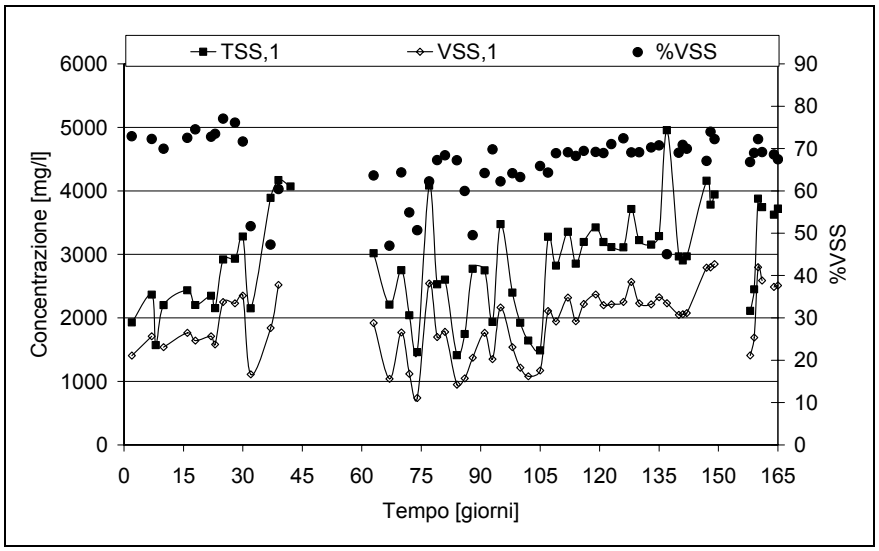


Figura 6.37 Andamento di TSS e VSS nel reattore anaerobico

Dall'analisi delle Figure 6.37-6.40 si evidenzia un rapporto VSS/TSS in percentuale, in tutti i reattori sempre superiore, al 70% nelle primi 35 giorni; successivamente, per via delle condizioni di completa ritenzione (fino al 77° giorno) e le situazioni di stress legate alla mancanza di alimentazione, è stato

favorito il progressivo accumulo di sostanze inorganiche nel sistema riducendo il rapporto VSS/TSS.
A partire dal 77° giorno si è scelto di eseguire lo spurgo di biomassa dal reattore aerobico al fine di ridurre tale accumulo di sostanze inerti mantenendo il valore di SRT prossimo a 36 giorni.

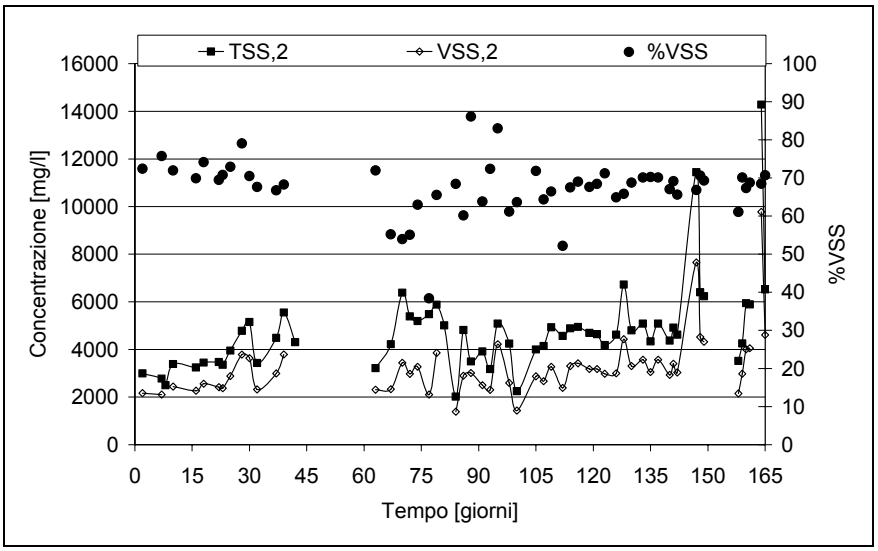


Figura 6.38 Andamento di TSS e VSS nel reattore anossico

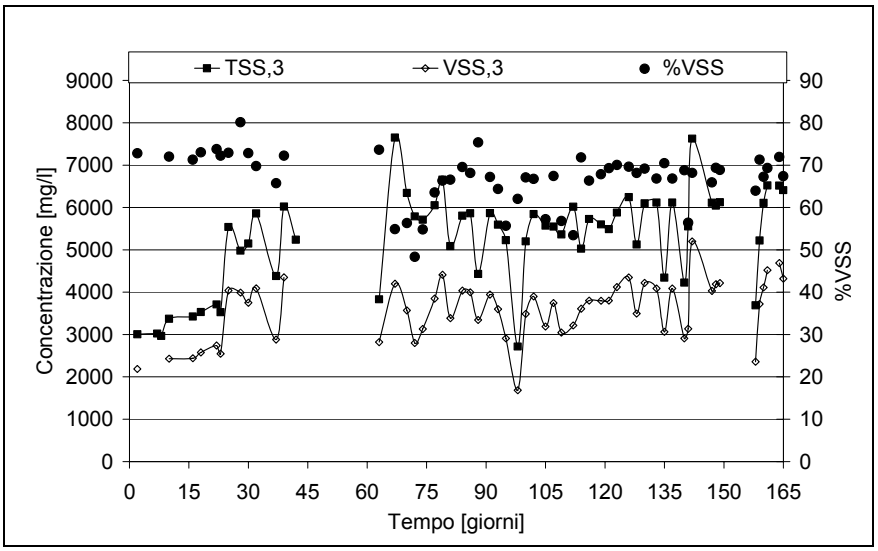


Figura 6.39 Andamento di TSS e VSS nel reattore aerobico

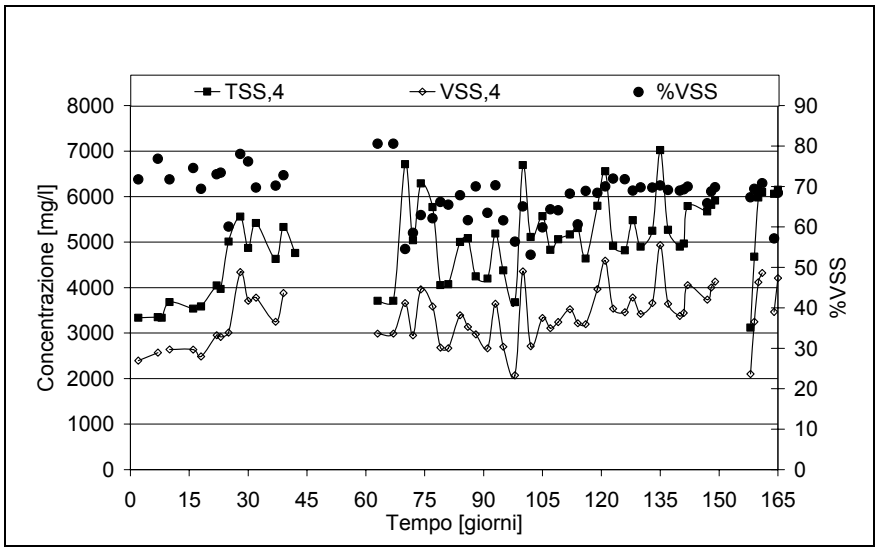


Figura 6.41 Andamento di TSS e VSS nel comparto delle membrane

I punti di minimo riportati nelle Figure 6.37-6.40 sono conseguenti a malfunzionamenti del circuito di alimentazione responsabili dello svuotamento della vasca aerobica. Al verificarsi di questi eventi è stato, quindi, necessario ristabilire i volumi di processo con refluo grezzo prelevato dalla vasca di equalizzazione. Quest'ultima operazione ha determinato elevate diluizioni della miscela areata e, conseguentemente, ha falsato le misure di concentrazione dei solidi sospesi. Dall'analisi della Figure 6.39 e 6.40 si evidenzia, inoltre, l'effetto di diluizione legato al contro lavaggio all'interno del comparto delle membrane dove si registra una concentrazione di TSS leggermente più bassa di quella del reattore aerobico.

In Figura 6.41 viene riportato l'andamento del valore di concentrazione TSS e VSS del sistema, calcolato come media pesata dei rispettivi valori in ognuna delle vasche, ed il valore osservato del coefficiente di crescita (Y_{obs}). Dall'analisi della Figura 6.40 si evidenzia che nei primi 30 giorni di avviamento il valore di Y_{obs} (0.4 gTSS/gCOD) è prossimo ai valori riscontrati negli impianti convenzionali. Tale risultato, come riscontrato da Tchobanoglous et al. (2003), è dovuto alla natura della biomassa di inoculo prelevata da un impianto convenzionale. Dopo la fase di inizio dello spurgo, la produzione di fango all'interno del sistema è risultata considerevolmente inferiore rispetto ai valori riscontrati negli impianti convenzionali. Il valore medio di Y_{obs} relativo alla fase di gestione con spurgo è infatti pari a 0.07 KgVSS/KgCOD, tale valore risulta concorde ai valori riportati in letteratura per gli impianti MBR (Rosenberger et al., 2002; Lee et al., 2003; Pollice et al., 2004) e giustifica la

riduzione della produzione di fango, rispetto agli impianti convenzionali (Visvanathan et al., 2000).

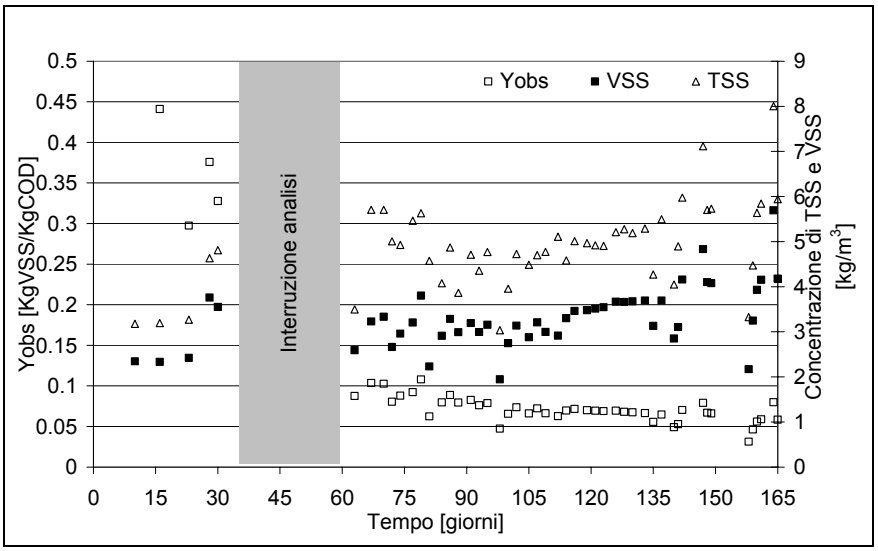


Figura 6.41 Andamento di TSS e VSS media pesata e valore di Yobs

6.10.5 Caratteristiche del fango attivo

6.10.5.1 EPS ed SMP

Come accennato nel paragrafi precedenti a partire dal 70° giorno di avviamento e fino al 130° sono state eseguite, su campioni prelevati dal rettore aerobico, misure di EPS ed SMP oltre che di idrofobicità e viscosità del fango.
Tali determinazioni sono servite esclusivamente per fare delle considerazioni del tutto qualitative riguardo alla natura della biomassa al fine anche di ricercare eventuali fattori correlanti con lo sporcamento delle membrane.

Prima di presentare i risultati è importante precisare che il frazionamento adottato per gli EPS è il seguente:

$$EPS_{TOT} = \underbrace{EPS_P + EPS_C}_{Bound\ EPS} + \underbrace{SMP_P + SMP_C}_{Soluble\ EPS} \tag{6.18}$$

dove i pedici *c* e *p* rappresentano rispettivamente la frazione carboidratica e quella proteica.

In Figura 6.42 sono riportati i valori misurati durante la campagna relativamente ad EPS ed SMP suddivise nelle rispettive frazioni carboidrati che e proteiche. Nella Figura 6.43 si riporta il frazionamento degli EPS totali. Dall'analisi della Figure 6.42 e 6.43 si evidenzia che durante l'intera sperimentazione la frazione di EPS_{bound} è risultata predominante; il valore medio di concentrazione di SMP nel bulk liquidi è infatti risultato <10 mg/l. E' importante osservare che la frazione proteica degli EPS riguarda esclusivamente la componente intrappolata nei fiocchi (EPSp) avendo riscontrato sempre valore di concentrazione di SMPp nullo.

Tale circostanza è presumibilmente da addebitare alle condizioni alle quali è stata sottoposta la biomassa durante la gestione con e senza spurgo. In generale, in impianti MBR volti alla rimozione dei nutrienti la concentrazione specifica degli SMP decresce al crescere dell'SRT (Judd, 2006).

I valori elevati di concentrazione di EPSp sono stati verosimilmente la causa del verificarsi di un accentuato fenomeno di foaming durante l'ultima fase della sperimentazione. Attività di ricerca parallele, condotte sullo stesso impianto pilota oggetto della tesi, hanno dimostrato che il valore di *Scum Index* risultava >10% e quello del *Foam Power* >70 ml/L. Tale circostanza abbinata alla elevata concentrazione di EPSp conferma quanto riscontrato da altri autori (Nakajima and Mishima 2005; Di Bella et al., 2011) che negli impianti MBR il fenomeno del roaming è correlato alla elevata concentrazione di EPSp.

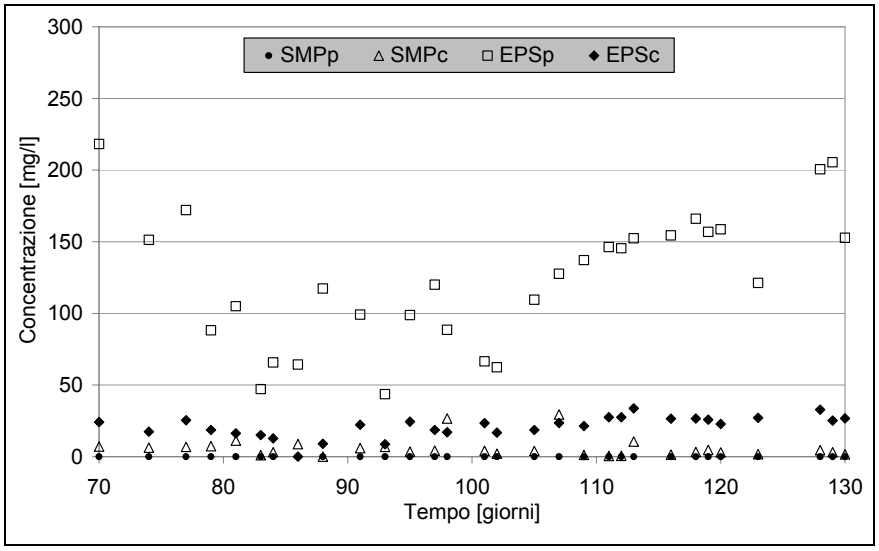


Figura 6.42 Andamento dei valori misurati di EPS_p, EPS_c, SMP_p e SMP_c nella miscela aerata (sezione 3).

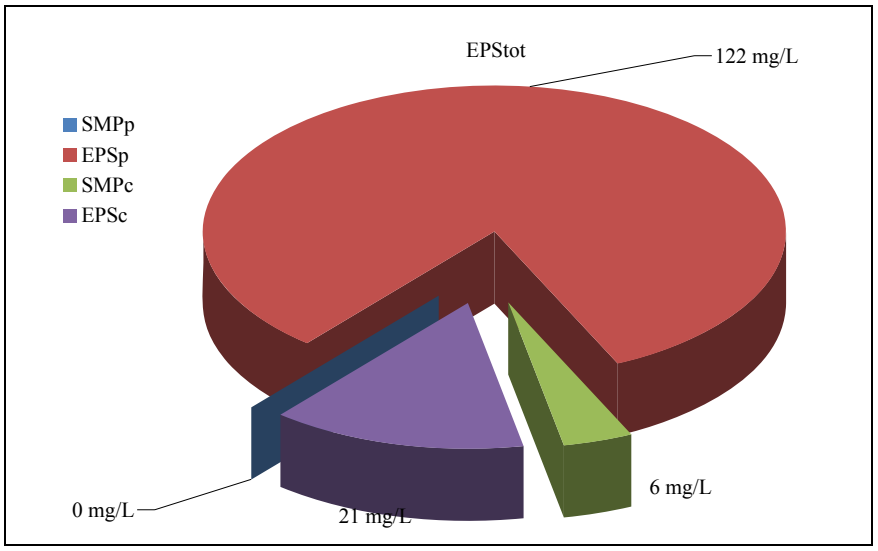


Figura 6.43 Frazionamento degli EPS_{tot} relativo ai dati medi misurati nella miscela aerata (sezione 3) nelle componenti carboidratiche e proteiche

6.10.5.2 Idrofobicità e viscosità

Idrofobicità

Le caratteristiche idrofobiche del fango sono la base dei fenomeni del foaming. In particolare, quando il valore di idrofobicità aumenta nel mixed liquor si ha la progressiva formazione di schiume formate da batteri a cui sono inglobate bolle d'aria formando dunque una miscela solido-aeriforme più leggera della miscela solido-liquido, che risale su diffondendosi sulla superficie del bacino.

L'idrofobicità è determinata da due parametri : il CSH*ml* e il CSH*f*. Il primo termine è relativo al mixed liquor mentre il secondo riguarda le schiume.

Il CSH (assorbanza del fango o del mixed liquor) ha una caratteristica previsionale sul potenziale rischio di foaming anche se il fenomeno non è evidente sulla superficie della vasca di aerazione. L'idrofobicità della biomassa è influenzata dalla concentrazione degli EPS; la crescita di quest'ultimi, in effetti, causa un'alta idrofobicità (Meng et al., 2006).

Durante la sperimentazione, l'idrofobicità del mixed liquor presenta un andamento crescente, nei primi giorni, raggiungendo il valore massimo del 97,6% l'86° giorno, poi si mantiene pressochè costante diminuendo solo nell'ultimo periodo, Figura 6.44.

Anche l'idrofobicità delle schiume si comporta alla stessa maniera, Figura 6.44, il valore massimo da essa raggiunto è il 97% nell'88° giorno mentre il minimo, toccato il 130° giorno, è del 71,3%. L'andamento dell'idrofobicità delle

schiume ha seguito quasi perfettamente quello dell'idrofobicità del mixed liquor e si è mantenuto quasi sempre a valori inferiori rispetto a quelli dell'idrofobicità del ML, ciò è presumibilmente dovuto all'errore di misura compiuto durante l'analisi.

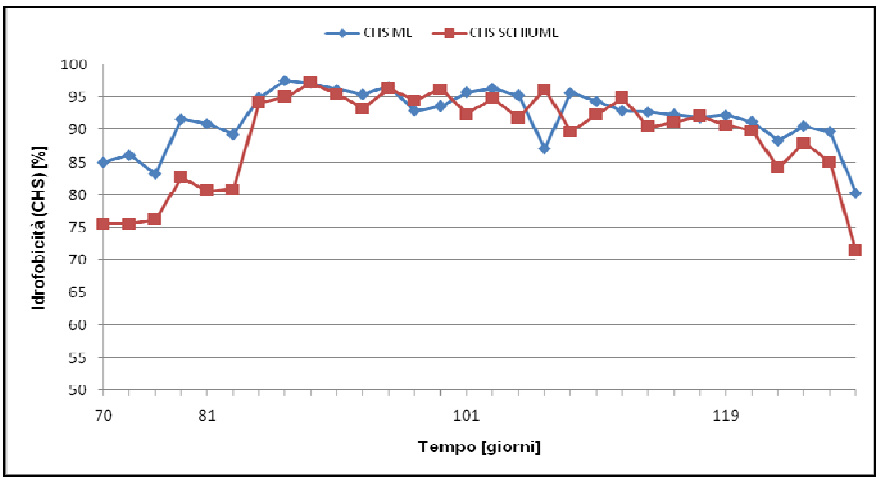


Figura 6.44 Andamento dell'idrofobicità nel mixed liquor e nelle schiume

Viscosità

La viscosità del fango attivo è un parametro legato agli sforzi di taglio di tipo tangenziale; la sua misura è stata effettuata attraverso uno strumento chiamato *Viscometer DVR-Brookfield digitale*, leggendo il suo valore dopo 5 minuti dall'avvio dello strumento stesso. Dall'analisi dei risultati mostrati in Figura 6.45 si evidenzia che la viscosità si è mantenuta alquanto stabile durante l'itero periodo di analisi variando da 2,83 [cP] a 4,07 [cP].

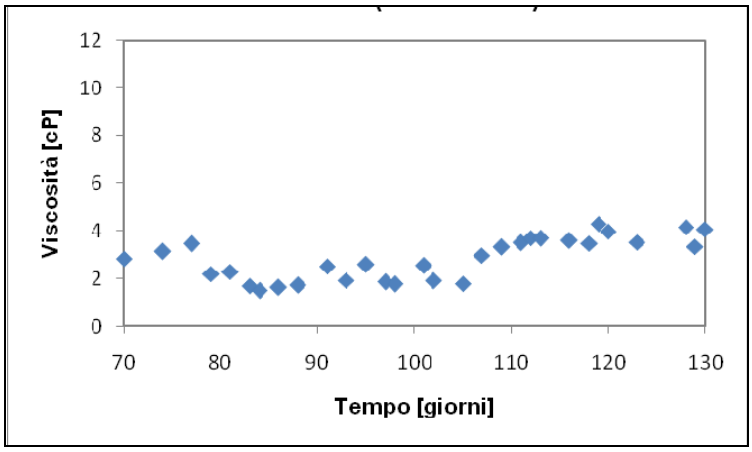


Figura 6.45 Andamento della viscosità

Oltre alla misura effettuata dopo 5 minuti, sono state eseguite anche delle letture di viscosità in vari momenti del periodo di osservazione e precisamente istantaneamente, dopo 10 e 15 minuti e dopo un'ora dall'avvio del viscosimetro. I risultati mostrati in Figura 6.46, dimostrano che: il valore istantaneo assunto dalla viscosità risulta essere sempre maggiore del valore assunto dopo i 5 minuti (ma ciò è dovuto al fatto che il viscosimetro si trova all'inizio del suo avvio e quindi la misura non è stabile) mentre risulta quasi sempre equivalente al valore assunto dopo i 10-15 minuti; la viscosità dopo 10 minuti è maggiore rispetto a quella misurata dopo 15 minuti e minore rispetto a quella trovata dopo 5 minuti; il valore misurato dopo 1 ora si mantiene sempre al di sopra di tutti gli altri valori. Questo dimostra che con l'andare del tempo la viscosità aumenta; questo comportamento è probabilmente spiegato dal fatto che il fango attivo misurato, sotto l'azione del viscosimetro e col passare del tempo, inizia a stratificarsi e cioè si vengono a formare dei filetti all'interno di esso che lo rendono più viscoso.

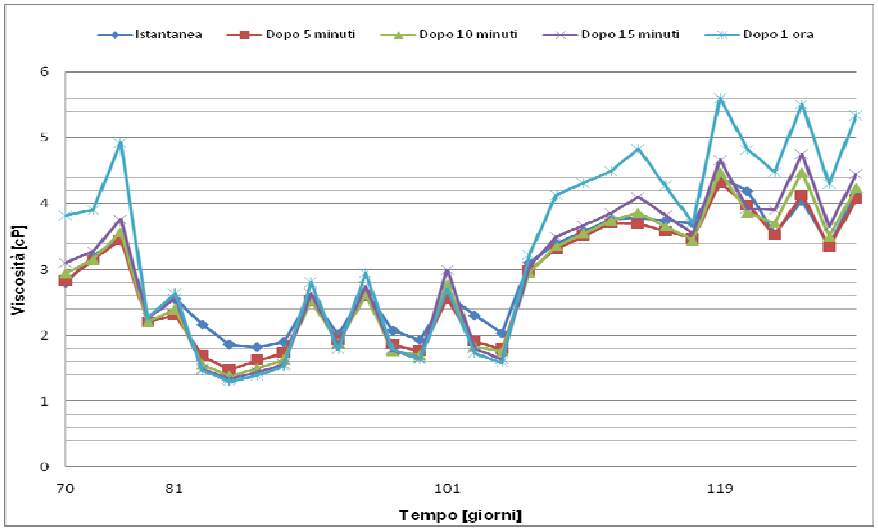


Figura 6.46 Andamento della viscosità in diversi istanti

6.10.5.3 Prove in batch

Di seguito vengono riportati i risultati relativi al frazionamento del COD del refluo influente ed allo studio della cinetica della biomassa autotrofa ed eterotrofa condotti per via respirometrica.

Frazionamento

La metodica utilizzata per tale frazionamento è riportata nel prf. 6.5.3. I risultati medi ottenuti dal frazionamento del COD nel refluo influente sono riportati in Tabella 6.9, dove S_S, X_S, S_I, X_I e X_H, in accordo alla nomenclatura di Henze et al.(1999), rappresentano rispettivamente la frazione solubile biodegradabile, particellata lentamente biodegradabile, solubile inerte, particellata inerte e la frazione di biomassa eterotrofa attiva.

Tabella 6.9 Valori medi risultanti dal frazionamento del COD nel influente per via respirometrica

S_S %	X_S %	$S_I + X_I$ %	X_H %
10.67	23.40	57.94	7.99

I valori medi riportati in Tabella 6.9, sono in accordo con i risultati ottenuti da altri autori (Henze et al., 1987; Kappeler and Gujer, 1992) ad eccezione delle frazioni inerti (solubile e particellata) le quali risultano leggermente superiori ai valori tipici riportati in letteratura. Tale risultato è da attribuire all'influenza della presenza di scarichi industriali e di percolato.

Biomassa eterotrofa

Le analisi respirometriche per la determinazione della attività della biomassa eterotrofa sono state condotte dal 70° al 165° giorno di gestione dell'impianto.
L'attività della biomassa eterotrofa nel corso della sperimentazione è aumentata notevolmente, come mostrano i repirogrammi riportati nelle Figure 6.47 e 6.48.

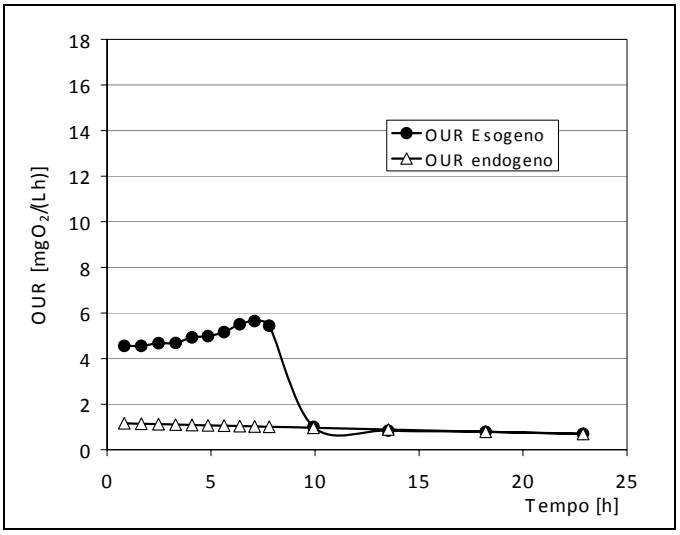


Figura 6.47 Profilo di OUR relativo alla fase iniziale della sperimentazione

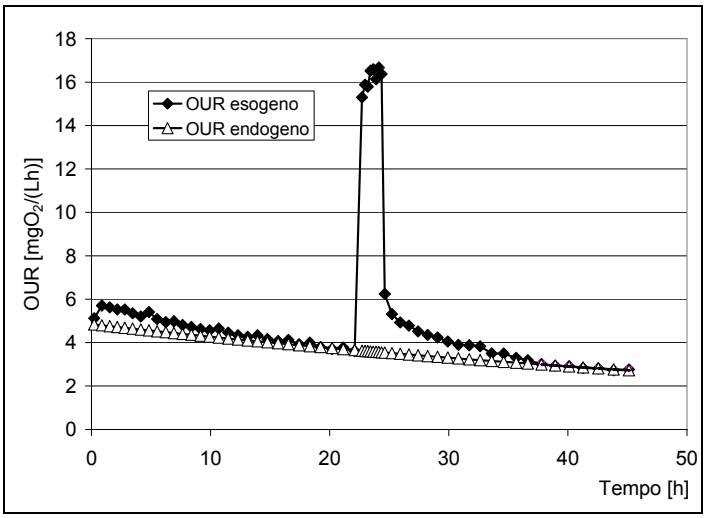


Figura 6.48 Profilo di OUR relativo alla fase finale della sperimentazione

Tali respirogrammi (Figura 6.47 e 6.48) sono rispettivamente relativi all'inizio (completa ritenzione) ed alla fine della sperimentazione (spurgo di biomassa).
Tale mutazione è da attribuirsi alle diverse condizioni operative relative alle due fasi della sperimentazione.

In Figura 6.49 viene riportati i valori di OUR (esogeno ed endogeno) e di SRT relativi al periodo in cui è stata condotta la campagna respirometrica. Dall'analisi dei risultati riportati in Figura 6.49 si evince un aumento del valore di OUR esogeno ed endogeno nella fase finale relativa al periodo di gestione con spurgo di biomassa.

Coefficiente di crescita cellulare della biomassa eterotrofa Y_H

I valori ottenuti di Y_H variano tra 0.57 mgCODcell mgCODox^{-1} (che corrisponde a 0.36 mgVSS mgCODox^{-1}) e 0.74 mgCODcell mgCODox^{-1} (che corrisponde a 0.46 mgVSS mgCODox^{-1}) e rientrano nel range di variazione indicato dall'International Water Association per impianti convenzionali (0.38-0.75 mgCODcell mgCODox^{-1}). Tali valori sono inoltre in accordo ai valori ottenuti in altre sperimentazioni condotte su impianti MBR (Munz et al., 2008; Lubello et al., 2009). Tuttavia si è notata una certa discrepanza tra i valori di Y_H calcolati per via respirometrica e quelli calcolati mediante il bilancio di massa dei solidi nel sistema(Y_{obs}). Quest'ultimo è risultato infatti essere, in media, pari a 0.07 mgVSS mgCODox^{-1}.

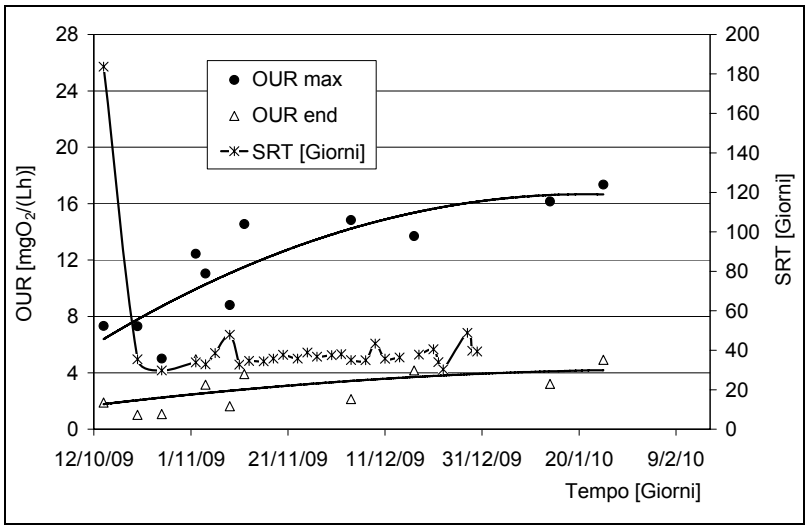


Figura 6.49 Valori di OUR esogeno, endogeno e di SRT nel corso della campagna respiometrica

Tale discrepanza è essenzialmente legata al fatto che nel bilancio di massa, a differenza dei test in batch, si tiene conto del decadimento batterico, del quale negli impianti MBR non si può prescindere. La breve durata dei test batch non consente di tenere in considerazione tale decadimento. Altra possibile spiegazione di tale discrepanza può essere legata alla diversa attività della biomassa in presenza di refluo reale e di substrato sintetico (nel caso specifico di acetato di sodio). A supporto di tale ipotesi, nel corso della sperimentazione , sono state effettuate delle prove respirometriche per la determinazione di Y_H in parallelo, utilizzando sia acetato di sodio che refluo reale. I risultati hanno confermato, seppure parzialmente, l'ipotesi della diversa attività ottenendo dei valori di Y_H con utilizzo di acetato e di refluo rispettivamente pari a 0.37 e 0.15 mgVSS mgCODox^{-1}.

Velocità di crescita massima $\mu_{H,max}$ e coefficiente di semisaturazione K_S

I valori ottenuti di $\mu_{H,max}$, Figura 6.50, riflettono l'andamento di OUR esogeno riportato nelle Figure 6.47 e 6.48 raggiungendo, alla fine della sperimentazione, valori che rientrano nei range di valori tipici relativi ad impianti CAS (Metcalf and Eddy, 2003).

Per quanto riguarda i valori ottenuti per il coefficiente di semisaturazione K_S si registra sempre una discrepanza con i valori ottenuti in altri studi (Lubello et al., 2009). I valori ottenuti in questa sperimentazione risultano inferiori ai valori riportati in letteratura. Tale discrepanza è da addebitare all'utilizzo, in questa sperimentazione, di acetato di sodio come substrato rapidamente biodegradabile.

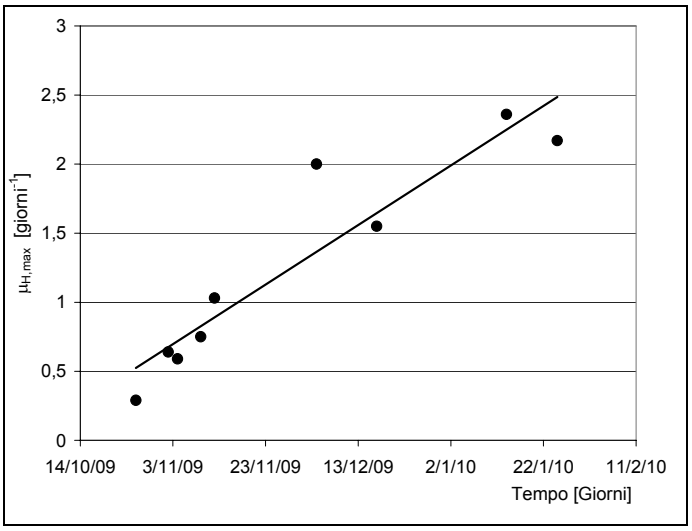


Figura 6.50 Velocità massima di crescita degli eterotrofi, $\mu_{H,max}$, nel corso della sperimentazione

Velocità di decadimento b_H

I valori di $b_{H,}$ ottenuti in questa sperimentazione , vanno da 0.56 d^{-1} (durante la fase a completa ritenzione) a 0.30 d^{-1} (durante la fase con spurgo). Tali valori confermano ancora una volta l'incremento dell'attività della biomassa durante la fase con spurgo

Biomassa autotrofa

In Tabella 6.10 sono riportati i valori medi dei parametri cinetici relativi alla biomassa autotrofa, ottenuti in questo studio, nella stessa tabella vengono riportati i valori dei parametri ottenuti in altre sperimentazioni.

Tabella 6.10 Velocità massima di crescita degli eterotrofi, $\mu_{H,max}$, nel corso della sperimentazione

Parametro	U.M.	Valore
Y_A	gVSS gNH_4-N^{-1}	0.18
$\mu_{A.max}$	d^{-1}	0.27
K_{NH}	$mgNH_4$-N/L	0.57
$\nu_{A,max}$	d^{-1}	1.5
b_A	d^{-1}	0.074
Max. velocità di Nitrif.	$mgNH_4$-N/(Lh)	2.30

Relativamente al coefficiente Y_A si evince che il valore medio ottenuto, 0.18 mgCODcell $mgNH_4$-Nox-^{1} risulta concorde ad altri valori ottenuti in letteratura. Per quanto attiene al valore della velocità di crescita massima degli organismi autotrofi, $\mu_{A,max}$ si registra un valore medio di 0.27 d^{-1}, tale valore suggerisce un

buono sviluppo della biomassa autotrofa confermando le ottime efficienze di ossidazione dell'azoto ammoniacale nel sistema.
Il valore medio del coefficiente di semisaturazione K_{NH} pari a 0.57 $mgNH_4$-N/l risulta minore rispetto ai valori ottenuti per impianti convenzionali.
Il valore medio della velocità di decadimento degli organismi autotrofi, b_A, rientra anch'esso all'interno dei range riportati in letteratura per impianti convenzionali confermando l'ottimo sviluppo della biomassa autotrofa.

Parte III

Approccio modellistico

Capitolo 7

Un modello integrato per la simulazione dei processi BNR in impianti MBR

Il modello matematico per la simulazione dei processi di rimozione del substrato carbonioso e dei nutrienti in impianti del tipo UCT-MBR, sviluppato nel presente lavoro di tesi, è di tipo integrato (cfr. in accordo alla classificazione presentata nel Capitolo 3).
Tale modello prevede infatti la presenza di due sotto-modelli, uno fisico ed uno biologico, attraverso i quali la modellazione dei processi di sporcamento (fouling) e di degradazione biologica dei substrati viene implementata in modo congiunto. Inoltre, il sotto-modello biologico è di tipo ibrido in quanto prevede la modellazione dei processi di formazione e di degradazione degli SMP.

7.1 Struttura del modello

Il modello, ASM2d-SMP- P (Activated Sludge Model- Soluble Microbial Product- Physical), è composto da due sotto-modelli uno biologico ed uno fisico (Figura 7.1). La struttura generale del modello, definito Il primo sotto-modello, di tipo biologico, trae spunto dal modello ibrido ASM2d-SMP (Jiang et al., 2008) e tiene conto di tutti i processi e di tutte le componenti coinvolte nelle reazioni biologiche relative alla rimozione degli inquinanti; il secondo, di tipo fisico, tiene conto dell'effetto filtrante della membrana ed è in grado di simulare la formazione dello strato di cake depositato sulla membrana ed il suo contributo nella rimozione della sostanza organica.

La variabile chiave attraverso la quale i due modelli interagiscono è rappresentata dalla concentrazione dei solidi sospesi presenti all'interno della miscela liquida (MLSS); in particolare, attraverso il modello biologico viene simulata tale concentrazione (come si vedrà più avanti essa è una combinazione

lineare delle componenti particellate del modello), mentre, mediante il modello fisico viene simulato il deposito degli stessi sulla superficie della membrana con la conseguente formazione di uno strato di cake. Tale strato, una volta formatosi, può essere assimilato ad una membrana aggiuntiva (o secondaria), che contribuisce all'ulteriore rimozione della sostanza organica.

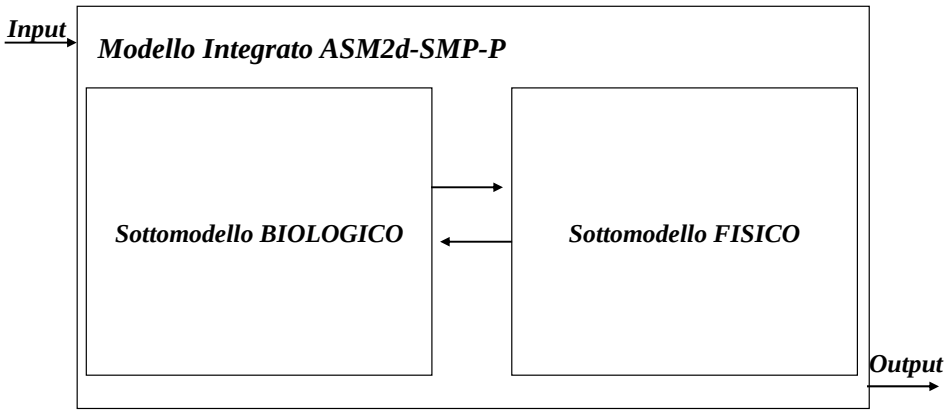


Figura 7.1 Schematizzazione generale del modello

La natura del cake è di tipo dinamica, le sue caratteristiche variano infatti al variare del tempo e della fase di filtrazione. In particolare, durante la fase di suzione le particelle solide aderiscono sulla superficie della membrana, determinando l'aumento dello spessore del cake, mentre durante la fase di controlavaggio una parte di essi si distaccano, con conseguente riduzione dello spessore del cake.

Il contributo offerto dalla membrana secondaria sulla rimozione della sostanza organica è stato modellato sulla base della teoria del deep-bed (Kuberkar e Davis, 2000). In base a questa teoria lo strato di cake che si forma si comporta come un "letto filtrante" e determina un profilo di concentrazione dei composti organici solubili lungo lo strato stesso. Questo approccio evidenzia che la concentrazione dei composti organici solubili del permeato dipende oltre che dall'azione filtrante della membrana anche dallo spessore del cake.

7.2 Il sottomodello biologico

Nei capitoli precedenti è stata ampiamente discussa l'influenza che la biologia del sistema ha sul meccanismo di sporcamento della membrana.

Ricordiamo che lo sporcamento può essere influenzato dalla concentrazione di ossigeno disciolto in vasca (O_2), dall'SRT, dall'HRT, dal rapporto tra substrato disponibile e concentrazione di biomassa (F/M), dalla concentrazione di MLSS

etc. La variazione di tali parametri operativi influenza in modo indiretto i processi di formazione e degradazione di SMP, EPS e la dimensione dei fiocchi ai quali è attribuito un forte potere sporcante.
Nella messa a punto del modello biologico si è pertanto scelto di utilizzare un modello che tenesse conto dei processi di formazione e di degradazione degli SMP. In particolare, il modello biologico è stato costruito sulla base del modello ASM2d-SMP (Jiang et al., 2008), opportunamente corretto nella matrice stechiometrica, il quale è in grado di descrivere la cinetica degli SMP. Il modello di Jiang et al. (2008) introduce, rispetto al modello ASM2d di Henze et al (2000), due nuovi componenti (S_{UAP} e S_{BAP}), la cui somma costituisce gli SMP e sei nuovi processi rappresentati dall'idrolisi anaerobica, anossica e aerobica di entrambe.

7.2.1 Componenti del sottomodello biologico

Le componenti del modello, sintetizzate in Tabella 7.1 vengono suddivise, come suggerito nei modelli ASM, in solubili e particellate; in accordo alla notazione classica usata nei modelli ASM le componenti particellate vengono indicate con la lettera "X" mentre quelle solubili con la lettera "S". Va sottolineato il fatto che, per quanto riguarda gli SMP, il modello prevede la modellazione delle due frazioni degli SMP (UAP e BAP) separatamente mediante l'introduzione di due nuove variabili S_{BAP} e S_{UAP}. Le Tabelle 7.2 -7.3 riportano rispettivamente i parametri stechiometrici e cinetici del modello, con indicazione della relativo simbolo, unità di misura e valore a temperatura pari a a 20°C (valori di default).

Di seguito viene fatta una breve descrizione di ogni singolo componente.

Componenti solubili

S_{O2} *[$M_{O2}L^{-3}$]:ossigeno disciolto.* L'ossigeno disciolto può essere soggetto al passaggio in fase gassosa.
S_F *[$M_{COD}L^{-3}$]: substrato organico fermentabile rapidamente biodegradabile.* Questa è la frazione di COD solubile direttamente disponibile per la biodegradazione eseguita dagli organismi eterotrofi.
S_A *[$M_{COD}L^{-3}$]: prodotto di fermentazione, considerato come acetato*. Per tutti i calcoli stechiometrici, si assume che S_A è uguale all'acetato anche se nella realtà si ha una vasta gamma di altri prodotti di fermentazione.
S_I *[$M_{COD}L^{-3}$]: materiale organico inerte solubile*. La caratteristica principale di questo componente è che non può essere degradato all'interno dell'impianto. Esso è in parte già presente nel refluo grezzo ed in parte viene prodotto durante l'idrolisi del substrato particolato, X_S.

S_{NH4} [$M_N L^{-3}$]: azoto ammoniacale solubile. Per il bilancio delle cariche elettriche si assume che tale componente si trova esclusivamente sotto forma di $NH4^+$, mentre in realtà è costituito da NH_3+NH_4^+-N.
S_{NO3} [$M_N L^{-3}$]: nitrati più nitriti. Si assume che S_{NO3} include anche i nitriti in quanto questi ultimi non vengono considerati come un componenti del modello.

Tabella 7.1 Componenti del sottomodello biologico del modello integrato ASM2d-SMP-P

		Definizione	Simbolo	Unità di misura
Componenti del modello	Solubili	Materiale organico fermentabile	S_F	g COD.m^{-3}
		Prodotto della fermentazione (si considera equivalente all'acetato)	S_A	g COD.m^{-3}
		Componente organica solubile non biodegradabile	S_I	g COD.m^{-3}
		Ossigeno disciolto	S_{O2}	g COD.m^{-3}
		Ione ammonio ed azoto ammoniacale (NH_4 + NH_3)	S_{NH4}	g N.m^{-3}
		Nitrati e nitriti (NO_3 + NO_2)	S_{NO3}	g N.m^{-3}
		Azoto gassoso disciolto	S_{N2}	g N.m^{-3}
		Fosforo solubile inorganico (PO_4)	S_{PO4}	g P.m^{-3}
		Alcalinità (HCO_3^-)	S_{ALK}	mol HCO_3^-.m^{-3}
		Prodotti solubili associati alla biomassa	S_{BAP}	g COD.m^{-3}
		Prodotti solubili associati all'utilizzazione di biomassa	S_{UAP}	g COD.m^{-3}
	Particellate	Substrato organico lentamente biodegradabile	X_S	g COD.m^{-3}
		Materiale organico particolato inerte	X_I	g COD.m^{-3}
		Organismi eterotrofi	X_H	g COD.m^{-3}
		Organismi autotrofi nitrificanti	X_{AUT}	g COD.m^{-3}
		Organismi fosforo accumulanti (PAO)	X_{PAO}	g COD.m^{-3}
		Prodotti organici di accumulo dei PAO	X_{PHA}	g COD.m^{-3}
		Polifosfati accumulati nei PAO	X_{PP}	g P.m^{-3}
		Solidi sospesi totali	X_{TSS}	g TSS.m^{-3}

S_{PO4} [M_PL^{-3}]: fosforo solubile inorganico, principalmente ortofosfato. Nel bilancio delle cariche elettriche si assume che S_{PO4} è costituito, indipendentemente dal pH, per il 50% da $H_2PO_4^-$ e per la restante parte da HPO_4^{2-}.
S_{N2} [M_NL^{-3}]: azoto molecolare. Si considera come l'unico prodotto della denitrificazione.
S_{ALK} [$moleHCO_3^-L^{-3}$]: alcalinità del refluo. L'alcalinità viene usata come misura della conservazione delle cariche elettriche nel reattore biologico. Essa consente di individuare preventivamente l'eventuale raggiungimento di valori bassi di pH che potrebbero inibire alcuni processi biologici. In tutti i calcoli stechiometrici si pone pari esclusivamente al bicarbonato, $HCO3^-$.
S_{BAP} [$M_{COD}L^{-3}$]: prodotti associati al decadimento della biomassa. Tale componente rappresenta la componente degli SMP prodotta durante il decadimento della biomassa
S_{UAP} [$M_{COD}L^{-3}$]: prodotti associati alla crescita di nuova biomassa. Tale componente rappresenta la componente degli SMP prodotta durante la crescita di nuova biomassa

Componenti particellate

X_I [$M_{COD}L^{-3}$]: materiale organico particolato inerte. Questo materiale non viene degradato all'interno del sistema di interesse ma piuttosto floccula e viene eliminato con il fango attivo. E'in parte naturalmente presente nel refluo grezzo ed in parte viene prodotto durante il metabolismo batterico.
X_s [$M_{COD}L^{-3}$]: substrato lentamente biodegradabile. I substrati lentamente biodegradabili sono substrati organici ad elevato peso molecolare, colloidali e particolati che devono subire il processo di idrolisi prima di essere degradati.
X_H [$M_{COD}L^{-3}$]: organismi eterotrofi. Questi organismi possono crescere in condizioni aerobiche ed anossiche (denitrificazione) ed essere attivi in condizioni anaerobiche (fermentazione). Sono responsabili dell'idrolisi del substrato particolato X_S e possono usare come substrato sia S_A che S_F a seconda però delle condizioni ambientali.
X_{PAO} [$M_{COD}L^{-3}$]: organismi fosforo accumulanti (PAO). Organismi in grado di accumulare i polifosfati. La concentrazione X_{PAO} non include i prodotti di immagazzinamento cellulare (interni) X_P e X_{PHA} ma solo la reale biomassa.
X_{PP} [M_PL^{-3}]: polifosfati. Prodotti inorganici di immagazzinamento cellulare dei PAO. Fanno parte del fosforo particolato e possono essere analiticamente calcolati come frazione del fosforo totale.
X_{PHA} [$M_{COD}L^{-3}$]: questo è un prodotto di immagazzinamento cellulare degli organismi PAO. Comprende i polidrossialcanoti (PHA), il glicogeno ecc.
X_{AUT} [$M_{COD}L^{-3}$]: organismi autotrofi nitrificanti. Organismi autotrofi i responsabili del processo di nitrificazione, sono aerobi obbligati.

X_{TSS} *[$M_{TSS}L^{-3}$]: solidi sospesi totali.* La determinazione di tale componente è importante perché la rimozione biologica del fosforo introduce le frazioni minerali nel fango.
Per quanto riguarda le componenti che esprimono la concentrazione del COD totale (COD_{TOT}), del COD solubile (COD_{SOL}), dell'azoto totale (TN) , del fosforo totale (TP) dell'MLSS sono state utilizzate le seguenti relazioni:

$$COD_{TOT} = S_F + S_A + S_I + S_{UAP} + S_{BAP} + X_I + X_S + X_H + X_{AUT} + X_{PAO} + X_{PHA} \tag{7.1}$$

$$COD_{SOL} = S_F + S_A + S_I + S_{UAP} + S_{BAP} \tag{7.2}$$

$$TP = S_{PO4} + i_{PSF} \cdot S_F + i_{PSI} S_I + i_{PXS} \cdot X_S \tag{7.3}$$

$$TN = S_{NO3} + S_{NH4} + i_{NSF} \cdot S_F + i_{NSI} S_I + i_{NXS} \cdot X_S \tag{7.4}$$

$$MLSS = i_{TSS,XI} \cdot X_I + i_{TSS,XS} \cdot X_S + i_{TSS,BM} \cdot \left(X_H + X_{AUT} + X_{PAO}\right) + i_{TSS,XPP} \cdot X_{PP} + i_{TSS,XPHA} X_{PHA} \tag{7.5}$$

7.2.2 Le ipotesi del sottomodello biologico

Il modello viene costruito tenendo conto delle ipotesi concettuali e dei processi presi in considerazione nel modello ASM2d-SMP proposto da Jiang et al. (2008). Si prevede in particolare:

- La suddivisione del substrato organico in varie componenti sulla base delle diverse velocità di biodegradazione;
- l'utilizzo della cinetica tipo Monod per descrivere le reazioni biologiche di crescita del substrato;
- la descrizione del decadimento batterico mediante l'approccio *death-regeneration*;
- l'utilizzo di unità di misura omogenee, in particolare unità di COD, per esprimere le concentrazioni dei substrati e delle biomasse;
- la crescita dei PAO in condizioni aerobiche ed anossiche (come suggerito nell'ASM2d);
- la completa ritenzione delle componenti particellate del COD all'interno del sistema ad opera della membrana; tali componenti vengono allontanate dal sistema attraverso l'estrazione del fango di supero;

Tabella 7.2 Parametri stechiometrici del sottomodello biologico del modello integrato ASM2d-SMP-P

	Definizione	Simbolo	U.M	Valore a 20°C
Parametri stechiometrici	Frazione di COD generata per idrolisi	f_{SI}	g S_I.g X_S^{-1}	0
	Coefficiente di crescita per gli organismi eterotrofi	Y_H	g X_H.g X_S^{-1}	0.625
	Frazione di X_I prodotta per via del decadiemnto della biomassa	f_{XI}	g X_I.g X_H^{-1}	0.1
	Coefficiente di crescita di X_{PAO} per X_{PHA} accumulato	Y_{PAO}	g X_{PAO}.g X_{PHA}^{-1}	0.625
	Coefficiente di accumulo di X_{PP} per X_{PHA} utilizzato	Y_{PHA}	g X_{PP}.g X_{PHA}^{-1}	0.2
	Coefficiente di richiesta di X_{PP} per X_{PHA} accumulato	Y_{PO4}	g X_{PP}.g X_{PHA}^{-1} or g X_{PO4}.g S_A^{-1}	0.4
	Coefficiente di crescita degli organismi autotrofi	Y_A	g X_{AUT}.g S_{NO3}^{-1}	0.24
	Frazione di S_{BAP} generata per decadiemnto della biomassa	f_{BAP}	-	0.0215
	Frazione di S_{UAP} generata durante la crescita di biomassa	f_{UAP}	-	0.0963
	Fattore di conversione di NO_3 in N_2	$i_{NOx,N2}$	g COD.g N^{-1}	2.857
	Fattore di conversione di NO_3 in COD	i_{COD_NOx}	g COD.g N^{-1}	-4.571
	Fattore di conversione di N_2 in COD	i_{COD_N2}	g COD.g N^{-1}	-1.714
	Fattore di conversione di S_A (CH_3COO^-)in carica	i_{Charge_Ac}	Charge.g COD^{-1}	-0.016
	Fattore di conversione dell'NH_4 in carica	i_{Charge_NHx}	Charge.g N^{-1}	0.071
	Fattore di conversione dell' NO_3 in carica	i_{Charge_NOx}	Charge.g N^{-1}	-0.071
	Fattore di conversione del PO_4 in carica	i_{Charge_PO4}	Charge.g P^{-1}	-0.048
	Fattore di conversionedir X_{PP} $(K_{0.33}Mg_{0.33}PO_3)_n$ in carica	i_{Charge_XPP}	Charge.g P^{-1}	-0.032
	Contenuto di N in S_F	$i_{N,SF}$	g N.g S_F^{-1}	0.03
	Contenuto di N in S_I	$i_{N,SI}$	g N.g S_I^{-1}	0.01
	Contenuto di N in X_I	$i_{N,XI}$	g N.g X_I^{-1}	0.02
	Contenuto di N in X_S	$i_{N,XS}$	g N.g X_S^{-1}	0.04
	Contenuto di N nella biomassa (X_H, X_{PAO}, X_A)	$i_{N,BM}$	g N.g X_{BM}^{-1}	0.07
	Contenuto di P in S_F	$i_{P,SF}$	g P.g S_F^{-1}	0.01
	Contenuto di P in S_I	$i_{P,SI}$	g P.g S_I^{-1}	0
	Contenuto di P in X_I	$i_{P,XI}$	g P.g X_I^{-1}	0.01
	Contenuto di P in X_S	$i_{P,XS}$	g P.g X_I^{-1}	0.01
	Contenuto di N nella biomassa (X_H, X_{PAO}, X_A)	$i_{P,BM}$	g P.g X_{BM}^{-1}	0.02
	Fattore di conversione di X_I in TSS	$i_{TSS,XI}$	g TSS.g X_I^{-1}	0.75
	Fattore di conversione di X_S in TSS	$i_{TSS,XS}$	g TSS.g X_S^{-1}	0.75
	Fattore di conversione di X_{PHA} in TSS	$i_{TSS,XPHA}$	g TSS.g X_{PHA}^{-1}	0.6
	Fattore di conversione della biomassa in TSS	$i_{TSS,BM}$	g TSS.g X_{BM}^{-1}	0.9
	Fattore di conversione di X_{PP} in TSS	$i_{TSS,XPP}$	g TSS.g X_{PP}^{-1}	3.23

Tabella 7.3 Definizione, simbolo, unità di misura e valore di default dei parametri cinetici del sottomodello biologico del modello integrato ASM2d-SMP-P

	Definizione	Simbolo	Unità di misura	Valore a 20°C
Parametri cinetici	Massima velocità specifica di idrolisi	K_h	g X_S.g X_H^{-1}.d^{-1}	3
	Parametro di semisaturazione per X_S/X_H	K_X	g X_S.g X_H^{-1}	0.1
	Fattore correttivo per l'idrolisi in condizioni anossiche	$\eta_{NO3,HYD}$	-	0.6
	Fattore correttivo per l'idrolisi in condizioni anaerobiche	η_{fe}	-	0.4
	Parametro di semisaturazione/inibizione per S_{O2}	$K_{O2,HYD}$	g S_{O2}.m^{-3}	0.2
	Parametro di semisaturazione/inibizione per S_{NO3}	$K_{NO3,HYD}$	g N.m^{-3}	0.5
	Massima velocità di crescita per X_H	μ_H	d^{-1}	6
	Fattore di riduzione per la crescita anossica di X_H	$\eta_{NO3,H}$	-	0.8
	Costante di velocità per la fermentazione/Massima velocità di crescita specifica per la fermentazione	q_{fe}	g S_F.g X_H^{-1}.d^{-1}	3
	Parametro di semisaturazione per S_F	K_F	g S_F.m^{-3}	4
	Parametro di semisaturazione per S_A	$K_{A,H}$	g S_A.m^{-3}	4
	Velocità di decadimento di X_H	b_H	d^{-1}	0.4
	Parametro di semisaturazione per la fermentazione di S_F	K_{fe}	g S_F.m^{-3}	4
	Parametro di semisaturazione per S_{O2}	$K_{O2,H}$	g S_{O2}.m^{-3}	0.2
	Parametro di semisaturazione per S_{NO3}	$K_{NO3,H}$	g S_{NO3}.m^{-3}	0.5
	Parametro di semisaturazione per S_{NH4}	$K_{NH4,H}$	g S_{NH4}.m^{-3}	0.05
	Parametro di semisaturazione per S_{PO4}	$K_{P,H}$	g S_{PO4}.m^{-3}	0.01
	Parametro di semisaturazione per S_{Alk}	$K_{ALK,H}$	mol HCO_3^-.m^{-3}	0.1
	Costante di velocità per l'acquisizione di S_A (accumulo di X_{PHA})	q_{PHA}	g X_{PHA}.g X_{PAO}^{-1}.d^{-1}	3
	Costante di velocità per l'accumulo di X_{PP}	q_{PP}	g X_{PP}.g X_{PAO}^{-1}.d^{-1}	1.5
	Massimo rapporto X_{PP}/X_{PAO}	K_{PP}	g X_{PP}.g X_{PAO}^{-1}	0.01
	Parametro di semisaturazione per X_{PP}/X_{PAO}	K_{MAX}	g X_{PP}.g X_{PAO}^{-1}	0.34
	Parametro di inibizione per X_{PP}/X_{PAO}	K_{iPP}	g X_{PP}.g X_{PAO}^{-1}	0.02
	Massima velocità di crescita di X_{PAO}	μ_{PAO}	d^{-1}	1
	Reduction factor for anoxic growth of X_{PAO}	$\eta_{NO3,PAO}$	-	0.6
	Costante di saturazione per X_{PHA}/X_{PAO}	K_{PHA}	g X_{PHA}.g X_{PAO}^{-1}	0.01
	Velocità di respirazione endogena di X_{PAO}	b_{PAO}	d^{-1}	0.2
	Costante di velocità per la lisi di X_{PP}	b_{PP}	d^{-1}	0.2
	Costante di velocità per la respirazione di X_{PHA}	b_{PHA}	d^{-1}	0.2
	Segue			

	Parametro di semisaturazione per S_A	$K_{A,PAO}$	g S_A.m^{-3}	4
	Parametro di semisaturazione per S_{O2}	$K_{O2,PAO}$	g S_{O2}.m^{-3}	0.2
	Parametro di semisaturazione per S_{NO3}	$K_{NO3,PAO}$	g S_{NO3}.m^{-3}	0.5
	Coefficiente di semisaturazione per S_{NH4}	$K_{NH4,PAO}$	g S_{NH4}.m^{-3}	0.05
	Parametro di semisaturazione per l'acquisizione di S_{PO4} (accumulo di X_{PP})	K_{PS}	g S_{PO4}.m^{-3}	0.2
	Parametro di semisaturazione per S_{PO4} come nutriente (crescita di X_{PAO})	$K_{P,PAO}$	g S_{PO4}.m^{-3}	0.01
	Parametro di semisaturazione per S_{Alk}	$K_{ALK,PAO}$	mol HCO_3^-.m^{-3}	0.1
	Velocità massima di crescita di X_{AUT}	μ_{AUT}	d^{-1}	1
	Velocità di decadimento di X_{AUT}	b_{AUT}	d^{-1}	0.15
	Parametro di semisaturazione per S_{O2}	$K_{O2,AUT}$	g S_{O2}.m^{-3}	0.5
	Parametro di semisaturazione per S_{NH4}	$K_{NH4,AUT}$	g S_{NHx}.m^{-3}	1
	Parametro di semisaturazione per S_{PO4}	$K_{P,AUT}$	g S_{PO4}.m^{-3}	0.01
	Parametro di semisaturazione per S_{Alk}	$K_{ALK,AUT}$	mol HCO_3^-.m^{-3}	0.5
	Massima velocità specifica di crescita per S_{UAP}	$K_{h,UAP}$	d^{-1}	0.0102
	Massima velocità specifica di crescita per S_{BAP}	$K_{h,BAP}$	d^{-1}	7.41*10^$^{-7}$

- la parziale ritenzione delle componenti solubili del COD all'interno del reattore ad opera della membrana;
- gli SMP hanno una dimensione < 0.45 μm e possono essere in parte trattenuti dalla membrana;
- all'interno del sistema si ha la produzione sia di BAP che di UAP ed il loro rapporto reciproco è determinato dalle caratteristiche del refluo influente e dalle condizioni operative;
- BAP e UAP sono entrambi biodegradabili ed hanno lo stesso coefficiente Y_H ma una minore velocità di degradazione rispetto al substrato influente;
- le frazioni di azoto e fosforo presenti nel BAP e nell'UAP sono trascurabili.

7.2.3 I processi considerati

I processi presi in considerazione, le cui espressioni cinetiche sono indicate nella matrice di sintesi del modello riportata in Allegato A , vengono di seguito elencati:

Processi di idrolisi

I substrati organici ad elevato peso molecolare, colloidali o particellati non possono essere utilizzati direttamente dai microrganismi per la crescita e sono resi disponibili per tale utilizzo grazie ad una serie di reazioni enzimatiche che prendono il nome di *idrolisi*, attraverso le quali la sostanza organica lentamente

biodegradabile (ad elevato peso molecolare) viene convertita in substrato organico rapidamente biodegradabile.

- Idrolisi della sostanza organica lentamente biodegradabile, X_S, avviene in condizioni anaerobiche, anossiche e aerobiche. In condizioni anaerobiche ed anossiche si considera un fattore di riduzione rispettivamente pari a η_{FE} e $\eta_{NO3,HYD.}$
- *Idrolisi di S_{BAP}*: questo processo, comporta la trasformazione, in condizioni aerobiche, anossiche ed anaerobiche dell'S_{BAP} con formazione di X_I e X_S, anche in questo in condizioni anaerobiche ed anossiche si considera un fattore di riduzione rispettivamente pari a η_{FE} e $\eta_{NO3,HYD}$ e le funzioni di switch relative alle variabile che intervengono in tali condizioni. Il BAP prodotto viene considerato, in accordo a quanto indicato da Boero et al. (1991, 1996), proporzionale al decadimento della biomassa. Un coefficiente stechiometrico di proporzionalità f_{BAP} viene, pertanto, opportunamente introdotto nel concetto di decadimento della biomassa (death-regeneration) dell'ASM2d. Rappresentando tali processi tre dei nuovi sei processi previsti dal modello, rispetto al modello ASM2d, di seguito vengono riportate nel dettaglio le equazioni cinetiche di ognuno di essi:

$$\rho_{idro_aer_S_{BAP}} = K_{H,BAP} \frac{S_{O2}}{K_{H,BAP} + S_{O2}} S_{BAP} X_H$$

$$\rho_{idro_anox_S_{BAP}} = K_{H,BAP} \eta_{NO3,HYD} \frac{S_{O2}}{K_{H,BAP} + S_{O2}} \frac{S_{NO3}}{K_{NO3,HYD} + S_{NO3}} S_{BAP} X_H$$

$$\rho_{idro_anaer_S_{BAP}} = K_{H,BAP} \eta_{FE} \frac{K_{O2,HYD}}{K_{H,BAP} + S_{O2}} \frac{K_{NO3,HYD}}{K_{NO3,HYD} + S_{NO3}} S_{BAP} X_H$$

- *Idrolisi di S_{UAP}*: questo processo comporta la trasformazione, in condizioni aerobiche, anossiche ed anaerobiche di dell'S_{UAP} con formazione di X_I e X_S, anche in questo in condizioni anaerobiche ed anossiche si considera un fattore di riduzione rispettivamente pari a η_{FE} e $\eta_{NO3,HYD.}$ Analogamente al caso di S_{BAP} viene introdotto un coefficiente stechiometrico di proporzionalità f_{UAP}; si riportano di seguito le cinetiche di processo:

$$\rho_{idro_aer_S_{UAP}} = K_{H,UAP} \frac{S_{O2}}{K_{H,UAP} + S_{O2}} S_{UAP} X_H$$

$$\rho_{idro_anox_S_{UAP}} = K_{H,UAP}\eta_{NO3,HYD}\frac{S_{O2}}{K_{H,UAP}+S_{O2}}\frac{S_{NO3}}{K_{NO3,HYD}+S_{NO3}}S_{UAP}X_H$$

$$\rho_{idro_anaer_S_{UAP}} = K_{H,UAP}\eta_{FE}\frac{K_{O2,HYD}}{K_{H,UAP}+S_{O2}}\frac{K_{NO3,HYD}}{K_{NO3,HYD}+S_{NO3}}S_{UAP}X_H$$

Processi degli organismi PAO

I processi che coinvolgono gli organismi fosforo accumulanti presi in considerazione nel modello:

- *crescita aerobica ed anossica dei PAO*: la crescita dei PAO può avvenire in condizioni aerobiche ed anossiche a spese del X_{PHA} immagazzinato, utilizzando rispettivamente come accettore di elettroni per il metabolismo l'ossigeno disciolto o quello combinato (es. $N\text{-}NO_3$);
- *accumulo di X_{PHA}:* gli organismi fosforo accumulanti sono in grado di rilasciare, nel mezzo liquido, fosfati, S_{PO4}, a partire dai polifosfati, X_{PP}; e utilizzano l'energia proveniente dall'idrolisi di X_{PP} per accumulare all'interno della cellula i prodotti della fermentazione, S_A, sotto forma di materiale organico cellulare, X_{PHA};
- *accumulo aerobico ed anossico di X_{PP}*: Per l'accumulo di ortofosfati, S_{PO4}, sotto forma di polifosfati cellulari, X_{PP}, i PAO necessitano di un certo apporto di energia che proviene dalla respirazione di X_{PHA}. L'accumulo di X_{PP} cessa quando il contenuto di fosforo dei PAO diventa molto alto. Tale osservazione è rappresentata dal termine di inibizione dell'accumulo di X_{PP} che diventa attivo quando il rapporto X_{PP}/X_{PAO} si avvicina al massimo valore ammissibile, tale processo avviene sia in condizioni aerobiche che anossiche; nell'espressione cinetica per le condizioni anossiche si prevede la presenza del fattore di $\eta_{NO3,PAO}$;
- *lisi degli organismi fosforo accumulanti (X_{PAO}) e dei loro prodotti di accumulo (X_{PP} e X_{PHA})*

Processi degli organismi eterotrofi facoltativi

La crescita degli organismi eterotrofi non PAO avviene in condizioni aerobiche ed anossiche , a spese di S_F e S_A, e con consumo di ossigeno o nitrati. In condizioni anossiche si considera un fattore di riduzione della crescita $\eta_{NO3H.}$

- *Crescita aerobica degli organismi eterotrofi sul substrato fermentabile, S_F* : questo processo richiede ossigeno, S_{O2}, nutrienti, S_{NH4} e S_{PO4}, e produce solidi sospesi, X_{TSS} e S_{UAP};
- *Crescita anossica degli organismi eterotrofi con il substrato fermentabile, S_F (denitrificazione)* : questo processo è simile al processo di crescita aerobica ma in questo caso l'accettore finale di elettroni sarà l'ossigeno

combinato con i nitrati, anche in questo caso vengono prodotti X_{TSS} e S_{UAP};

- *Crescita aerobica degli organismi eterotrofi con utilizzo di S_A* : questo processo richiede ossigeno, S_{O2}, nutrienti, S_{NH4} e S_{PO4}, e produce solidi sospesi, X_{TSS} e S_{UAP};
- *Crescita anossica degli organismi eterotrofi con il substrato S_A*;
- *Fermentazione con produzione di S_A*: in condizioni anaerobiche (S_{O2}~0, S_{NO3}~0) gli organismi eterotrofi sono in grado di operare la fermentazione e il substrato velocemente biodegradabile S_F viene convertito nel prodotto della fermentazione S_A;
- *Lisi di X_H*: questo processo rappresenta la somma di tutti i processi di decadimento degli organismi eterotrofi, la sua velocità è indipendente dalle condizioni ambientali.

Processi degli organismi autotrofi

- *Crescita degli organismi autotrofi nitrificanti*. Gli organismi nitrificanti sono aerobi obbligati, consumano ammoniaca come substrato e producono nitrati;
- *Lisi degli organismi autotrofi*: il processo di lisi degli organismi autotrofi viene modellato analogamente a quello degli organismi eterotrofi.

7.2.4 Correzione della matrice di Jiang et al., 2008

Il modello biologico, come sopra detto, trae spunto dal modello ibrido ASM2d-SMP proposto da Jiang et al. (2008). La matrice stechiometrica, di integrazione al modello ASM2d, relativa al componente UAP, riportata nel Capitolo 3 (Tabella 3.7), è tuttavia stata modificata. Sono state infatti riscontrate delle incongruenze nella matrice stechiometrica che riguardano i coefficienti di crescita specifica utilizzati in alcuni processi e che contrastano con gli organismi coinvolti. In Tabella 7.4 viene riportata la matrice stechiometrica relativa al modello del componente UAP di Jiang et al.(2008) con indicazione delle incongruenze riscontrate. In particolare tali incongruenze riguardano:

- I processi di crescita aerobica ed anossica di X_{PAO}; in tali processi gli organismi coinvolti sono i PAO e, pertanto, il coefficiente stechiometrico relativo alle componenti del modello che subiscono una variazione per effetto di tale processi (nel caso specifico S_O, S_{UAP} ed S_{NO}) deve contenere il coefficiente di crescita specifica relativo ad i PAO (Y_{PAO});
- il processo di crescita di X_{AUT}; analogamente al caso precedente in questo caso il coefficiente stechiometrico relativo alle componenti del modello che subiscono una variazione per effetto di tale processi (nel caso specifico S_{UAP}) deve contenere il coefficiente di crescita specifica relativo agli organismi autotrofi (Y_{AUT}).

Tabella 7.4 Matrice stechiometrica del modello di Jiang et al. (2008) con indicazione delle incongruenze riscontrate.

Processes	S_O	S_F	S_A	S_{UAP}	S_{NO}	S_I	X_H	X_{PAO}	X_{AUT}
Aerobic Hydrolysis of UAP		$1-f_{SI}$		-1		f_{SI}			
Anoxic Hydrolysis of UAP		$1-f_{SI}$		-1		f_{SI}			
Anaerobic Hydrolysis of UAP		$1-f_{SI}$		-1		f_{SI}			
Aerobic growth of X_H on S_F	$-\frac{1-Y_H-f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1}{Y_H}$		$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$			1		
Aerobic growth of X_H on S_A	$-\frac{1-Y_H-f_{UAP}}{Y_H}$		$-\frac{1}{Y_H}$	$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$			1		
Anoxic growth of X_H on S_F		$-\frac{1}{Y_H}$		$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H-f_{UAP}}{2.86Y_H}$		1		
Anoxic growth of X_H on S_A			$-\frac{1}{Y_H}$	$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H-f_{UAP}}{2.86Y_H}$		1		
Aerobic growth of X_{PAO}	$-\frac{1-Y_H-f_{UAP}}{Y_H}$			$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$				1	
Anoxic growth of X_{PAO} on NO_3^+				$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$-\frac{1-Y_H-f_{UAP}}{2.86Y_H}$			1	
Growth of X_{AUT}	$-\frac{4.57-Y_A-f_{UAP}}{Y_A}$			$\frac{f_{UAP}}{Y_H}$	$\frac{1}{Y_A}$				1

7.3 Il sottomodello fisico

Il sottomodello fisico ha l'obiettivo di valutare il contributo nella rimozione della sostanza organica legato sia all'azione filtrante, dovuta alla membrana fisica, che alla capacità del cake layer, formatosi sulla membrana, di trattenere una parte delle componenti solubili di COD. L'effetto filtrante è stato considerato esclusivamente per le componenti di COD e trascurato per le componenti solubili di N e P. In Tabella 7.5 sono sintetizzati i parametri del sottomodello fisico.

Tabella 7.5 Parametri del modello fisico

Definizione	Simbolo	U.M.
Coefficiente di erosione del cake dinamico	β	-
Compressione delle particelle di biomassa	α	-
Coefficiente di compressione del cake dinamico	γ	Kg m^{-3} s
Effetto barriera delle fibre	f	-
Parametro di screening	λ	m^{-1}
Effetto di contro lavaggio	C_E	-

Il modello è in grado di simulare:

1. il processo di formazione dello strato di cake sulla superficie della membrana;
2. il contributo nella rimozione del COD legato alla membrana biologica, rappresentata dal cake;
3. il contributo nella rimozione del COD legato alla membrana fisica.

7.3.1 Formazione dello strato di cake

La formazione dello strato di cake è stata ricostruita a partire dall'analisi dinamica proposta da Li e Wang (2006), secondo la quale la massa di solidi adesa sulla superficie della membrana è sottoposta ad un processo dinamico che ne determina la variazione nel tempo. Tale processo è mediato dalla capacità dei solidi di aderire sulla superficie della membrana la quale varia al variare delle sollecitazioni alle quali le singole particelle vengono sottoposte. In particolare, tale capacità è funzione della concentrazione dei solidi nella miscela aerata (MLSS), del flusso di permeato (J), dell'azione di trascinamento e distacco dei solidi legata al sistema di aerazione ed all'azione di controlavaggio. Più precisamente, durante la fase di suzione, la turbolenza generata dal sistema di aerazione comporta due fenomeni concomitanti. Il primo è legato alla variazione di traiettoria a cui è soggetta la particella durante il suo moto verso la membrana; il secondo è legato al distacco delle particelle adese sulla membrana.

Durante la fase di controlavaggio, la membrana è sottoposta ad un flusso inverso di permeato ed all'azione turbolenta del sistema di aerazione, pertanto l'unico fenomeno a cui risulta soggetta è il distacco delle particelle adese.

È importante sottolineare che la fase di controlavaggio non ripristina integralmente le proprietà filtranti della membrana, pertanto la quantità di fango adeso, che non viene distaccato dalla membrana in seguito alla fase di controlavaggio, costituirà un cake irreversibile

<u>Fase di suzione</u>

Durante la fase di suzione il moto della singola particella verso la superficie della membrana è influenzato dall'azione combinata di due forze: la forza di adesione (F_a) dovuta all'azione di richiamo esercitata dal flusso di permeato (J) e la forza legata all'azione di trascinamento esercitata sulla particella per effetto della risalita delle bolle di aria (F_i). Le espressioni delle forze F_a e F_i sono riportate di seguito:

$$F_a = 3\pi\mu_s d_p J \tag{7.7}$$

$$F_i = K_i \mu_s G \frac{\pi d_p}{8} \tag{7.8}$$

dove μ_s, d_p e J rappresentano rispettivamente la viscosità del fango, la dimensione delle particelle ed il flusso di permeato
dove G (gradiente di velocità medio) rappresenta l'intensità di aerazione e K_i è una costante di proporzionalità pari a $4 \cdot 10^{-6}$ (Lu et al., 2000).

Si ipotizza che lo sforzo esercitato dal sistema di aerazione è costante lungo tutta la lunghezza della membrana, pertanto il termine G è stato valutato attraverso la seguente espressione:

$$G = \left(\frac{\rho_s \, g \, q_a}{\mu_s} \right)^{1/2} \tag{7.9}$$

dove q_a rappresenta la portata di aria, g l'accelerazione di gravità e μ_S la viscosità del fango espressa, come riportato nell'Equazione 7.10, in funzione della viscosità dell'acqua (μ_W) e della concentrazione di MLSS.

$$\mu_s = \mu_w \cdot 1.05 e^{0.08 \cdot MLSS} \tag{7.10}$$

L'effetto combinato dell'azione delle due F_a e F_i sulla singola particella determina la variazione della traiettoria della stessa nel moto verso la membrana. In tal modo viene variata la probabilità che la particella ha di aderire sulla membrana della membrana, espressa come segue:

$$E = \frac{F_a}{F_a + F_i} \tag{7.11}$$

Esplicitando l'Equazione 7.11 rispetto alle espressioni di F_a (Equazione 7.7) e F_i (Equazione 7.8) si ottiene:

$$E = \frac{24J}{24J + K_i G} \tag{7.12}$$

Noti i valori di E, dei solidi sospesi all'interno del bioreattore ($MLSS$) e del flusso di permeato J è possibile stimare la variazione della massa di fango (M_{sf}) che aderisce sulla superficie della membrana al variare del tempo secondo la seguente espressione:

$$\left(\frac{dM_{sf}}{dt}\right)_a = E \cdot MLSS \cdot J \tag{7.13}$$

Per quanto concerne il fenomeno di distacco del fango adeso sulla superficie della membrana, si assume che il processo segua una cinetica del primo ordine. Infatti, la variazione della massa di fango che si distacca per unità dalla superficie della membrana per unità di tempo risulta direttamente proporzionale alla massa depositata (M_{sf}) secondo un coefficiente di proporzionalità K_d:

$$\left(\frac{dM_{sf}}{dt}\right)_d = -K_d M_{sf} \tag{7.14}$$

Il coefficiente di proporzionalità K_d è espresso come segue:

$$K_d = \frac{K_r \cdot M_{sf}}{K_s + M_{sf}} \tag{7.15}$$

dove il coefficiente K_r, espresso secondo l' Equazione 7.16, rappresenta il fatto che la quantità di massa distaccata è condizionata sia dal rendimento di rimozione offerto dal sistema di aerazione (β) che dalla viscosità (α) della massa adesa.

$$K_r = \beta(1-\alpha)G \tag{7.16}$$

Il coefficiente K_s è espresso come segue:

$$K_s = \gamma V_f t \tag{7.17}$$

dove γ è il fattore di compressione del fango adeso sulla membrana, mentre il termine (V_f t) rappresenta la quantità di permeato prodotto in un intervallo di tempo t.

Pertanto, tenendo conto tanto dell'effetto di adesione quanto di quello di distacco, ed effettuando le opportune sostituzioni, la variazione nel tempo della massa depositata sulla superficie della membrana durante la fase di suzione può essere espressa come:

$$\left(\frac{dM_{sf}}{dt}\right) = \frac{24 \cdot MLSS \cdot J^2}{24 + K_i G} - \frac{\beta(1-\alpha)GM_{sf}^{\ 2}}{\gamma V_f t + M_{sf}} \tag{7.18}$$

Fase di controlavaggio

Durante la fase di contro lavaggio la membrana è sottoposta ad un flusso inverso di permeato e all'azione turbolenta del sistema di aerazione, pertanto l'unico fenomeno che influenza l'evoluzione del deposito superficiale è rappresentato dal distacco delle particelle adese. In tale fase, inoltre per tener conto della elevata quantità di fango che si distacca, il coefficiente K_d assume un valore caratteristico (K') che coincide con l'efficienza η_c del sistema di controlavaggio.

$$K_d = K' = \eta_c \tag{7.19}$$

Considerato che l'efficienza del sistema di controlavaggio non è unitaria, parte di fango rimarrà adeso anche in seguito al controlavaggio motivo per cui tale quantità è definita fango irreversibile.

Durante la fase di controlavaggio la variazione nel tempo della massa depositata sulla superficie della membrana viene espressa come:

$$\left(\frac{dM_{sf}}{dt}\right) = -K' M_{sf} \tag{7.20}$$

Nota, istante per istante, la massa di fango M_{sf} depositata sulla superficie della membrana è possibile valutare lo spessore di cake ($\delta(t)$) del relativo istante temporale, secondo la seguente espressione:

$$\delta(t) = \left(\frac{M_{sf}(t)}{\rho_c}\right) \tag{7.21}$$

dove ρc è pari a 1000 kg·m^{-3} e rappresenta la massa di particelle depositatosi per volume di cake.

7.3.2 Rimozione del COD legata alla membrana biologica

Noto lo spessore del cake, il modello è in grado di simulare il processo di rimozione del COD solubile, S_{COD}, legato alla presenza dello stesso. Tale processo è stato modellato secondo quanto proposto dalla teoria del *deep-bed* (Bai e Tien, 2000; Kuberkar e Davis, 2000). Tale teoria considera il cake come un secondo filtro, di natura biologica, in grado di trattenere una parte dei solidi contenuti nel flusso in suzione prima che esso raggiunga la superficie della membrana.

La variazione della concentrazione di S_{COD} per unità di spessore z del cake si considera proporzionale alla concentrazione S_{COD} stesso, secondo un coefficiente

di proporzionalità λ che rappresenta la frazione di che della componente solubile del COD trattenuta, Equazione 7.22.

$$\left(\frac{dS_{COD}}{dz}\right) = \lambda S_{COD} \tag{7.22}$$

Assumendo λ costante (Kuberkar e Davis, 2000), la (7.22) può essere risolta considerando le seguenti condizioni al contorno:

1) $S_{COD} = S_{COD\ 2\text{-}2}$ se $z = \delta$

2) $S_{COD} = S_{COD\ 1\text{-}1}$ se $z = 0$

Dove $S_{COD1\text{-}1}$ rappresenta la concentrazione delle componenti solubili all'interno del reattore MBR, mentre $S_{COD2\text{-}2}$ la concentrazione delle componenti solubili all'interfaccia cake-membrana.

$$\int_{S_{COD2-2}}^{S_{COD1-1}} \frac{dS_{COD}}{S_{COD}} = \lambda \int_{0}^{\delta} dz \tag{7.23}$$

La soluzione dell'integrale consente di valutare la concentrazione di $S_{COD2\text{-}2}$ all'interfaccia cake-membrana:

$$S_{COD2-2} = S_{COD1-1} e^{(-\lambda\delta)} \tag{7.24}$$

7.3.3 Rimozione del COD dovuta alla membrana fisica

La concentrazione del COD solubile nel permeato ($S_{COD3\text{-}3}$), per effetto dell'azione di rimozione legata alla sola membrana fisica sarà ancora minore di $S_{COD2\text{-}2}$. In particolare, il modello prevede che sia una frazione della concentrazione $S_{COD2\text{-}2}$, come espresso nella Equazione 7.25

$$S_{COD3-3} = fS_{COD2-2} \tag{7.25}$$

dove *f* rappresenta la frazione del COD solubile che attraversa la membrana (Lu et al., 2001).
Sostituendo la (7.25) nella (7.24) si ottiene la relazione che esprime la concentrazione del COD nel permeato ($S_{COD3\text{-}3}$) in funzione della concentrazione

del COD all'interno del reattore MBR (S_{COD1-1}) (Equazione 7.26), quest'ultima viene simulata dal modello biologico.

$$S_{COD3-3} = f * S_{COD1-1} \tag{7.26}$$

7.4 Schematizzazione dei bilanci di massa e risoluzione degli algoritmi

Il modello biologico, in accordo ai modelli della tipologia ASM, si basa sul principio di conservazione della massa. Esso, infatti, consiste in una serie di equazioni differenziali, rappresentanti i bilanci di massa dei componenti nei vari reattori, calcolate sulla base della seguente relazione:

$$variazione = input - output + reazione \tag{7.27}$$

dove *input* ed *output* rappresentano rispettivamente i contributi positivi e negativi dei carichi in ingresso ed in uscita per ogni reattore; mentre il termine *reazione* include tutti i processi biologici che si verificano all'interno dei reattori considerati.

I singoli reattori si trovano in condizioni di perfetta miscelazione, per cui la concentrazione di ogni componente all'interno della vasca è pari a quella in uscita dalla stessa. Le vasche sono a volume costante dunque la portata in ingresso è pari a quella in uscita.

Per lo sviluppo dei bilanci di massa è stato necessario schematizzare l'impianto in studio, Figura 7.2, ed individuare sia le componenti da simulare che i processi che si verificano in ogni rettore.

Nota la portata influente (Q_0) e le portate di ricircolo di biomassa dei (Q_{R1}, Q_{R2}, e RR) è stato possibile individuare la portate in qualsiasi sezione indicata nello schema di Figura 7.2 attraverso l'equazione di continuità.

Il modello è stato implementato utilizzando un programma sviluppato con il linguaggio Fortran (FORmula TRAnslation).

Gli algoritmi del modello sono equazioni differenziali che esprimono le variazioni nel tempo delle diverse componenti considerate.

Le equazioni sono in generale formule del tipo:

$$\frac{df(t)}{dt} = input - output \pm reazione = r(t) \tag{7.28}$$

dove f(t) rappresenta la concentrazione del generico componente al tempo t nel tempo del generico componente.
Le equazioni vengono risolte utilizzando il metodo delle differenze finite di Eulero.

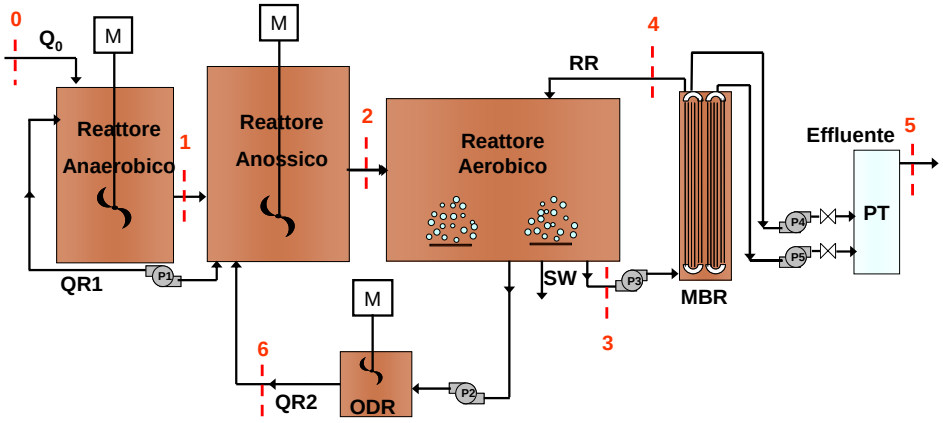


Figura 7.2 Schema semplificato dell'impianto modellato con relative indicazioni delle sezioni di riferimento

L'integrazione della (7.28) per successivi intervalli temporali Δt definisce la seguente:

$$\frac{\Delta f(t)}{\Delta t} = \frac{f(t) - f(t-1)}{\Delta t} = r(t) \tag{7.29}$$

da cui risulta:

$$f(t) = f(t-1) + \Delta t \cdot r(t) \tag{7.30}$$

dove *f(t)* ed *f(t-1)* rappresentano le concentrazioni del generico componente rispettivamente al tempo *t* e al tempo *t-1*, Δt rappresenta l'intervallo temporale utilizzato nella integrazione della (7.28); mentre *r(t)* è il termine che esplica l'insieme delle reazioni che si svolgono all'interno del comparto e che determinano la variazione della concentrazione tra due intervalli di tempo consecutivi.
Di seguito a titolo di esempio viene riportato il bilancio di massa relativo alla variabile X_I nel reattore anaerobico:

$$V_{Anaer}\frac{dX_{I1}}{dt} = Q_0 X_{I0} + Q_{R1} X_{I\cdot 2} - (Q_0 + Q_{R1}) X_{I1} + i_{STE}\rho_{proc} V_{Anaer} \qquad (7.31)$$

dove V_{Anaer} rappresenta il volume del reattore anaerobico, mentre $X_{I,0}$, $X_{I,2}$ e $X_{I,1}$ rappresentano rispettivamente la concentrazione di X_I nel refluo influente, nel reattore anossico e nel reattore anaerobico; ρ_{proc} rappresenta, invece, l'espressione cinetica dei processi che prevedono la formazione e/o la degradazione di X_I e i_{STE} i relativi coefficienti stechiometrici.

Secondo lo schema riportato nell'Equazione (7.31) vengono esplicitati i bilanci di massa, per ogni sezione dell'impianto, di ogni singolo componente del modello.
Per risolvere le equazioni del tipo (7.31) è necessario conoscere la concentrazione di ogni componente in ogni sezione dell'impianto di cui vogliamo modellarne i processi al tempo iniziale (t-1) per il primo passo; tali valori sono stati ipotizzati e quanto possibile posti pari ai valori medi delle componenti misurate.

7.5 Caratterizzazione del refluo

L'attendibilità delle previsioni del modello dipendono fortemente dalla caratterizzazione del refluo influente; più risulta accurata la fase di caratterizzazione, più affidabili saranno le previsioni del modello.
Nel modello in questione il frazionamento delle singole componenti organiche, azotate e di fosforo è stato eseguito tenendo conto dei risultati di esperimenti presenti in letteratura (Henze et al, 1995) eseguiti sui reflui urbani prima e dopo il trattamento.
Per quanto riguarda il frazionamento della sostanza organica è stata considerata l'espressione di frazionamento (7.2), assumendo inizialmente che nel liquame influente X_H, X_{PAO}, X_{AUT}, X_{PHA}, S_{UAP} e S_{BAP} siano trascurabili la (7.2) diventa:

$$COD_{TOT} = S_F + S_A + S_I + X_S + X_I \qquad (7.32)$$

Il frazionamento delle cinque componenti organiche del COD_{TOT} viene effettuato attraverso la definizione di cinque coefficienti (F_{SF}, F_{SA}, F_{SI}, F_{XS} e F_{XI}) che esprimono la frazione rispetto al totale del singolo componente, in Tabella 7.6 sono riportati i valori di ognuno di essi.

La valutazione del frazionamento dell'azoto totale e del fosforo totale è stata invece effettuata utilizzando le espressioni (7.3 e 7.4) tenendo conto delle misure disponibili ed utilizzando i fattori di conversione riportati in Tabella 7.2.

Tabella 7.6 Frazionamento del COD nel refluo influente (Henze, 1992)

Simbolo	Descrizione	$\%COD_{TOT}$
F_{SF}	Frazione di substrato organico fermentabile	12
F_{SA}	Frazione di acetato	8
F_{SI}	Frazione di substrato organico solubile inerte	12
F_{XS}	Frazione di substrato organico lentamente biodegradabile	58
F_{XI}	Frazione di substrato organico particellato inerte	10

7.6 Simulazione in condizioni stazionarie e dinamiche

Una volta definito lo schema concettuale del modello, e messo a punto il programma per l'implementazione, si è proceduto in prima battuta alla simulazione in condizioni stazionarie, per la quale si è assunto che le variabili del sistema (portata influente, Q_0, portate di ricircolo di biomassa, Q_{R1}, Q_{R2}, e RR; COD_{TOT} totale influente dal quale dipendono le frazioni organiche del modello; azoto ammoniacale, $S_{NH,0}$, azoto nitroso, $S_{NO3,0}$; ortofosfati, $S_{PO4,0}$ e solidi sospesi totali, $X_{TSS,0}$) sono costanti nel tempo. Inoltre, i valori delle componenti al tempo t-1 per tutte le altre sezioni modellate sono state poste pari ai valori medi misurati. I valori dei coefficienti stechiometrici e cinetici utilizzati in questa prima fase sono quelli di default tratti dalla letteratura e riportati nelle Tabelle 7.2 e 7.3. Inoltre, durante la simulazione in condizioni stazionarie, non sono stati considerati i fenomeni legati allo sporcamento della membrana; di conseguenza l'effetto di ritenzione delle componenti solubili del COD è attribuito esclusivamente all'azione filtrante della membrana.

In un secondo momento è stata eseguita la simulazione in condizioni dinamiche. Gli output della simulazione in condizioni stazionarie sono stati utilizzati come valori iniziali (al tempo t-1) delle componenti, nelle rispettive sezioni, per il primo passo della simulazione in condizioni dinamiche.

Prima di avviare la simulazione in condizioni dinamiche è stato necessario definire la variazione giornaliera delle componenti di input di cui si dispone di soli valori giornalieri; quanto detto verrà discusso nel paragrafi successivi.

La analisi di sensitività dei parametri del modello e la successiva calibrazione degli stessi, come verrà ampiamente discusso nel capitolo successivo, è stata fatta utilizzando una specifica procedura di calibrazione messa a punto e validata nel corso del lavoro di tesi.

Capitolo 8

Un protocollo per la calibrazione dei modelli ASM

8.1 Generalità

Negli ultimi anni, come discusso nel Capitolo 3, la pratica modellistica nel campo dei trattamenti dei reflui è andata sempre più crescendo grazie ai numerosi vantaggi sia in fase gestionale che progettuale (confronto di diverse soluzioni progettuali; utilizzo previsionale).

La pubblicazione dei modelli della famiglia ASM ha senza dubbio favorito questa tendenza. Tali modelli rappresentano uno strumento compatto che sintetizza tutte le informazioni di processo legate al sistema che si intende modellare. Tuttavia essi, ed ancor più le loro modifiche ed integrazioni, risultano spesso complessi in quanto caratterizzati da un elevato numero di parametri e variabili coinvolte. Weijers e Vanrolleghem (1997) e Brun et al. (2002) hanno dimostrato la non universalità dei parametri dei modelli ASM, indicando la necessità di determinare i valori di tali parametri sulla base di dati sperimentali. La mancanza di dati di qualità dei sistemi modellati rende dunque la fase di calibrazione di tali modelli il collo di bottiglia del loro utilizzo.

Negli ultimi 30 anni lo studio di calibrazione dei modelli ASM è stato oggetto di numerose pubblicazioni scientifiche che suggeriscono approcci e tecniche di calibrazione mirati all'oggetto dello studio modellistico (e.g. Wang et al., 1995; Petersen et al., 2003).

Come discusso nel Capitolo 5, sono stati messi a punto diversi protocolli di calibrazione, fra cui STOWA (Hulsbeek et al., 2002), BIOMATH (Petersen et al., 2002), WERF (Water Environment Research Foundation) (Melcer et al., 2003) e HSG (Hochschulgruppe) (Langergraber et al., 2004) aventi l'obiettivo di guidare il modellatore nella complessa e onerosa fase di calibrazione. Tali protocolli sono tutti accomunati dalla caratteristica di non avere l'ambizione di

stimare tutti i parametri del modello, ma solo un subset identificato in vario modo (esperienza del modellatore, studio di sensitività, etc.)

Nonostante il contributo fornito da tali protocolli, il complesso problema della calibrazione dei modelli della famiglia ASM non è ancora risolto e continua a rimanere la fase saliente dello studio di calibrazione e quella più dispendiosa in termini di costo computazionale (Hauduc et al., 2009).

Nel lavoro svolto nell'ambito della presente tesi si è cercato di dare un contributo nella risoluzione di tale problema.

In particolare, è stato messo a punto un protocollo di calibrazione avente la peculiarità di superare il problema legato alla complessità della calibrazione, spesso aggravato dalla scarsa disponibilità di dati di qualità, attraverso una preliminare analisi di sensitività (Fase1) dei parametri del modello e il raggruppamento delle variabili di riferimento in gruppi di variabili. Mediante l'analisi di sensitività viene individuato il set di parametri su cui concentrare l'attenzione in fase di calibrazione (Fase 2), mentre il raggruppamento delle variabili consente di effettuare la calibrazione per gruppi di variabili affini attraverso una procedura a step iterativa.

L'analisi di sensitività prevista nel protocollo può essere eseguita secondo una analisi di tipo locale o globale; il modellatore può quindi operare la scelta della tecnica più adatta al caso specifico.

8.2 Procedura per la selezione del subset di parametri da calibrare

Come detto, il protocollo di calibrazione prevede una fase preliminare di analisi di sensitività. Tale analisi può essere di tipo locale o globale, a seconda dell'obiettivo del modellatore e della peculiarità del caso in studio. L'analisi di tipo globale può essere condotta seguendo uno dei metodi presentati nel Capitolo 4 e facendo le opportune valutazioni preventive riguardo al campionamento dei parametri. In tal caso sarà possibile superare le problematiche legate ad una analisi di tipo locale e valutare anche l'influenza dell'interazione tra i parametri.

Per quanto riguarda l'analisi di tipo locale, viene proposta una procedura a step mirata alla selezione del subset di parametri da sottoporre a calibrazione che trae spunto dalla procedura proposta da Weijer e Vanrolleghem (1997). In particolare, la procedura, riportata in Figura 8.1, prevede sei step sequenziali.

La procedura inizia con l'identificazione delle variabili del modello di interesse, da considerare come riferimento durante l'analisi (Step 1. di Figura 8.1).

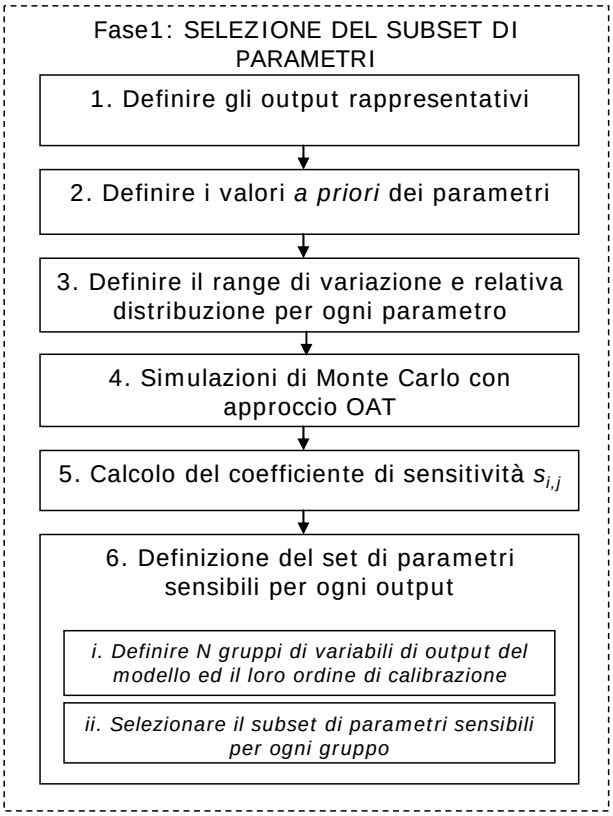


Figura 8.1 Step relativi alla fase di analisi di sensitività di tipo locale

In tale fase una attenta analisi dell'impianto che si intende modellare aiuta il modellatore nella pianificazione delle sperimentazioni atte a collezionare il set di dati utile per la fase di calibrazione; in tal modo sarà possibile estrapolare da tali dati il maggior numero di informazioni possibile.

Successivamente, la procedura prevede lo studio di sensitività di ogni parametro del modello per ognuna delle variabili prese come riferimento. In primo luogo vengono definiti i valori *a priori* dei parametri del modelli essi sono frutto dell'esperienza del modellatore e vengono generalmente estrapolati dalle informazioni riportate in letteratura. Tali valori *a priori* vengono utilizzati come valori di riferimento iniziali per la conduzione dell'analisi (Step 2. di Figura 8.1). Nello step 3. di Figura 8.1 si prevede la definizione del range di variazione di ogni parametro e la relativa distribuzione alla quale si farà riferimento per le simulazioni di Monte Carlo. In tale contesto si suggerisce di adottare il range più ampio presente in letteratura (Hauduc et al., 2010). La valutazione dell'influenza del singolo parametro su ognuno degli output di riferimento viene

valutata effettuando delle simulazioni di Monte Carlo su un campione generato secondo la tecnica OAT (Step 4. di Figura 8.1).

Al fine di quantificare l'influenza che la variazione del singolo parametro ha sull'output di riferimento del modello viene calcolata per ogni output l'efficienza relativa alla variazione ed il coefficiente di sensitività di ogni paarmetro (Step 5. di Figura 8.1). In particolare, la misura di efficienza suggerita in tale studio è di tipo esponenziale e viene espressa come segue:

$$L\left(\theta_i / Y_j\right) = \exp\left(\frac{-\sigma^2{}_{Mj-Oj}}{\sigma^2{}_{Oj}}\right) \tag{8.1}$$

dove θ_I, rappresenta l'*i-simo* set di parametri del modello, generato in modo random, mentre σ^2_{Mj-Oj} rappresenta il quadrato della somma degli scarti tra gli output del modello ($M_{j,i}$) ed i dati misurati ($O_{j,i}$) della *j-sima* variabile dove:

$$\sigma_{Mj-Oj} = \sum_i^K \left(M_{j,i} - O_{j,i}\right)^2 \tag{8.2}$$

mentre il denominatore della espressione 8.1 rappresenta la somma dello scarto quadratico i valori misurati ($O_{j,i}$) e la media degli stessi ($\overline{O}_j$) per tutto il periodo in esame:

$$\sigma_{Oj} = \sum_i^K \left(O_{j,i} - \overline{O_j}\right)^2 \tag{8.3}$$

La misura di efficienza espressa nella Equazione 8.1 varia tra 0 e 1; il valore pari ad 1 esprime un perfetto adattamento tra dati simulati dal modello e misurati. Nel caso in cui si ha un elevato scarto tra valori simulati e misurati, poiché il rapporto della espressione 8.1 tende ad infinito, l'efficienza diventa pari a 0.

Essendo gli output di riferimento in genere molteplici si suggerisce di adottare una misura dell'efficienza globale del modello in grado di fornire informazioni relativamente alla risposta di tutti gli output. A tal proposito viene proposta la seguente espressione:

$$E_i = \sum_j^n \alpha_j L\left(\theta_i / Y_j\right) \tag{8.4}$$

dove *Ei* rappresenta la somma pesata delle efficienze degli *n* output del modello, considerati come riferimento, relative al *i-simo* set di parametri (θ_i) e α_j è il fattore di normalizzazione che rappresenta il peso del *j-simo* output. Il fattore α_j, per ogni output di riferimento del modello, viene calcolato dividendo il valore massimo dell'efficienza dell'output del modello *j* per la somma dei valori massimi delle efficienze degli altri *n-1* output. Tale somma pesata può ovviamente essere eseguita una volta che tutte le simulazioni di Monte Carlo siano terminate.

Nello Step 5. di Figura 8.1 viene previsto il calcolo del coefficiente di sensitività. Nel Capitolo 4 sono state presentate diverse espressioni per la misura locale della sensitività di un parametro rispetto ad una determinata variabile. In tale studio viene proposta la seguente espressione:

$$s_{i,j} = \left| \frac{\left(E\max,j - E\min,j\right) / E,j}{\left(K\max,i - K\min,i\right) / K,i} \right| \tag{8.5}$$

dove *j* e *i* rappresentano rispettivamente l'output del modello ed il parametro, *Kmax,i*, *Kmin,i* e *K,i* rappresentano rispettivamente il valore massimo, minimo e medio del parametro mentre *Emax,j*, *Emin,j* e *E,j* sono il valore massimo, minimo e medio delle efficienze dell'output.

Il sesto step della procedura (Step 6. di Figura 8.1) prevede la identificazione, sulla base del valore del coefficiente di sensitività, dei parametri del modello sensibili per ogni variabile di output di riferimento. In particolare, una volta noti i valori dei coefficienti di sensitività (calcolati in accordo alla espressione 8.5) di ogni parametro relativamente ad ognuno degli output di riferimento viene calcolato il coefficiente di sensitività riscalato ($s_{s,j}$). Esso rappresenta, per ogni parametro e per ogni output del modello, il rapporto tra il valore del coefficiente di sensitività, calcolato secondo l'espressione 8.5, ed il massimo valore del coefficiente di sensitività registrato per quell'output. La vera e propria selezione dei parametri sensibili viene pertanto effettuata sulla base del valore di $s_{s,j}$, in tal modo si garantisce l'ottenimento di almeno un parametro sensibile per ogni output. Il accordo a quanto proposto da Weijer e Vanrolleghem (1997) si propone di selezionare, come sensibili, tutti i parametri il cui valore di $s_{s,j}$ risulti superiore a 0.1.

Nella procedura proposta si prevede la suddivisone dei parametri sensibili del modello in gruppi di parametri. L'idea del raggruppamento del parametri era stata per la prima volta suggerita da Insel et al. (2006) i quali proponevano il raggruppamento dei parametri e la successiva calibrazione per singolo output. Nella procedura proposta in questa tesi invece, il raggruppamento dei parametri

sensibili viene eseguito per gruppi di output. In particolare, una volta noti i parametri sensibili per ogni variabile, vengono prima individuati gli *N* gruppi di variabili e successivamente vengono raggruppati, per ogni gruppo, i relativi parametri sensibili. Per la costituzione dei gruppi di variabili, nel caso specifcio di modelli per la simulazione dei processi di rimozione dei nutrienti, si mettono insieme le variabili connesse con TSS, COD, N e P (ad es. S_F, S_I, S_A apparterrebbero al gruppo COD; S_{NH4} e S_{NO3} al gruppo N e cosi via). Una volta costituiti i gruppi è necessario identificare la gerarchia di calibrazione di ognuno di essi (Step 6.*i*. di Figura 8.1). Tale gerarchia può essere stabilita sulla base dell'esperienza del modellatore oppure facendo riferimento agli stessi valori del coefficiente di sensitività. In quest'ultimo caso, si procede nel seguente modo: per ogni variabile appartenente al gruppo si calcola la somma dei coefficienti di sensitività relativi ai soli parametri sensibili, dopo di che si fa la media delle somme relative a tutte le variabili del gruppo. Questa operazione viene eseguita anche per gli altri gruppi; il gruppo che presenta il valore assoluto più alto della media delle somme dei coefficienti viene calibrato per primo.

Nel passo successivo della procedura si prevede la identificazione dei parametri sensibili per ogni gruppo (Step 6.*ii*. di Figura 8.1), tali parametri altro non sono che l'insieme dei parametri risultati sensibili per ognuna delle variabili costituenti il gruppo.

E' importante sottolineare che uno stesso parametro può certamente appartenere a più gruppi in quanto influenza più processi, per la calibrazione del valore di tali parametri è necessaria una strategia di identificazione in grado di ricercare il valore ottimale ottimizzando una funzione obiettivo multipla. L'approccio proposto nel protocollo proposto verrà descritto nel paragrafo successivo.

E' doveroso precisare il fatto che la sequenza degli step e delle azioni ad esse connesse rimane inalterato nel caso in cui l'analisi venga eseguita secondo un approccio di tipo globale.

8.3 Procedura di calibrazione

La seconda fase del protocollo prevede la calibrazione dei parametri, definiti sensibili per ognuno degli *N* gruppi, individuati nella prima fase.

La tecnica di calibrazione adottata in tale procedura fa ricorso alla metodologia *Generalised Likelihood Uncertainty Estimation* (GLUE) (Beven and Binley, 1992), nata con l'obiettivo di ottimizzare i risultati ottenuti durante la calibrazione dei modelli overparamerizzati. Tale metodologia è fondata sul concetto di *equifinalità* dei modelli e dei set di parametri secondo il quale viene rigettato, per la calibrazione di un modello, il concetto di esistenza di un singolo

set parametrico ottimale. Questa metodologia, noto l'insieme di parametri da calibrare e il range di variazione per ognuno di essi, tiene conto di tutte le combinazioni dei parametri scegliendo il valore del singolo parametro all'interno del range di variazione definito, trasformando il problema della ricerca del set di parametri che massimizza l'efficienza del modello, nella determinazione dell'insieme dei set che forniscono le risposte più efficienti in base ai diversi input del modello (Beven, 1993). In questo modo non si procede all'ottimizzazione di una singola funzione obiettivo, in quanto le informazioni sui parametri sono derivate da misure di "bontà di adattamento"(funzioni di verosimiglianza).

In particolare, l'applicazione pratica della GLUE è fondata sulla esecuzione di simulazioni di Monte Carlo: un elevato numero di set di parametri del modello viene generato campionando in modo random il valore di ogni parametro all'interno del proprio range di variazione. La distribuzione di probabilità dei valori dei parametri viene considerata uniforme, in tal modo è possibile esplorare l'intera regione di confidenza (tra gli altri, Freni e Mannina, 2010).

Tra i parametri del modello si assume che non ci sia alcuna correlazione. L'accettabilità di ognuno dei set di parametri generati, viene valutata mediante il confronto tra i valori delle variabili simulate (la simulazione viene eseguita adottando i valori dei parametri relativi al set) ed i valori misurati. Tale confronto si fonda sulla misura dell'efficienza del modello. In tal modo è dunque possibile suddividere i set di parametri generati in due categorie: set che forniscono un adattamento tra valori simulati e misurati accettabile e non accettabile. La dimensione massima del campione di set generato viene definita verificando la convergenza dei risultati per tale dimensione. La convergenza viene valutata analizzando le variazione delle risposte del modello al variare della dimensione del campione da 1000 a 10000 (Bertrand-Krajewski et al., 2002; Freni et al., 2009a-b; Mannina e Viviani, 2010).

La procedura di calibrazione proposta (Fase 2) è costituita da 4 step consecutivi di cui i primi tre sono iterativi (il numero di iterazioni è funzione del numero *N* di gruppi selezionati), vedi Figura 8.2.

La procedura inizia con la selezione del primo gruppo di output del modello rappresentativi e del corrispondente subset di parametri sensibili. Tale selezione si basa sui risultati dell'analisi di sensitività secondo le indicazioni fornite nel prf. 8.2.

Il primo step (Step 7. di Figura 8.2) per la calibrazione del subset di parametri selezionato prevede l'esecuzione di un elevato numero di simulazioni Monte Carlo in cui si tiene conto della simultanea variazione di tutti i parametri sensibili per il gruppo mantenendo fissi e pari al valore *a priori* tutti gli altri parametri.

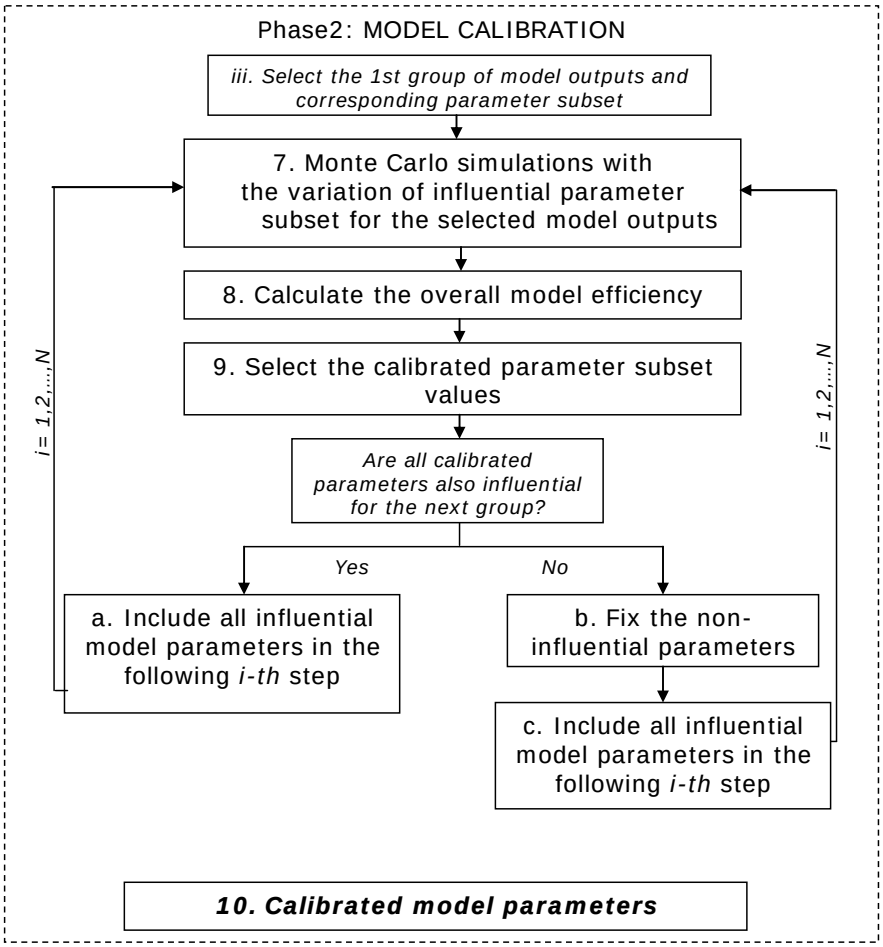


Figura 8.2 Step relativi alla fase di calibrazione del modello, la numerazione degli step è consecutiva a quella della Fase 1; il numero *N* rappresenta il numero di gruppi *i* di variabili e relativi parametri

Per ognuna delle simulazioni Monte Carlo si calcola il valore di efficienza relativo ad ogni output rappresentativo del modello adottando la relazione 8.1. Una volta che tutte le simulazioni Monte Carlo sono concluse sarà possibile valutare l'efficienza globale del modello secondo la relazione 8.4 (Step 8. di Figura 8.2) . Il set di parametri al quale corrisponde il massimo valore di $E_{m,i}$ (Step 9. di Figura 8.2) viene considerato calibrato per il gruppo in esame. E' tuttavia importante ricordare che alcuni parametri possono appartenere a più gruppi, la strategia di identificazione del valore di tali parametri, presentata in questo protocollo, prevede la ricalibrazione di tali parametri nel qual caso essi risultassero sensibili pure per il gruppo successivo previsto dalla gerarchia di

calibrazione. In particolare, una volta che i valori dei parametri del subset relativo al primo gruppo sono stati calibrati è necessario verificare quali di questi sono sensibili pure per il gruppo successivo; quelli non sensibili si ritengono calibrati e si fissano al valore ottenuto nello Step 9. di Figura 8.2 (Step 9b. di Figura 8.2) gli altri vengono inclusi tra i parametri sensibili del secondo gruppo di variabili (Step 9c. di Figura 8.2). L'analisi viene ripetuta in modo iterativo per ogni gruppo ritornando allo Step.7 di figura 8.2. Nel caso in cui tutti i parametri del primo gruppo risultano sensibili pure per il secondo tutti i parametri del primo gruppo e del secondo vengono calibrati simultaneamente nel successivo *i-simo* step (Step 9a. di Figura 8.2). Una volta che l'applicazione della procedura è stata espletata per tutti i gruppi il set di valori dei parametri calibrati risulterà dalla combinazione dei valori fissati negli step precedenti e di quelli calibrati nell'ultimo step (Step. 10 di Figura 8.2)

8.4 Indicazioni per l'applicazione del protocollo

Appresso si intende fornire al modellatore dei suggerimenti utili per la buona riuscita dell'applicazione del protocollo relativamente a: programmazione della campagna sperimentale, caratterizzazione del refluo influente, determinazione della serie di dati per le simulazioni dinamiche e selezione del range di variazione dei parametri.

Programmazione della campagna sperimentale

La campagna sperimentale deve essere programmata solo dopo avere definito e chiarito gli obiettivi dello studio di modellazione.

Tale fase risulta di fondamentale importanza per una buona applicazione del protocollo e richiede una accurata conoscenza del sistema oggetto dello studio. Un primo screening dei dati storici può sempre aiutare al fine di verificare eventuali punti deboli del sistema. L'obiettivo che il modellatore si prefigge potrebbe essere vanificato dalla non conoscenza delle peculiarità del sistema che ne determinano il fallimento. Solo a questo punto è possibile programmare la campagna sperimentale. Il set di dati da acquisire deve riguardare non solo i dati di "qualità" ma anche di quantità, in tal caso sarà possibile valutare, mediante opportuni bilanci di massa, la bontà dei dati disponibili. Idealmente più precisa e lunga è la serie di dati più accurate saranno le informazioni tratte dallo studio modellistico. Tuttavia è noto che i costi delle analisi sono elevati e richiedono il lavoro di personale dedito solo a questo.

In accordo a quanto indicato in letteratura viene suggerita una caratterizzazione chimico fisica del refluo influente e della miscela liquida nelle sezioni di interesse, abbinata a studi di tipo respirometrico condotti sia sul refluo influente che sulla biomassa.

La respirometria si propone come un potente strumento per la caratterizzazione di biomasse e reflui, offre la possibilità di acquisire una notevole quantità di dati sperimentali in breve tempo e senza costi eccessivamente onerosi, dimostra e consente di quantificare l'alta eterogeneità delle caratteristiche dei reflui, cosa non evidenziabile con semplici analisi chimiche ne con metodi biologici tradizionali. L'importanze di conoscere le costanti caratteristiche delle biomasse e dei reflui è legata anche alle loro proprietà di descrivere l'attitudine e la rapidità di rimozione di un substrato da parte di una biomassa. La possibilità di associare un approccio, matematico-modellistico alla notevole quantità di informazioni presenti nei respirogrammi rappresenta una semplice, ma altamente informativa, possibilità di interpretazione dei risultati sperimentali. L'approfondita caratterizzazione delle biomasse e dei reflui si presenta come una condizione essenziale per l'ottimizzazione della progettazione e della gestione degli impianti di depurazione in una ottica di miglioramento degli standard qualitativi degli effluenti e di riduzione dei costi (Spagni et al., 2000).

E' importante sottolineare che a seconda dell'obiettivo che il modellatore si pone l'onere della campagna può risultare elevato quindi è sempre bene ottimizzare la sperimentazione a partire dalla conoscenza di base del sistema al fine di non dovere eseguire determinazioni inutili. Nell'ipotesi in cui ad es. l'obiettivo del modellatore sia quello di valutare il comportamento del sistema in diverse sezioni di interesse è bene acquisire un ampio set di dati in ognuna delle sezioni. Una analisi di sensitività, ad esempio di tipo locale, basata sui dati misurati, fornisce risposta diversa a parità di parametro a seconda che la variabile di riferimento sia rappresentativa o meno della sezione di interesse dell'impianto. Ad esempio, in un impianto convenzionale con schema UCT l'influenza del parametro q_{PHA} (costante di velocità per l'acquisizione di acetato) potrebbe non risultare sensibile se la variabile di riferimento è il l'ortofosfato dell'effluente in luogo dell'ortofosfato nel reattore anaerobico. Il dataset deve essere più continuo possibile e deve verificare i bilanci di massa. Nel caso in cui si voglia analizzare il comportamento del sistema in diverse sezioni è sempre nel campionamento tenere in conto il tempo di detenzione idraulica dei reattori.

Caratterizzazione del refluo influente

Come accennato nella sezione precedente un potente strumento per la caratterizzazione del refluo risulta essere la tecnica respirometrica. Programmare dei cicli di analisi respirometriche sul refluo può aiutare a comprenderne le peculiarità al fine di non incorrere nell'utilizzo scorretto di parametri di default che poco si adattano al caso specifico.

Viene inoltre suggerita una caratterizzazione chimico fisica del refluo eseguita su campioni prelevati in modo istantaneo con frequenza oraria nelle 24 ore. Le informazioni tratte da tale caratterizzazione aiutano, insieme ai risultati

respirometrici, a comprendere i coretti valori di default da adottare nello studio di modellazione. Una tale caratterizzazione risulta certamente molto dispendiosa in termini di tempo e di denaro si suggerisce di eseguirne almeno una prima dell'inizio dello studio di calibrazione.

Determinazione della serie di dati per le simulazioni dinamiche

Come noto, le simulazioni dinamiche per lungo periodo richiedono una serie continua di dati di input (di qualità e di quantità) che tenga conto della variabilità oraria dei carichi in ingresso.

Nell'applicazione del protocollo si propone di determinare la serie dinamica dei dati di input del modello, a partire dai dati discreti misurati durante caratterizzazione del refluo influente, mediante l'utilizzo della serie di Fourier troncata, in accordo a quanto suggerito da Mannina e Viviani (2009). La serie proposta, discussa nel dettaglio nel Capitolo 9, rappresenta il prodotto di tre sinusoidi le quali vengono moltiplicate con il valore medio giornaliero misurato. Attraverso l'utilizzo di tale serie è possibile estendere a tutto il periodo di simulazione l'andamento giornaliero estratto dalla caratterizzazione del refluo influente. Per ovviare al problema della discontinuità dei valori medi giornalieri la serie viene fatta muovere lungo una linea che rappresenta la relazione lineare tra due valori medi successivi. Tutti i dettagli si troveranno nel Capitolo 9.

Selezione del range di parametri

Hauduc et al. (2010) hanno recentemente presentato uno studio in cui viene effettuata l'analisi dettagliata dei valori dei parametri adottati nei diversi studi di calibrazione esaminati nel lavoro condotto dalla Task Group GMP-TG (vedi prf. 3.2.7), nel tentativo di fornire un database da adottare come riferimento per i modellatori. L'analisi ha evidenziato una forte variabilità del valore di alcuni parametri del modello ASM2d (oggetto dello studio condotto in questa tesi) rispetto al valore medio. Tra questi parametri gli autori hanno individuato una variabilità >50% per quanto riguarda il valore q_{PHA} e q_{PP} che rappresentano rispettivamente la costante di velocità per l'acquisizione dell'acetato e la costante di velocità per l'accumulo di polifosfati. Tale variabilità è stata addebitata dagli autori ad un possibile problema nella struttura del modello causato dalla'assenza dei processi relativi agli organismi in grado di accumulare il glicogeno (GAO). Gli autori suggeriscono di prendere i dati relativi ai valori dei parametri dei modelli analizzati puramente come linee guida soprattutto laddove la variabilità dei parametri risulta elevata.

In tale contesto, nell'applicazione del protocollo, soprattutto al caso specifico del modello ASM2d, si consiglia di adottare in prima battuta il range più ampio dei valori riportati in letteratura e di operare, eventualmente, il restringimento di tali range solo dopo avere effettuato una preliminare analisi della risposta del modello.

Capitolo 9

Analisi di sensitività e calibrazione del modello ASM2d-SMP-P

9.1 Introduzione

Nei Capitoli 4 e 5 sono state discusse le problematiche connesse alla individuazione dei parametri sensibili di un modello matematico e alla identificazione del relativo valore che massimizzi la risposta del modello.

Nella individuazione dei parametri sensibili uno dei punti su cui focalizzare l'attenzione è quello relativo alla scelta del metodo di analisi di sensitività appropriato al caso specifico. A seconda delle esigenze del modellatore un metodo può essere più o meno appropriato rispetto ad un altro.

Diversi sono i metodi di analisi di sensitività presenti in letteratura, tra i quali, come discusso nel Capitolo 4, la comunità scientifica nel campo della modellazione degli impianti di depurazione, ha prediletto l'analisi di tipo locale (OAT). Solo recentemente, alcuni autori (Sin et al., 2010; Benedetti et al., 2008; Sin et al. (2011)), al fine di studiare quanto l'influenza che l'incertezza dei fattori di input ha sulla risposta del modello, hanno iniziato ad applicare tecniche di tipo globale. Si ricorda che tali tecniche sono in grado di fornire anche informazioni riguardo l'additività e/o linearità del modello e l'interazione tra i parametri.

Nell'ambito del lavoro svolto in questa tesi si è scelto di mettere a confronto tre metodi di analisi di sensitività di tipo globale (SRC, Morris screening e Extended-FAST) ed uno di tipo locale (OAT). I metodi di tipo globale sono stati applicati facendo uso del pacchetto sensitività sviluppato in

ambiente R (R Development Core Team, 2010) da Pujol (2007), nella configurazione "*for external model to R*".

L'obiettivo del confronto dei metodi è stato quello di individuare il metodo migliore nella identificazione del set di parametri da sottoporre a calibrazione (*factor prioritization*) in termini di applicabilità, di costi computazionali e di consistenza dei risultati con i processi in gioco. Inoltre, è stata focalizzata l'attenzione sull'informazione estrapolata dall'applicazione di ogni metodo relativamente all'individuazione dei parametri non sensibili che possono essere fissati in qualsiasi punto del proprio range di variazione (*factor fixing*).

Il confronto dei metodi è stato effettuato mediante la definizione di opportuni criteri di confronto, attraverso i quali, è stato possibile, per il caso di studio specifico, dare indicazioni sulla bontà di un metodo piuttosto che di un altro. In tale confronto è stato possibile cogliere le peculiarità applicative (vantaggi e svantaggi) di ognuno dei metodi al fine di fornire, ai modellatori di impianti di trattamento dei reflui, indicazioni utili da estendere ad eventuali altri casi studio.

Per quanto attiene, invece, alle problematiche connesse alla calibrazione dei parametri sensibili, discusse nel Capitolo 5, nell'ambito del lavoro svolto in questa tesi è stato messo a punto un protocollo ad-hoc di calibrazione (Mannina et al., in press), illustrato nel Capitolo 8, che ha la peculiarità di risolvere il complesso problema della calibrazione in sotto-gruppi di variabili ed effettuando lo studio per gruppi di parametri. Si è scelto di calibrare il modello utilizzando i risultati dell'analisi di sensitività estrapolati dall'applicazione del metodo ritenuto più idoneo.

Nel presente capitolo verranno discussi, inizialmente, i risultati relativi all'individuazione delle portate e delle concentrazioni di input necessari per la simulazione dinamica del sistema. In particolare, come indicato nel protocollo presentato nel Capitolo 8, si è scelto di valutare l'andamento giornaliero delle variabili di input assumendo che il profilo dinamico di concentrazione del generico componente Y è quello della tasformata di Fourier.

Verranno, inoltre, presentati e discussi i risultati dell'analisi di sensitività e della calibrazione del modello ASM2d-SMP-P, ottenuti applicando il protocollo, descritto nel Capitolo 8, ed utilizzando i dati raccolti durante l'attività sperimentale svolta presso l'impianto pilota UCT-MBR.

Le variabili utilizzate come riferimento, tanto nella fase di analisi di sensitività quanto in quella di calibrazione del modello, sono: COD_{TOT}, S_{NH4}, S_{NO3}, S_{PO4}, MLSS nelle sezioni 1, 2, 3 e 5; COD_{SOL} (COD solubile), nella sezione 3, ed il TN (azoto totale) nella sezione 5.

9.2 Variabili di input del modello

9.2.1 Valutazione delle portate in ingresso

L'andamento della portata influente relativo alle prime tre aperture della valvola di alimentazione è riportato in Figura 9.2(a).

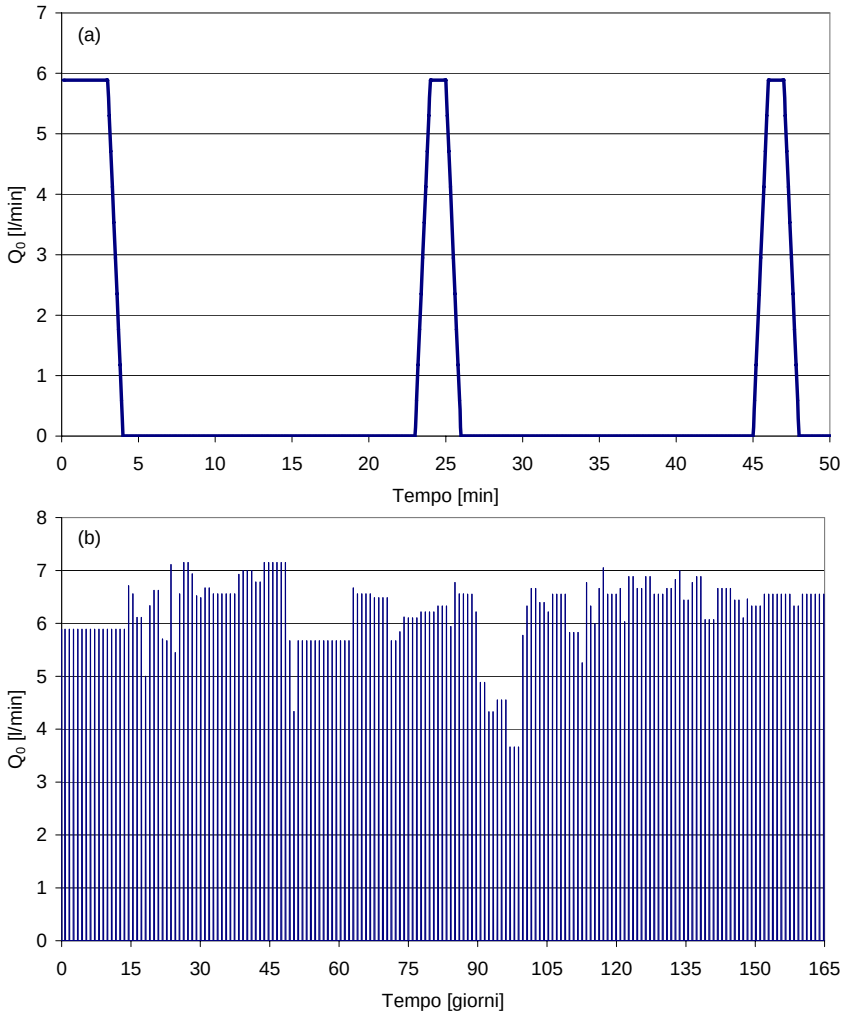


Figura 9.1 Andamento della portata influente all'impianto relativo alle prime tre aperture della valvola di alimentazione (a) e all'intero periodo di simulazione.

L'andamento della portata influente relativo a tutto il periodo di simulazione è riportato in Figura 9.2(b).

Ricordiamo che, come riportato nel Capitolo 6, l'alimentazione dell'impianto che si intende modellare è stata effettuata in modo discontinuo in funzione del livello all'interno del reattore anaerobico.

In particolare, il sensore di livello posto all'interno del reattore anaerobico regola l'apertura dell'elettrovalvola di alimentazione.

Avendo misurato giornalmente il volume di permeato estratto a meno del volume di controlavaggio (la portata di contro lavaggio è pari a 6l/h), il volume di fango estratto per il prelievo campioni ed il volume di fango estratto come spurgo di biomassa, la portata influente al sistema è stata valutata facendo il bilancio dei volumi in gioco.

In particolare, l'alimentazione è stata considerata discontinua con apertura della valvola di alimentazione ogni 19 min e tempo di apertura di 4 minuti. Pertanto, noti i numeri di apertura al giorno, il volume di refluo alimentato giornalmente è stato suddiviso per ogni apertura.

Durante ogni apertura viene immesso, per lo stesso giorno, sempre lo stesso volume di refluo secondo una legge di esaurimento legata all'apertura e alla chiusura della valvola.

9.2.2 Determinazione dell'andamento giornaliero delle variabili di input del sistema

Per la simulazione in condizioni dinamiche è stato valutato l'andamento giornaliero delle variabili di input del modello ($S_{NO3,0}$, $S_{NH4,0}$, $S_{PO4,0}$, $COD_{TOT,0}$, e $X_{TSS,0}$) per tutto il periodo della campagna di analisi. La determinazione di tale andamento è stata eseguita utilizzando i risultati delle analisi di laboratorio condotte nel giorno 16-17/07/2009 sui campioni prelevati ogni ora, a partire dalle 20:00 del giorno 16/07/2009, nella vasca di equalizzazione. In particolare, grazie a tali risultati, è stato possibile valutare inizialmente la variazione giornaliera di ogni componente nel giorno 16-17/07/2009 la quale è stata successivamente estesa, sulla base dei dati relativi alla campagna di analisi, a tutto il periodo di simulazione della durata di 165 giorni.

I risultati delle analisi effettuate sui campioni di refluo prelevati il giorno 16-17/07/2009 sono riportati in Tabella 9.1. L'analisi di tali dati è già stata effettuata nel Capitolo 6, di seguito si descriverà dunque esclusivamente la procedura per la determinazione dell'andamento giornaliero delle variabili.

Per valutare l'andamento giornaliero delle variabili di input, a partire da una serie discreta, è stato assunto che il profilo dinamico di concentrazione del generico componente Y è quello della tasformata di Fourier.

Tabella 9.1 Risultati delle misure condotte sui campioni di refluo prelevati nel giorno 16-17/07/2009 e relativi valori medi

n° (i)	Ora	COD_{TOT}	COD_{FIL}	N_{TOT}	$N\text{-}NO_3$	$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_2$	P_{TOT}	$P\text{-}PO_4$	SST	SSV
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1	20.00	460	298	24	1.334	11.55	<0.005	4.88	1.44	364	272
2	21.00	465	186	24	0.299	9.394	<0.005	4.34	1.56	140	104
3	22.00	390	192	28	3.703	8.624	<0.005	4.32	0.9	108	80
4	23.00	565	144	30	0.115	18.48	<0.005	4.24	1.32	108	80
5	0.00	305	158	18	0.161	12.94	<0.005	3.98	1.18	104	68
6	1.00	440	170	16	0.207	15.09	<0.005	3.66	1	88	64
7	2.00	380	200	20	0.184	14.17	<0.005	4.1	0.76	112	96
8	3.00	390	102	70	0.966	12.94	<0.005	5.26	0.6	80	60
9	4.00	140	84	96	0.207	16.63	<0.005	4.72	1.12	92	68
10	5.00	280	144	32	0.23	14.17	<0.005	5.3	1.18	116	76
11	6.00	300	192	30	0.46	15.71	<0.005	4.2	1.42	80	56
12	7.00	280	176	24	0.483	15.86	<0.005	5.06	0.94	88	68
13	8.00	205	178	22	1.127	14.48	<0.005	5.36	1.06	72	48
14	9.00	295	132	18	0.322	13.71	<0.005	4.48	1.08	60	36
15	10.00	295	142	20	4.462	13.86	<0.005	5.36	1.2	100	80
16	11.00	415	142	20	4.945	14.63	<0.005	3.8	1.32	104	88
17	12.00	325	118	24		21.41	<0.005	4.24	1.6	100	76
18	13.00	380	94	30	0.368	20.94	<0.005	4.2	1.78	160	136
19	14.00	365	82	32	3.105	20.48	<0.005	4.04	1.9	76	52
20	15.00	495	160	34	1.242	22.02	<0.005	4.36	1.98	116	96
21	16.00	555	90	28	1.725	25.41	<0.005	4.58	2.08	148	132
22	17.00	530	132	30	1.058	28.8	<0.005	4.66	2.36	176	156
23	18.00	640	166	38	2.806	27.1	<0.005	4.36	2.42	248	220
24	19.00	545	142	34	3.22	25.1	<0.005	4.08	2.22	136	120
medi		**393.33**	**151.00**	**30.92**	**1.42**	**17.23**	**-**	**4.48**	**1.43**	**124**	**97.17**

In particolare, tale trasformata (Equazione 9.1) rappresenta la somma di tre sinusoidi il cui prodotto con il valore medio di concentrazione misurato (μ) consente di determinare la variazione nel tempo del componente ($Y(t)$).

$$Y(t) = \mu \cdot \left(1 - \left(\beta_1 \cdot \sin(\omega_1 \cdot t + \varphi_1) + \beta_2 \cdot \sin(2\omega_2 \cdot t + \varphi_2) + \beta_3 \cdot \sin(3\omega_3 \cdot t + \varphi_3)\right)\right) \qquad (9.1)$$

Nell'Equazione 7.33, β_1, β_2, β_3, ω_1, ω_2, ω_3, φ_1, φ_2, e φ_3 rappresentano i parametri della trasformata di Fourier, t è il tempo e μ è il valore medio giornaliero della variabile simulata.

Per trovare il valore di concentrazione orario relativo ad ogni componente di input del modello (sezione 0), per tutta la durata della campagna di analisi, sono stati seguiti, per ogni componente, i seguenti passi:

1. individuazione dell'andamento giornaliero del componente nel giorno 16-17/07/2009 e dei relativi valori dei parametri β_1, β_2, β_3, ω_1, ω_2, ω_3, φ_1, φ_2, e φ_3 della trasformata;
2. valutazione della retta media giornaliera attorno alla quale si sviluppa la serie di Fourier e che rappresenta l'andamento giornaliero del componente per tutta la campagna sperimentale;
3. individuazione dell'andamento giornaliero, con un intervallo temporale di 1 ora, per tutto il periodo di simulazione.

Di seguito verranno dettagliatamente spiegate le fasi sopra elencate considerando il generico componente $X_{j,0}$ e forniti i risultati relativi a tutte le variabili analizzate.

1. Individuazione dell'andamento giornaliero nel giorno 16-17/07/2009 e dei parametri della trasformata

Noti i valori misurati di $X_{j,0}$ ($X_{j_0_mis}(i)$) nel giorno 16-17/07/2009 si è proceduto, innanzitutto, al calcolo del relativo valore medio giornaliero di concentrazione, $X_{j_0_medio}$ (μ), individuando in tal modo la retta $y = X_{j_0_medio}$ attorno alla quale si sviluppa la serie di Fourier per tale giorno.

A questo punto, noto il valore medio giornaliero del componente e posti i parametri della trasformata pari:

$\omega_1 = \pi/8$, $\omega_2 = \pi/8$, $\omega_3 = \pi/8$, $\beta_1 = 200/109\pi$, $\beta_2 = 200/109\pi$, $\beta_3 = 200/109\pi$, $\varphi_1 = 1.36\pi$, $\varphi_2 = 1.78\pi$, $\varphi_3 = 1.90\pi$

è stato possibile esplicitare l'espressione della trasformata di Fourier ottenendo un primo andamento giornaliero di X_{j_0}. L'andamento così ottenuto fornisce, però, dei valori simulati, $X_{j_0_simulato}(i)$, che non si adattano perfettamente ai valori misurati. Pertanto si è scelto di modificare i valori dei parametri della trasformata attraverso l'utilizzo della funzione *risolutore* del software EXCEL di MICROSOFT minimizzando la seguente funzione obiettivo (O.F):

$$O.F. = \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} \left(X_{j_0_simulato}(i) - X_{j_0_misurato}(i) \right)^2 \right)^{1/2}}{\sum_{i=1}^{n} X_{j_0_misurato}(i)} \tag{9.2}$$

dove n rappresenta il numero dei valori misurati disponibili.

I nuovi valori dei parametri ottimizzati della trasformata, così ottenuti, sono stati successivamente utilizzati per la determinazione dell'andamento giornaliero del generico componente per tutta la durata della simulazione.

Di seguito, Figure 9.2-9.6, sono riportati gli andamenti delle singole variabili di input del sistema per il giorno 16-17/07/2009, i quali sono stati ottenuti sviluppando di volta in volta la trasformata di Fourier con i valori dei parametri ottimizzati della trasformata e con i valori medi di concentrazione giornalieri riportati in Tabella 9.1.

2. Valutazione della retta media giornaliera attorno alla quale si sviluppa la serie di Fourier che rappresenta l'andamento giornaliero del componente per i 165 giorni

Noti i valori medi giornalieri di X_{j_0} per tutto il periodo di simulazione, rappresentati dai valori misurati sui campioni compositi, si è proceduto all'individuazione delle rette medie giornaliere attorno alle quali si sviluppano, per ogni giorno, le trasformate.

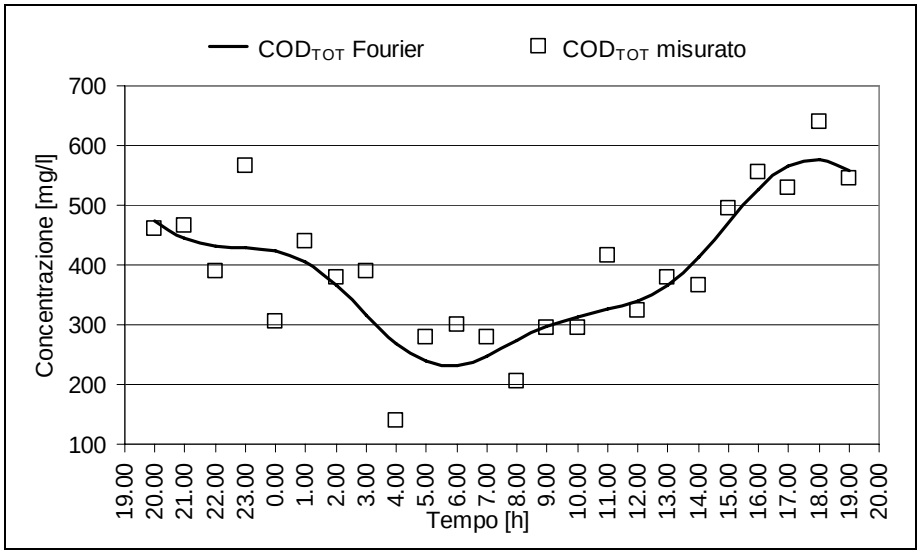


Figura 9.2 Andamento giornaliero di $COD_{TOT,0}$ simulato relativo al giorno 16-17/07/2009

In particolare, i valori medi durante il giorno, giacciono su una linea che rappresenta l'unione tra il valore medio del giorno precedente e quello del giorno successivo secondo l'Equazione 7.3.

$$\mu(t) = \left(\frac{\mu(t_+) - \mu(t_-)}{t_+ - t_-} \right) \cdot (t - t_-) + \mu(t_-) \tag{9.3}$$

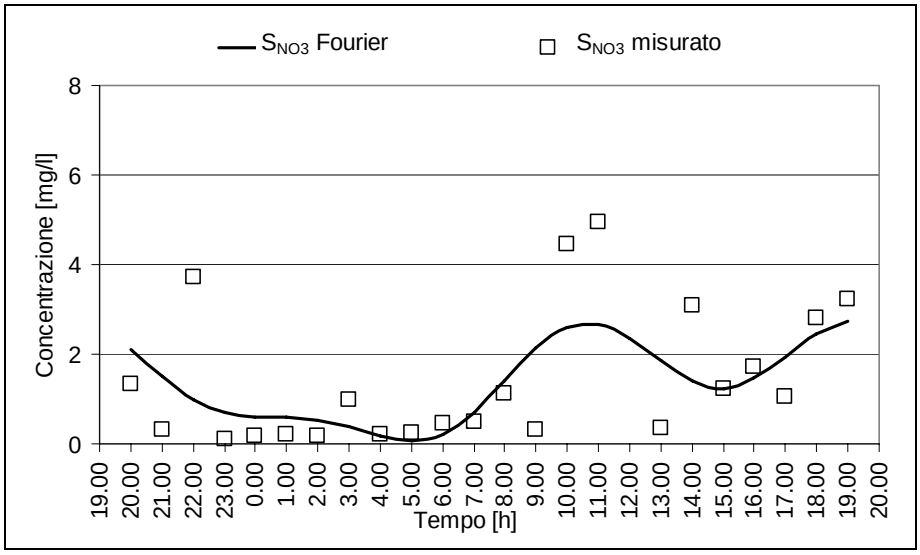


Figura 9.3 Andamento giornaliero di $S_{NO3,0}$ simulato relativo al giorno 16-17/07/2009

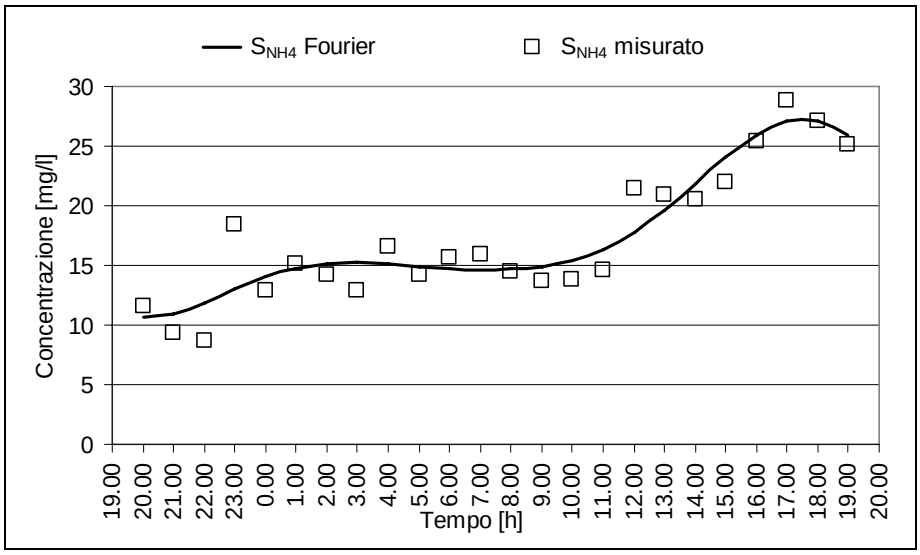


Figura 9.4 Andamento giornaliero di $S_{NH4,0}$ simulato relativo al giorno 16-17/07/2009

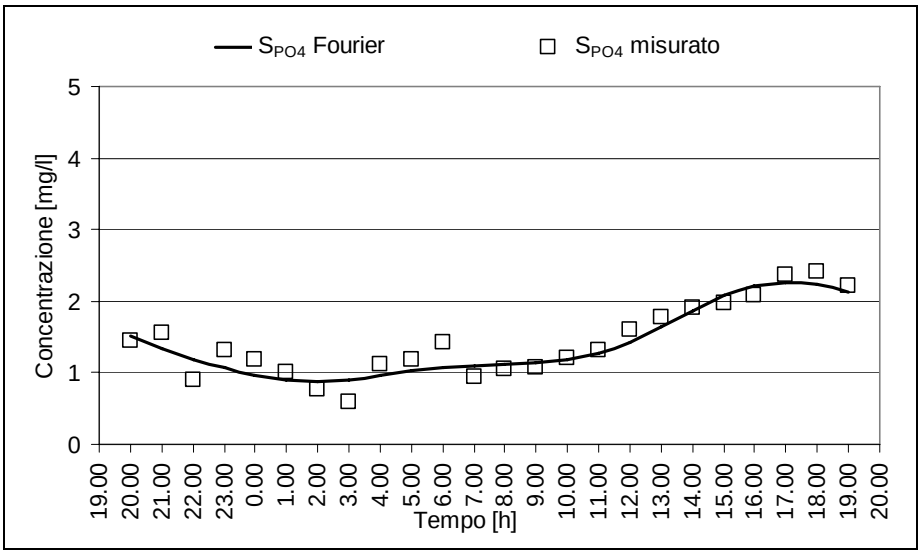


Figura 9.5 Andamento giornaliero di $S_{PO4,0}$ simulato relativo al giorno 16-17/07/2009

dove $\mu(t_+)$ e $\mu(t_-)$ rappresentano rispettivamente il valore medio misurato al tempo t+1 e t-1.

3. Individuazione dell'andamento giornaliero di X_{j_0}, con un intervallo temporale di 1 ora, per tutto il periodo di simulazione

In questo ultimo step, utilizzando i valori dei parametri della trasformata ricavati nel punto 1 ed i valori medi di concentrazione orari ricavati nel punto 2 si definisce, adoperando la trasformata di Fourier, l'andamento giornaliero del generico componente X_{j_0}.

La procedura sopra descritta è stata seguita per tutte le componenti di input (sezione 0) del sistema di cui si desidera conoscere la variazione giornaliera per tutto il periodo di simulazione (165 giorni), allo scopo di poter implementare la simulazione dinamica.

Va precisato il fatto che attraverso la procedura sopra descritta si è pervenuti ai valori di concentrazione orari delle variabili del sistema i quali verranno successivamente riscalati, secondo una interpolazione lineare, e portati a un Δt di 0.1 minuto che corrisponde all'incremento temporale di simulazione scelto per il modello. Di seguito, Figure 9.6-9.9, vengono riportati gli andamenti giornalieri delle variabili di input del sistema per tutto il periodo di simulazione. Ovviamente, per come è stato valutato l'andamento del singolo componente, valori più o meno alti di concentrazione simulata dipendono esclusivamente dai dati sperimentali relativi alla campagna di analisi, riportati nel capitolo precedente. Va ricordato che qualunque risultato di una determinazione analitica è sempre affetto da errore, anche se si è operato

con la massima cura ed a causa di tale errore il valore sperimentale si discosta da quello “vero”.

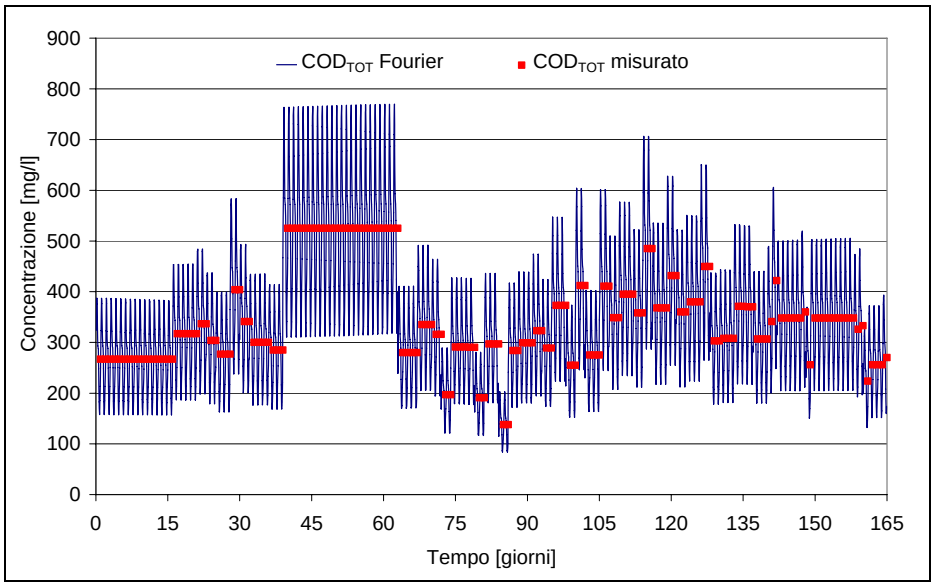


Figura 9.6 Andamento giornaliero del COD_{TOT} nella sezione 0 per tutto il periodo di simulazione.

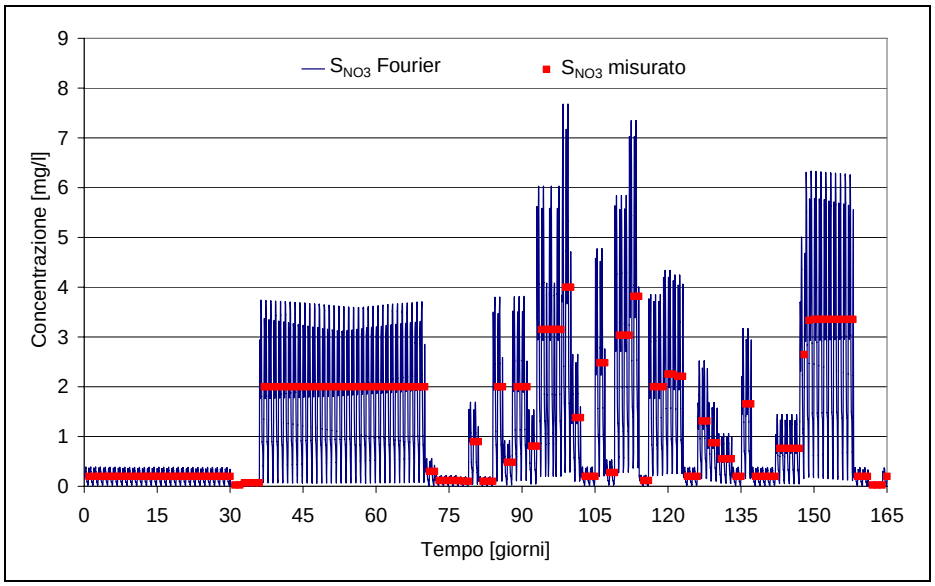


Figura 9.7 Andamento giornaliero del $S_{NO3,0}$ nella sezione 0 per tutto il periodo di simulazione.

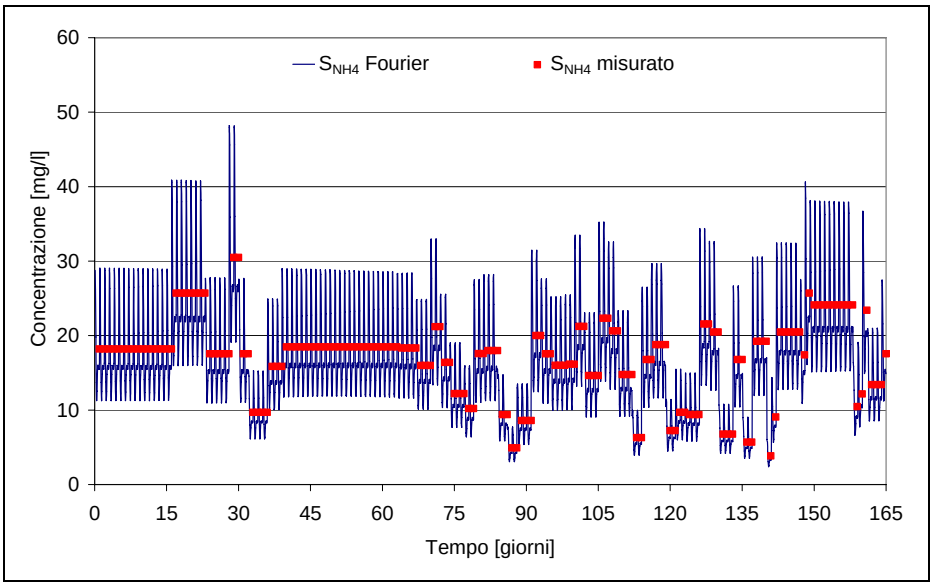


Figura 9.8 Andamento giornaliero del $S_{NH4,0}$ nella sezione 0 per tutto il periodo di simulazione.

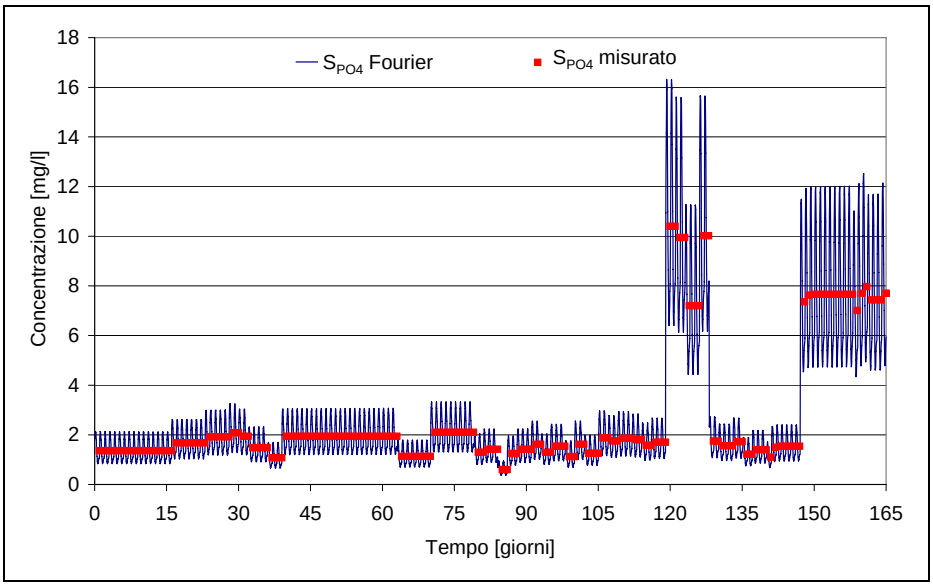


Figura 9.9 Andamento giornaliero del $S_{PO4,0}$ nella sezione 0 per tutto il periodo di simulazione.

9.3 Risultati dell'analisi di sensitività

Di seguito vengono presentati e discussi dettagliatamente i risultati relativi alle variabili $COD_{TOT,1}$, $S_{PO,1}$ $S_{NO3,2}$, $S_{PO4,3}$ e $COD_{TOT,5}$ (il pedice indica la sezione di riferimento). Tali variabili sono state prese come riferimento in quanto indicativi dei processi fondamentali che si verificano in ognuna delle sezioni di interesse. Verranno comunque presentati anche i risultati relativi a tutte le altre variabili prese in considerazione nello studio ed il confronto globale dei metodi. Va precisato che per quanto riguarda i metodi di tipo globale si è fatto riferimento ai valori medi delle variabili simulate per tutto il periodo di simulazione.

Tabella 9.2a Numero parametro, simbolo, unità di misura, valore di default, range di variazione e riferimento bibliografico per ogni parametro (da 1 a 40)

no.parametro	Simbolo	U.M.	default	MIN	MAX	Riferimento
1	K_H	$g\ X_S g\ X_H^{-1} d^{-1}$	3	1.5	4.5	Brun et al 2002
2	$\eta_{NO3,HYD}$	-	0.6	0.402	0.798	Hauduc et al 2010
3	η_{FE}	-	0.4	0.2	0.6	Hauduc et al 2010
4	K_O	$g\ S_{O2}.m^{-3}$	0.2	0.1	1	Weijer and Vanrolleghem, 1997
5	K_{NO3}	$g\ S_{NO3}.m^{-3}$	0.5	0.1	0.625	Weijer and Vanrolleghem, 1997; Brun et al 2002
6	K_X	$g\ X_S.g\ X_H^{-1}$	0.1	0.05	0.15	Brun et al 2002
7	$K_{O,HYD}$	$g\ S_{O2}.m^{-3}$	0.2	0.1	0.3	Brun et al 2002
8	$K_{NO3,HYD}$	$g\ N.m^{-3}$	0.5	0.375	0.625	Brun et al 2002
9	μ_H	d^{-1}	6	0.6	13.2	Jeppsson, 1996
10	q_{FE}	$g\ S_F.g\ X_H^{-1}.d^{-1}$	3	1.5	4.5	Brun et al 2002
11	$\eta_{NO3,H}$	-	0.8	0.6	1	Brun et al 2002
12	b_H	d^{-1}	0.4	0.05	1.6	Jeppsson, 1996
13	K_F	$g\ S_F.m^{-3}$	4	2	6	Brun et al 2002
14	K_{FE}	$g\ S_F.m^{-3}$	4	2	6	Brun et al 2002
15	K_A	$g\ S_A.m^{-3}$	4	2	6	Brun et al 2002
16	$K_{NH,H}$	$g\ S_{NH4}.m^{-3}$	0.05	0.02	2	Weijer and Vanrolleghem, 1997
17	K_P	$g\ S_{PO4}.m^{-3}$	0.01	0.005	0.015	Brun et al 2002
18	$K_{ALK,H}$	$mol\ HCO_3^-.m^{-3}$	0.1	0.05	0.15	Brun et al 2002
19	q_{PHA}	$g\ X_{PHA}.g\ X_{PAO}^{-1}.d^{-1}$	3	0.3	5.7	Hauduc et al 2010
20	q_{PP}	$g\ X_{PP}.g\ X_{PAO}^{-1}.d^{-1}$	1.5	0	3.3	Hauduc et al 2010
21	μ_{PAO}	d^{-1}	1	0.5	1.5	Brun et al 2002
22	$\eta_{NO3,PAO}$	-	0.6	0.45	0.75	Brun et al 2002
23	b_{PAO}	d^{-1}	0.2	0.1	0.25	Henze et al., 2002b;Hauduc et al 2010
24	b_{PP}	d^{-1}	0.2	0.1	0.25	Henze et al., 2002b;Hauduc et al 2010
25	b_{PHA}	d^{-1}	0.2	0.1	0.25	Henze et al., 2002b;Hauduc et al 2010
26	K_{PS}	$g\ S_{PO4}.m^{-3}$	0.2	0.1	0.3	Brun et al 2002
27	K_{PP}	$g\ X_{PP}.g\ X_{PAO}^{-1}$	0.01	0.005	0.015	Brun et al 2002
28	K_{MAX}	$g\ X_{PP}.g\ X_{PAO}^{-1}$	0.34	0.2	0.51	Rieger et al., 2001
29	K_{IPP}	$g\ X_{PP}.g\ X_{PAO}^{-1}$	0.02	0.01	0.03	Brun et al 2002
30	K_{PHA}	$g\ X_{PHA}.g\ X_{PAO}^{-1}$	0.01	0.005	0.015	Brun et al 2002
31	$K_{O,PAO}$	$g\ S_{O2}.m^{-3}$	0.2	0.1	0.3	Brun et al 2002
32	$K_{NO3,PAO}$	$g\ S_{NO3}.m^{-3}$	0.5	0.375	0.625	Brun et al 2002
33	$K_{A,PAO}$	$g\ S_A.m^{-3}$	4	2	6	Brun et al 2002
34	$K_{NH,PAO}$	$g\ S_{NH4}.m^{-3}$	0.05	0.025	0.075	Brun et al 2002
35	$K_{P,PAO}$	$g\ S_{PO4}.m^{-3}$	0.01	0.005	0.015	Brun et al 2002
36	$K_{ALK,PAO}$	$mol\ HCO_3^-.m^{-3}$	0.1	0.05	0.15	Brun et al 2002
37	μ_{AUT}	d^{-1}	1	0.2	1.2	Weijer and Vanrolleghem, 1997
38	b_{AUT}	d^{-1}	0.15	0.04	0.1605	Hauduc et al 2010
39	$K_{O,A}$	$g\ S_{O2}.m^{-3}$	0.5	0.1	2	Weijer and Vanrolleghem, 1997; Jeppsson, 1996
40	$K_{NH,A}$	$g\ S_{NH4}.m^{-3}$	1	0.5	1.5	Hauduc et al 2010

Nelle Tabelle 9.2a e 9.2b vengono sintetizzate tutte le informazioni relative ai parametri del modello, i valori di *default* rappresentano i valori indicati in letteratura per tali parametri alla temperatura di riferimento di 20°C, tali valori sono stati utilizzati nella conduzione della analisi di sensitività di tipo locale.

Tabella 9.2b Numero parametro, simbolo, unità di misura, valore di default, range di variazione e riferimento bibliografico per ogni parametro (da 41 a 79)

no.parametro	Simbolo	U.M	default	MIN	MAX	Riferimento
41	$K_{ALK,A}$	mol $HCO_3^-.m^{-3}$	0.5	0.25	0.75	Brun et al 2002
42	$K_{P,A}$	g $S_{PO4}.m^{-3}$	0.01	0.005	0.015	Brun et al 2002
43	$K_{H,BAP}$	d^{-1}	7.41E-07	3.7E-07	1.1115E-06	Jiang et al., 2008
44	$K_{H,UAP}$	d^{-1}	0.0102	0.0051	0.0153	Jiang et al., 2008
45	$K_{LaT,3}$	h^{-1}	10	9.5	10.5	Innocenti, 2005
46	$K_{LaT,4}$	h^{-1}	3.4	3.23	3.57	Innocenti, 2005
47	Y_H	g X_H.g X_S^{-1}	0.625	0.38	0.75	Jeppsson, 1996
48	f_{XI}	g X_I.g X_H^{-1}	0.1	0.05	0.4	Weijer and Vanrolleghem, 1997
49	Y_{PAO}	g X_{PAO}.g X_{PHA}^{-1}	0.625	0.42	0.78125	Brun et al., 2002
50	Y_{PO4}		0.4	0.38	0.42	Brun et al., 2002
51	Y_{PHA}	g X_{PP}.g X_{PHA}^{-1}	0.2	0.19	0.21	Brun et al., 2002
52	Y_A	g X_{PP}.g X_{PHA}^{-1}	0.24	0.228	0.252	Brun et al., 2002
53	f_{BAP}	-	0.0215	0.0069	0.022575	Brun et al., 2002
54	f_{UAP}	-	0.0963	0.09149	0.101115	Brun et al., 2002
55	F_{SF}	-	0.12	0.06	0.18	Brun et al., 2002
56	F_{SA}	-	0.08	0.04	0.12	Brun et al., 2002
57	F_{SI}	-	0.12	0.114	0.126	Brun et al., 2002
58	F_{XI}	-	0.1	0.05	0.15	Brun et al., 2002
59	F_{XH}	-	0.1	0.06	0.18	Brun et al., 2002
60	β	-	0.01234509	1.00E-04	2.10E-02	Di Bella et al.,2008
61	α	-	0.47773695	0	1	Di Bella et al.,2008
62	γ	Kg m^{-3} s	0.00242427	5.56E-04	2.78E-03	Di Bella et al.,2008
63	f	-	0.18	0.001	0.99	Di Bella et al.,2008
64	λ	m^{-1}	1520.29109	1000	2.00E+03	Di Bella et al.,2008
65	C_E	-	0.99794265	0.996	0.999	Di Bella et al.,2008
66	$i_{N,SI}$	g N.g S_I^{-1}	0.01	0.0075	0.0125	Brun et al., 2002
67	$i_{N,SF}$	g N.g S_F^{-1}	0.03	0.0225	0.0375	Brun et al., 2002
68	$i_{N,XI}$	g N.g X_I^{-1}	0.02	0.015	0.025	Brun et al., 2002
69	$i_{N,XS}$	g N.g X_S^{-1}	0.04	0.03	0.05	Brun et al., 2002
70	$i_{N,BM}$	g N.g X_{BM}^{-1}	0.07	0.0665	0.0735	Brun et al., 2002
71	$i_{P,SF}$	g P.g S_F^{-1}	0.01	0.005	0.015	Brun et al., 2002
72	$i_{P,XI}$	g P.g X_I^{-1}	0.01	0.005	0.015	Brun et al., 2002
73	$i_{P,XS}$	g P.g X_S^{-1}	0.01	0.005	0.015	Brun et al., 2002
74	$i_{P,BM}$	g P.g X_{BM}^{-1}	0.02	0.015	0.025	Brun et al., 2002
75	$i_{TSS,XI}$	g TSS.g X_I^{-1}	0.75	0.7125	0.7875	Brun et al., 2002
76	$i_{TSS,XS}$	g TSS.g X_S^{-1}	0.75	0.7125	0.7875	Brun et al., 2002
77	$i_{TSS,BM}$	g TSS.g X_{BM}^{-1}	0.9	0.855	0.945	Brun et al., 2002
78	$i_{TSS,XPHA}$	g TSS.g X_{PHA}^{-1}	0.6	0.57	0.63	Brun et al., 2002
79	$i_{TSS,XPP}$	g TSS.g X_{PP}^{-1}	3.23	3.0685	3.3915	Brun et al., 2002

Nell'Allegato B vengono riportate le tabelle di sintesi dei risultati ottenuti dall'applicazione di ognuno dei metodi con i relativi valori dei coefficienti di sensitività. In particolare, nelle tabelle dell'Allegato B, per variabile e per metodo applicato, vengono indicati: il numero relativo ad ogni parametro (No. par.), il simbolo di ogni parametro, i valori dei coefficienti di sensitività per parametro ed il numero di importanza (rank.) di ogni parametro (1 per il parametro più sensibile, 79 per il parametro meno sensibile). I risultati

presentati nelle tabelle dell'Allegato B sono stati volutamente presentati suddividendo i risultati relativi ai metodi globali ed al metodo locale.

Per quanto riguarda il parametro F_{XS}, che esprime la frazione di substrato particellato lentamente biodegradabile presente nel refluo influente, non viene indicato alcun range di variazione in quanto il valore di tale parametro è stato ottenuto come il complemento ad uno dei valori di tutti gli altri parametri di frazionamento (F_{SF}, F_{SA}, F_{SI}, F_{XI} e F_{XH}). Anche per il parametro $i_{P,SI}$ (contenuto di fosforo nel substrato solubile inerte) non viene indicato alcun range in quanto il valore di tale parametro è sempre pari a zero e non è stata rilevata alcuna variazione in letteratura.

9.3.1 Definizione dei criteri di confronto

Come accennato nel prf. 9.1 il confronto tra i diversi metodi di analisi di sensitività applicati è stato effettuato a mezzo di opportuni criteri di confronto stabiliti sulla base delle indicazioni fornite dalla letteratura.

In particolare, sono stati definiti i seguenti cinque criteri di confronto:

1. efficienza computazionale (CE) che rappresenta uno degli aspetti fondamentali ai quali fare riferimento laddove il modello in questione, sul quale operare l'analisi di sensitività, risulta complesso; una lieve riduzione dell'efficienza computazionale può fornire significative variazioni nel tempo richiesto per l'esecuzione dell'analisi (Ravalico et al., 2005);
2. rilevanza (R) del metodo definita, in accordo a quanto proposto da Beck et al. (1997), come:

$$R = \frac{numero\ di\ fattori\ che\ inducono\ reale\ variazione\ degli\ output\ di\ interesse}{numero\ totale\ di\ fattori\ del\ modello}$$

   relativamente al valore di R è importante sottolineare il fatto che esso è funzione del valore della soglia discriminante scelta nella individuazione dei fattori (e/o parametri) che inducono variazione, per alcuni valori R può risultare pari ad 1 rendendo inutile l'analisi;
3. capacità del metodo di stimare l'interazione tra i parametri (PI); come noto, nei modelli del tipo ASM, lo stesso parametro viene coinvolto in processi differenti, l'effetto delle interazioni tra i parametri può pertanto giocare un ruolo chiave nella determinazione della risposta del modello;
4. consistenza tra i parametri, risultati sensibili nell'applicazione del metodo, ed i processi simulati in cui essi sono coinvolti; la consistenza

viene quantificata sulla base dell'esperienza e della conoscenza del modellatore sui processi;

5. capacità del metodo di quantificare la non linearità del modello (N-L).

9.3.2 Applicazione del metodo di analisi di sensitività SRC

Per l'applicazione del metodo SRC è stata, in prima battuta, generata una matrice (800×79) di parametri, utilizzando la tecnica di campionamento dello spazio parametrico Latin hypercube sampling (LHS) proposta da Iman and Conover (1980) ed implementata in ambiente R. Il numero di colonne della matrice rappresenta il numero di parametri del modello mentre il numero di righe rappresenta il numero di set di parametri campionati (800). Nell'applicazione della tecnica di campionamento LHS, una volta stabilito il range di variazione di ognuno dei parametri del modello (Tabelle 9.2a-9.2b) (il range è sempre lo stesso per l'applicazione di tutti i metodi e rappresenta il più ampio tra quelli desunti dalla letteratura) e considerata una distribuzione uniforme per ognuno di essi, sono state eseguite le seguenti operazioni:

- suddivisione del range di variazione di ognuno dei parametri in 800 intervalli di uguale probabilità (il numero 800 è stato stabilito dopo diverse prove e rappresenta il numero minimo di campioni per cui si ha la convergenza dei valori del coefficiente SRC per ogni parametro e variabile) e campionamento random, per ogni parametro, di un valore all'interno di ogni intervallo; alla fine di questo passo si hanno dunque 800 valori campionati per ogni parametro;
- combinazione casuale dei valori dei parametri campionati in modo da formare la matrice (800×79).

Eseguito il campionamento dei parametri sono state eseguite le simulazioni Monte Carlo rispettive ad ognuno dei set e calcolati i valori medi simulati di ognuna delle variabili prese in considerazione.
Successivamente è stato applicato il metodo di regressione lineare multipla SRC (prf. 4.5.3.1) ad ognuno dei valori medi simulati delle variabile considerate.
Come suggerito da Sin et al. (2011) tutti i parametri (i) il cui valore assoluto del coefficiente di regressione standardizzato, βi, risultava superiore a 0.1 sono stati considerati sensibili.

Per quanto riguarda la variabile $COD_{TOT,1}$ i seguenti parametri, elencati in ordine decrescente di importanza, sono risultati influenti sul valore di concentrazione medio simulato: $\{\mu_H, f, b_H, \mu_{AUT}\}$, vedi Tabella 1B. A titolo di esempio in Figura 9.10 vengono riportati i valori di β_i per ogni parametro con indicazione della soglia 0.1, dall'analisi della Figura 9.10 si evince che il valore di SRC e mediamente distribuito all'interno delle fasce (-0.1/+0.1).
Come evidenziato dalla Tabella 1B il coefficiente di determinazione della regressione lineare R^2 è pari a 0.35, tale risultato implica che il metodo SRC

non è in grado di decomporre in modo soddisfacente la varianza legata a tale variabile, infatti il modello risulta poco lineare per tale variabile. Inoltre, ricordiamo che Saltelli (2004) suggerisce che il coefficiente βi rappresenta una valida misura di sensitività nel caso in cui il valore di R^2 della regressione lineare multipla sia superiore a 0.7. Altre applicazione del metodo di regressione lineare a modelli del tipo ASM mostrano una spiccata linearità nel caso in cui le variabili di riferimento sono la concentrazione media di $N\text{-}NO_3$ effluente, $N\text{-}NH_3$ effluente, la produzione di fango ed il consumo di energia per l'aerazione in un impianto convenzionale con prede nitrificazione (Sin et al., 2010; Sin et al., 2011). Tali applicazioni tuttavia coinvolgono un numero di parametri limitato rispetto al caso specifico dello studio presentato in questa tesi.

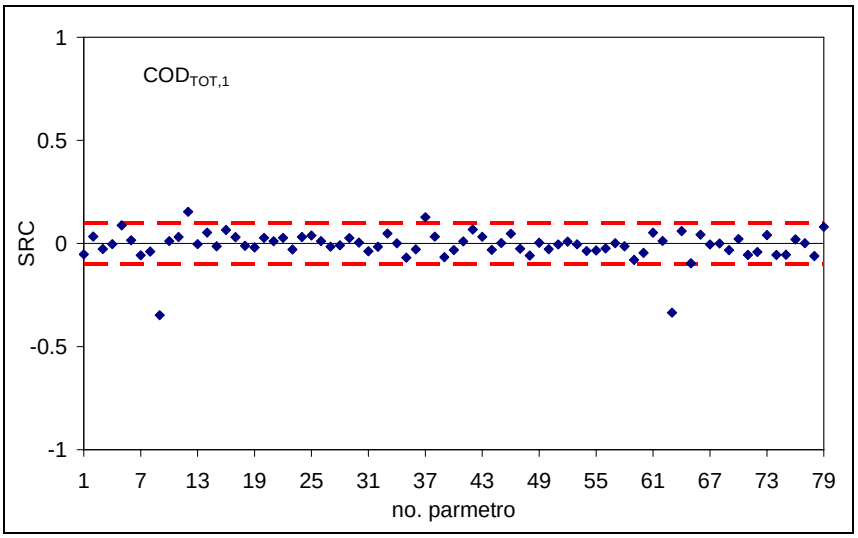


Figura 9.10 Valori di SRC (β_i) di ogni parametro per la variabile $COD_{TOT,1}$ (puntini) con indicazione della fascia +0.1 e -0.1 (linee tratteggiate)

L'ordine di importanza (ranking) riportato nella 3° e 13° colonna della Tabella 1B indica che il parametro più influente sulla variazione della concentrazione media di $COD_{TOT,1}$ è rappresentato dal parametro $\mu_{H.}$ Tale risultato, così come la sensibilità di $\mu_{AUT,}$ è in disaccordo con le condizioni anaerobiche della sezione 1. Non si riscontra alcuna influenza legata all'assimilazione anaerobica di substrato organico rapidamente biodegradabile a mezzo dei PAO.
L'effetto barriera *f*, esercitato dalla membrana sul substrato organico, risulta avere una elevata sensibilità sulla concentrazione $COD_{TOT,1}$ (β =-0.33). Essendo tale parametro legato esclusivamente al modello fisico (processo di separazione

fisica), le aspettative del modellatore potrebbero erroneamente indurlo a pensare che l'influenza sulla concentrazione $COD_{TOT,1}$ possa essere trascurabile. Tuttavia, tale influenza potrebbe essere dovuta alla presenza dei ricircoli di biomassa. Il valore negativo del coefficiente β conferma il fatto che un aumento del parametro *f* in valore assoluto determina una riduzione della concentrazione del $COD_{TOT,1.}$

Per quanto riguarda la variabile $S_{PO,1}$, presa come riferimento in quanto rappresentativa del processo anaerobico di rilascio di fosforo sotto forma di ortofosfato nel bulk liquido, è stato trovato un valore di R^2 pari a 0.49, dimostrando che per questa variabile il metodo SRC ha la capacità di rappresentare il 49% della varianza del modello. I parametri risultati sensibili, elencati in ordine decrescente di importanza, sono: { b_H, q_{PHA}, q_{PP}, f_{XI}, η_{FE}, Y_H, μ_{PAO}, K_H, Y_{PAO}} vedi Tabella 2B. Tra questi parametri q_{PHA} è certamente quello più rappresentativo del processo di rilascio di fosforo in condizioni anaerobiche, esso, come evidente dalla matrice del modello riportata in Allegato A, influenza in modo diretto il processo di accumulo di X_{PHA}, un aumento del valore di q_{PHA} comporta un aumento della concentrazione di S_{PO} nelle condizioni anerobiche. Quanto detto viene confermato dal valore positivo di SRC (0.32) (vedi Tabella 2B). Per quanto riguarda invece il set di parametri {μ_{PAO}, Y_{PAO}, q_{PP}} essi influenzano la cinetica dei processi aerobici ed anossici dei PAO, ciononostante la loro sensibilità per la variabile $S_{PO,1}$ viene spiegata nell'influenza indiretta legata alla presenza dei ricircoli.

I parametri {b_H, f_{XI}, η_{FE}} influenzano principalmente i processi di lisi degli organismi PAO e del substrato lentamente biodegradabile e possono quindi influenzare in modo indiretto la concentrazione di $S_{PO,1}$.

La variabile $S_{NO3,2}$ è stata considerata rappresentativa del processo di crescita anossica degli organismi eterotrofi (denitrificazione). Per tale variabile i parametri risultati sensibili, elencati in ordine decrescente di sensibilità, sono: {μ_H, $\eta_{NO3,H}$, Y_H} (Tabella 3B) . Anche in questo caso il valore di R^2 pari a 0.42 indica una media linearità del modello. I parametri {μ_H, Y_H} sono direttamente connessi al processo di crescita degli organismi eterotrofi in condizioni anossiche con utilizzo di acetato (S_A) e di substrato solubile fermentabile (S_F) mostrando una elevata consistenza tra parametri sensibili e processi. In particolare, il parametro che presenta la maggiore influenza sulla concentrazione di $S_{NO3,2}$ è la velocità di crescita degli eterotrofi, μ_H; il valore negativo del coefficiente β (–0.32), relativo a questo parametro dimostra che, in accordo ai processi biologici che si verificano all'interno del reattore anossico, un aumento del valore di tale parametro definisce una riduzione della concentrazione di $S_{NO3,2.}$ Il parametro $\eta_{NO3,H}$, che rappresenta il fattore di riduzione per la crescita anossica degli eterotrofi, presenta anch'esso una elevata consistenza con il processo di denitrificazione essendo presente nelle

espressioni cinetiche dei due processi di crescita degli organismi eterotrofi prima citati.

Per quanto riguarda la variabile $S_{PO4,3}$, presa in considerazione in quanto rappresentativa del processo aerobico di *luxury uptake*, i parametri risultati sensibili, elencati in ordine decrescente di sensibilità, sono: {$i_{P,XS}$, μ_H, b_{PAO}, $i_{P,BM}$} (Tabella 4B). Tale set di parametri rappresenta una buona affinità con il processo biologico di riferimento. Il parametro $i_{P,XS}$ che rappresenta il contenuto di fosforo in X_S influenza fortemente i processi idrolitici aerobici, a mezzo dei quali si ha una riduzione della concentrazione di S_{PO4} nel reattore aerobico, ed il processo di lisi di $X_{PAO.}$ Il parametro $i_{P,BM}$ che rappresenta il contenuto di fosforo nella biomassa influenza invece la concentrazione di S_{PO4} nel reattore aerobico per via del processo di crescita aerobica degli organismi eterotrofi non PAO e PAO. Quest'ultimo processo rappresenta il vero e proprio processo aerobico di *luxury uptake*. Per quanto riguarda il parametro μ_H esso nonostante non sia direttamente connesso al processo di crescita aerobica dei PAO può influenzare la concentrazione di S_{PO4} nel reattore aerobico per via del processo di crescita aerobica degli eterotrofi su S_A e su S_F. Infine, il parametro b_{PAO} (velocità di decadimento degli organismi PAO) influenza indirettamente il processo di *luxury uptake* in quanto da esso dipende il processo di lisi di X_{PAO}

Infine, la variabile $COD_{TOT,5}$ è stata presa in considerazione in quanto rappresentativa tanto dei processi che si verificano nel reattore aerobico quanto di quelli che si verificano (per lo più di natura fisica) all'interno del comparto delle membrane (sezione 4). Per tale variabile (ricordiamo sempre che nel presente studio si è fatto riferimento ai valori medi simulati) sono stati individuati i seguenti parametri sensibili (disposti sempre in ordine decrescente di importanza): {b_H, f, $K_{NH,H}$, μ_{AUT}, K_H, Y_H, β} (Tabella 5B). Sulla base dell'esperienza del modellatore tale set di parametri sensibili risulta essere abbastanza consistente con i processi (molteplici da giustificare il numero maggiore di parametri sensibili rispetto alle altre sezioni) che si verificano nel reattore aerobico e nel comparto delle membrane. Il parametro μ_{AUT}, potrebbe apparire inconsistente, tuttavia va ricordata la produzione di S_{UAP} legata alla crescita aerobica degli organismi autotrofi. E' importante sottolineare il fatto che in questo caso l'influenza dei parametri f e β (coefficiente di erosione del cake dinamico) viene giustificata come una influenza diretta.

Tabella 9.3 Tabella di sintesi dei parametri (da 1 a 40) risultati sensibili (x) per variabile con il metodo SRC

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	MLSS,1	MLSS,2	MLSS,3	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
1	K_H	x	x	x					x	x									x	x		
2	$\eta_{NO3,HYD}$																					
3	η_{FE}																		x	x		
4	K_O														x	x		x				
5	K_{NO3}																				x	
6	K_X																					
7	$K_{O,HYD}$																					
8	$K_{NO3,HYD}$																					
9	μ_H	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x		x	x		x			x	x
10	q_{FE}																					
11	$\eta_{NO3,H}$															x						
12	b_H				x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x		
13	K_F																					
14	K_{FE}																					
15	K_A																					
16	$K_{NH,H}$								x							x						
17	K_P																					
18	$K_{ALK,H}$																					
19	q_{PHA}																		x	x		
20	q_{PP}																		x	x		
21	μ_{PAO}																		x	x	x	x
22	$\eta_{NO3,PAO}$																					
23	b_{PAO}																				x	x
24	b_{PP}																					
25	b_{PHA}																					
26	K_{PS}																					
27	K_{PP}																					
28	K_{MAX}																					
29	K_{IPP}																					
30	K_{PHA}																					
31	$K_{O,PAO}$																					
32	$K_{NO3,PAO}$																					
33	$K_{A,PAO}$																					
34	$K_{NH,PAO}$																					
35	$K_{P,PAO}$																					
36	$K_{ALK,PAO}$																					
37	μ_{AUT}				x		x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x				
38	b_{AUT}																					
39	$K_{O,A}$																					
40	$K_{NH,A}$																					

Tabella 9.4 Tabella di sintesi dei parametri (da 41 a 79) risultati sensibili (x) per variabile con il metodo SRC

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	$MLSS_{,1}$	$MLSS_{,2}$	$MLSS_{,3}$	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
41	$K_{ALK,A}$																					
42	$K_{P,A}$																					
43	$K_{H,BAP}$																					
44	$K_{H,UAP}$																					
45	$K_{LaT,3}$																					
46	$K_{LaT,4}$																					
47	Y_H								x	x	x		x		x	x		x	x	x		
48	f_{XI}	x		x						x									x	x	x	x
49	Y_{PAO}																		x	x		
50	Y_{PO4}																					
51	Y_{PHA}																					
52	Y_A																					
53	f_{BAP}																					
54	f_{UAP}																					
55	F_{SF}																					
56	F_{SA}														x			x				
57	F_{SI}																					
58	F_{XI}																					
59	F_{XH}																					
60	β								x													
61	α																					
62	γ																					
63	f				x	x	x	x	x		x					x						
64	λ																					
65	C_E																					
66	$i_{N,SI}$																					
67	$i_{N,SF}$																					
68	$i_{N,XI}$														x			x				
69	$i_{N,XS}$														x	x		x				
70	$i_{N,BM}$																					
71	$i_{P,SF}$																					
72	$i_{P,XI}$																				x	x
73	$i_{P,XS}$																				x	x
74	$i_{P,BM}$																				x	x
75	$i_{TSS,XI}$																					
76	$i_{TSS,XS}$																					
77	$i_{TSS,BM}$																					
78	$i_{TSS,XPHA}$																					
79	$i_{TSS,XPP}$																					

Nelle Tabelle 9.3 e 9.4 vengono riportati i parametri risultati sensibili dall'applicazione del metodo SRC per ognuna delle variabili prese in

considerazione durante lo studio. La prima colonna rappresenta il numero d'ordine del parametro, la seconda il simbolo relativo al parametro i parametri risultati sensibili vengono indicati con una x. Le variabili sono state volutamente raggruppate in gruppi consistenti (MLSS, COD, N e P) al fine di agevolare l'analisi per le successiva fase di calibrazione.
Il valore della rilevanza R calcolato rispetto a tutte le variabili prese in considerazione risulta pari a 0.3.
Una valutazione qualitativa del responso globale del metodo SRC è stata fatta prendendo in considerazione il coefficiente di regressione normalizzato del modello (S_{MN}) definito come.

$$S_{MN} = \frac{\sum_{j=1}^{nv} \left| SRC(x_i)_j \right|}{\max\left(\sum_{i}^{n} \sum_{j=1}^{nv} \left| SRC(x_i)_j \right| \right)} \tag{9.4}$$

dove *nv* rappresenta il numero delle variabili di riferimento prese in considerazione durante l'analisi (nel nostro caso 21), mentre *n* rappresenta il numero di parametri considerati (nel nostro caso pari a 79).
In Figura 9.11 sono riportati i valori del coefficiente S_{MN} per ognuno dei parametri.

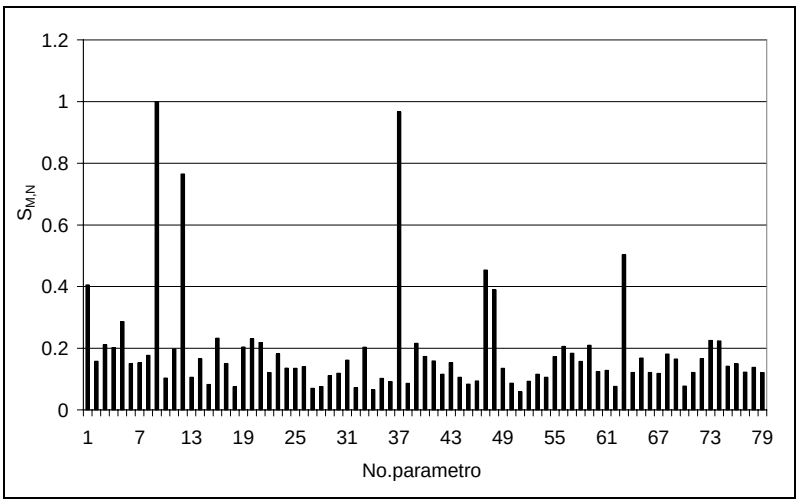


Figura 9.11 Valori di S_{MN} di ogni parametro (il parametro è indicato con il rispettivo numero)

Dall'analisi della Figura 9.11 si evince che, sulla base del valore di S_{MN}, i parametri μ_H, b_H e μ_{AUT} (il cui corrispondente numero è rispettivamente 9, 12 e 37) risultano avere una influenza significativa sulla risposta globale del modello, indicando una scarsa influenza legata all'attività degli organismi PAO e la predominanza dell'attività degli organismi eterotrofi non PAO ed autotrofi. Tuttavia, è importante sottolineare che una tale analisi viene fatta solo in via del tutto qualitativa, come analisi globale, da essa non possono essere estratte informazioni alcune riguardo tanto il processo di *factor fixing* quanto quello di *factor prioritization*, sottolineando l'importanza di eseguire l'analisi di sensitività sezione per sezione e variabile per variabile.

9.3.3 Applicazione del metodo di analisi di sensitività Morris screening

Per l'applicazione del metodo Morris screening, in accordo a quanto indicato dalla letteratura (Neumann (2010); Saltelli, 2000; Campolongo et al. 2007), si è scelto di adottare un numero *p*, di livelli della griglia di campionamento, pari a 5, un fattore di perturbazione Δ, del valore del singolo parametro, pari a 2/3 ed un numero di repliche *r* pari a 20. Il set di parametri campionati è risultato pertanto pari a 1600 (avendo considerato sempre i 79 parametri del modello) in accordo a quanto proposto da Morris (1991) (vedi prf. 4.4.3). Il metodo è stato applicato secondo le indicazioni fornite da Campolongo et al. (2007) che prevedono il riferimento, come misura di sensitività, al valore μ^* definito come il valore medio della distribuzione dei valori assoluti degli effetti elementari (G_i). Utilizzando gli 1600 set campionati sono state effettuate le simulazioni di Monte Carlo del modello sulla base delle quali è stato calcolato per ogni set il valore medio simulato relativo ad ognuna delle variabili prese in considerazione.

Tutti i parametri il cui valore di μ^* risultava superiore a 0.1 sono stati considerati sensibili. E' importante ricordare che mediante l'applicazione del metodo Morris screening è possibile estrarre informazioni qualitative riguardo all'interazione tra i parametri ed alla non linearità del modello a partire dal valore assunto dal coefficiente della deviazione standard della funzione di distribuzione degli effetti elementari (F_i) (vedi prf. 4.5.2.2).

I parametri risultati sensibili per la variabile $COD_{TOT,1}$, elencati in ordine decrescente di importanza, sono: {q_{FE}, K_{FE}, $K_{NH,A}$, $K_{LaT,3}$, b_{PHA}, K_A, $i_{P,XS}$, $K_{ALK,H}$, μ_{AUT}, F_{SI}, K_{NO3}, $i_{N,BM}$, $i_{N,XI}$} (Tabella 1B). In Figura 9.12 vengono riportati a titolo di esempio, per questa variabile, i valori di μ^* *versus* σ con indicazione della soglia discriminante per la selezione dei parametri sensibili. E' importante sottolineare, in questo contesto, che gli alti valori di σ indicano una forte non linearità del modello nei confronti di questa variabile ed una forte interazione

tra i parametri. E' tuttavia interessante precisare che tanto per la variabile $COD_{TOT,1}$ quanto per tutte le altre variabili prese in considerazione non si è mai riscontrato il caso di forte interazione per parametri risultati non sensibili per cui la scelta del set dei parametri sensibili è stata fatta tendendo conto del solo valore di μ^*.

La spiccata influenza dei parametri q_{FE} (costante di velocità per la fermentazione) e K_{FE} (costante di semisaturazione relativa alla fermentazione di S_F) è fortemente legata al processo di fermentazione che si verifica nel reattore anaerobico. Infatti, tanto q_{FE} quanto K_{FE} sono presenti nelle espressioni cinetiche di tale processo attraverso il quale si verifica essenzialmente la riduzione di concentrazione di S_F e l'aumento di concentrazione di S_A, dimostrando l'influenza sulla concentrazione di $COD_{TOT,1}$ di cui S_F ed S_A sono due frazioni. Il parametro $K_{ALK,H}$ è anch'esso presente nella espressione cinetica del processo di fermentazione. I parametro stechiometrico $i_{P,XS}$ (contenuto di P in X_S) influenza, tra gli altri, i processi di idrolisi anaerobica del substrato organico, che influenzano la concentrazione di S_F, e di lisi degli organismi eterotrofi che, invece, determina la produzione di BAP nel sistema causando una variazione di concentrazione di COD_{TOT} nel reattore anaerobico. Per quanto attiene F_{SI} (frazione di sostanza organica solubile inerte) influenza la concentrazione di $COD_{TOT,1}$ in quanto maggiore è tale frazione più lenta risulta la cinetica dei processi di degradazione della sostanza organica.

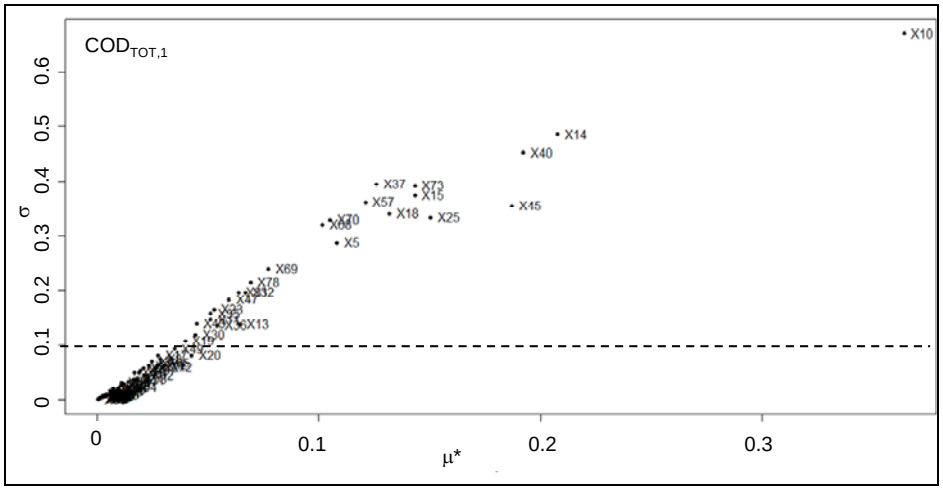


Figura 9.12 μ^* *vs* σ per la variabile $COD_{TOT,1}$

Tra i parametri risultati sensibili è necessario fare alcune precisazioni relativamente ad alcune incongruenze riscontrate. Per quanto attiene il set $\{K_{NH,A}, K_{LaT,3}, K_A, \mu_{AUT}\}$ rispettivamente, costante di semisaturazione della

crescita degli organismo autotrofi, coefficiente di scambio liquido-gas relativo al reattore aerobico parametro di semisaturazione per S_A e velocità di crescita degli autotrofi essi riguardano processi elusivamente di natura aerobica. Pertanto non è stata trovata, per tali parametri, alcuna congruenza.

I parametri risultati sensibili per la variabile $S_{PO,1}$, elencati in ordine decrescente di importanza, sono: {q_{PP}, $K_{LaT,3}$, K_{NO3}, Y_A, b_{PHA}, Y_H, q_{FE}, $K_{O,A}$, $K_{P,PAO}$, Y_{PHA}} (Tabella 2B). Analogamente al caso del $COD_{TOT,1}$ anche in questo caso viene riscontrata una elevata inconsistenza (parametro sensibile/processo) relativamente al set di parametri {q_{PP}, $K_{LaT,3,}$ $Y_{A,}$ $K_{O,A}$} connessi esclusivamente a processi di natura aerobica. La non linearità del modello relativamente a questa variabile è rappresentata dall'elevato valore di σ presentato dai parametri sensibili.

I seguenti parametri, elencati in ordine decrescente di importanza, sono risultati sensibili per la variabile $S_{NO3,2}$ (Tabella 3B): {F_{SI}, μ_{AUT}, Y_{PAO}, $K_{LaT,3}$, F_{SA}, $\eta_{NO3,HYD}$, γ, K_{NO3}, β}. L'influenza del parametro Y_{PAO} è legata alla crescita anossica dei PAO che, utilizzando durante il metabolismo come accettore di elettroni l'ossigeno combinato ai nitrati, determinano la variazione della concentrazione di $S_{NO3,2}$. Il parametro K_{NO3} è direttamente legato al processo di denitrificazione da parte dei PAO esso è infatti presente nelle funzioni di switch delle espressioni cinetiche che regolano i processi di crescita anossica dei PAO con uso di S_F ed S_A, confermando ancora una volta la forte influenza sul valore medio di $S_{NO3,2}$ dell'attività denitrificante dei PAO. Il parametro μ_{AUT} è rappresentativo della massima velocità di crescita aerobica degli organismi autotrofi, tale parametro può dunque solo indirettamente influenzare la concentrazione di nitrati all'interno del reattore anossico, una maggiore valore di μ_{AUT} assicura un maggiore carico di nitrati ricircolato dal reattore aerobico. Anche il coefficiente di scambio $K_{LaT,3}$ potrebbe solo indirettamente influenzare la concentrazione di nitrati nell'anossico. Per quanto riguarda l'influenza dei parametri legati al processo fisico non è stata individuata alcuna consistenza {γ, β}, rappresentati rispettivamente il coefficiente di compressione del cake dinamico e l'effetto deep bed cioè la quantità di particelle solubili trattenute dall'unità di spessore di cake, con il processo di denitrificazione. L'influenza dei parametri legati al frazionamento del COD influente {F_{SI}, F_{SA}} può essere spiegata con la maggiore o minore disponibilità di substrato organico necessario per il processo di denitrificazione. Valori medi inferiori di σ rispetto alle variabili già discusse mostrano un minore non linearità.

Per quanto riguarda la variabile $S_{PO4,3}$ i parametri risultati sensibili sono: {$K_{P,PAO}$, q_{PP}, K_{NO3}, q_{FE}, Y_{PHA}, Y_A, K_{FE}, $i_{N,BM}$, F_{SI}, K_{PHA}, $i_{N,XS}$, μ_{AUT}, K_H, Y_{PO4}} (Tabella 4B); tra di essi il set di parametri {$q_{PP,}$ Y_{PHA}, K_{PHA}} è legato al processo di crescita aerobica dei PAO (*phosphorus uptake*). Il set { q_{FE}, , Y_A, K_{FE}, $i_{N,BM}$,

K_{PHA}, $i_{N,XS}$, μ_{AUT}} risulta del tutto inconsistente. La consistenza globale viene considerata media.

Tabella 9.5 Tabella di sintesi dei parametri (da 1 a 40) risultati sensibili (x) per variabile con il metodo Morris

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	MLSS,1	MLSS,2	MLSS,3	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
1	K_H																				x	x
2	$\eta_{NO3,HYD}$									x	x	x	x	x	x		x	x				
3	η_{FE}																					
4	K_O																					
5	K_{NO3}	x	x	x	x	x	x	x			x		x		x			x	x	x	x	x
6	K_X																					
7	$K_{O,HYD}$																					
8	$K_{NO3,HYD}$									x		x								x		
9	μ_H									x		x		x			x			x		
10	q_{FE}	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x			x		x	x	x	x
11	$\eta_{NO3,H}$																					
12	b_H	x	x	x																		
13	K_F																					
14	K_{FE}				x	x	x	x		x		x		x	x	x	x	x			x	x
15	K_A				x	x	x	x														
16	$K_{NH,H}$																					
17	K_P	x	x	x																		
18	$K_{ALK,H}$				x	x	x	x														
19	q_{PHA}																					
20	q_{PP}	x	x	x						x		x		x		x	x		x	x	x	x
21	μ_{PAO}																					
22	$\eta_{NO3,PAO}$																					
23	b_{PAO}																					
24	b_{PP}																					
25	b_{PHA}				x	x	x	x		x									x	x		
26	K_{PS}																					
27	K_{PP}	x	x	x																		
28	K_{MAX}																					
29	K_{IPP}																					
30	K_{PHA}	x	x	x						x		x		x		x	x				x	x
31	$K_{O,PAO}$																					
32	$K_{NO3,PAO}$																					
33	$K_{A,PAO}$																					
34	$K_{NH,PAO}$																					
35	$K_{P,PAO}$																		x		x	x
36	$K_{ALK,PAO}$																					
37	μ_{AUT}				x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x	x			x	x
38	b_{AUT}																					
39	$K_{O,A}$																		x	x		
40	$K_{NH,A}$				x	x	x	x	x													

Tabella 9.6 Tabella di sintesi dei parametri (da 4 1 a 79) risultati sensibili (x) per variabile con il metodo Morris

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	MLSS,1	MLSS,2	MLSS,3	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
41	$K_{ALK,A}$									x		x										
42	$K_{P,A}$																					
43	$K_{H,BAP}$																					
44	$K_{H,UAP}$																			x		
45	$K_{LaT,3}$				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
46	$K_{LaT,4}$																					
47	Y_H	x	x	x						x		x		x	x	x	x	x	x	x		
48	f_{XI}																					
49	Y_{PAO}								x		x		x		x	x		x				
50	Y_{PO4}									x		x									x	x
51	Y_{PHA}																		x		x	x
52	Y_A									x		x		x	x		x	x	x	x	x	x
53	f_{BAP}																					
54	f_{UAP}																					
55	F_{SF}																					
56	F_{SA}										x		x	x		x	x					
57	F_{SI}	x	x	x	x	x	x	x			x		x		x	x		x			x	x
58	F_{XI}																					
59	F_{XH}																					
60	β										x		x			x						
61	α																					
62	γ									x	x	x	x	x	x		x	x				
63	f																					
64	λ																					
65	C_E																					
66	$i_{N,SI}$																					
67	$i_{N,SF}$																					
68	$i_{N,XI}$				x	x	x	x														
69	$i_{N,XS}$	x	x	x						x		x		x			x				x	x
70	$i_{N,BM}$	x	x	x	x	x	x	x		x		x		x		x	x				x	x
71	$i_{P,SF}$																					
72	$i_{P,XI}$																					
73	$i_{P,XS}$				x	x	x	x														
74	$i_{P,BM}$																					
75	$i_{TSS,XI}$																					
76	$i_{TSS,XS}$																					
77	$i_{TSS,BM}$														x			x				
78	$i_{TSS,XPHA}$																					
79	$i_{TSS,XPP}$																					

Per il $COD_{TOT,5}$ {Y_{PAO}, $K_{LaT,3}$, q_{FE}, $K_{NH,A}$} (Tabella 5B), tra di essi il parametro q_{FE}, legato al processo di fermentazione, risulta certamente

inconsistente con la variazione della concentrazione media di $COD_{TOT,5.}$ Il parametro $K_{NH,A}$ essendo legato alla crescita degli autotrofi, ci si aspetta, a differenza del risultato ottenuto, che abbia una influenza trascurabile su $COD_{TOT,5.}$ Mentre per quanto concerne $K_{LaT,3}$, tale parametro risulta fortemente legato alla degradazione della sostanza organica pertanto appare consistente. Infine, Y_{PAO} può influenzare solo parzialmente la concentrazione di $COD_{TOT,5}$, in quanto come nota la crescita degli organismi PAO in condizioni aerobiche implica il consumo del COD assimilato in fase anaerobica. A differenza di quanto l'esperienza del modellatore suggerisce nessuno dei parametri legati al processo fisico di separazione è risultato sensibile.

Nelle Tabelle 9.5 e 9.6 vengono riportati i parametri risultati sensibili dall'applicazione del metodo Morris screening per ognuna delle variabili prese in considerazione durante lo studio. Si ha un numero totale di parametri sensibili pari a 42, ed un conseguentemente valore di rilevanza R pari a 0.45.

Analogamente al caso di applicazione del metodo SRC, anche in questo caso è stata valutata la risposta di sensibilità (seppure ricordiamo sia sempre molto qualitativa) di tutti i parametri del modello calcolando i coefficienti normalizzati μ_N^* e σ_N . Tali coefficienti sono stati determinati utilizzando l'espressione 9.4 ed utilizzando i valori di μ^* e σ in luogo di quelli di SRC . In Figura 9.13 sono riportati i valori dei coefficienti μ_N^* e σ_N per ognuno dei parametri del modello.

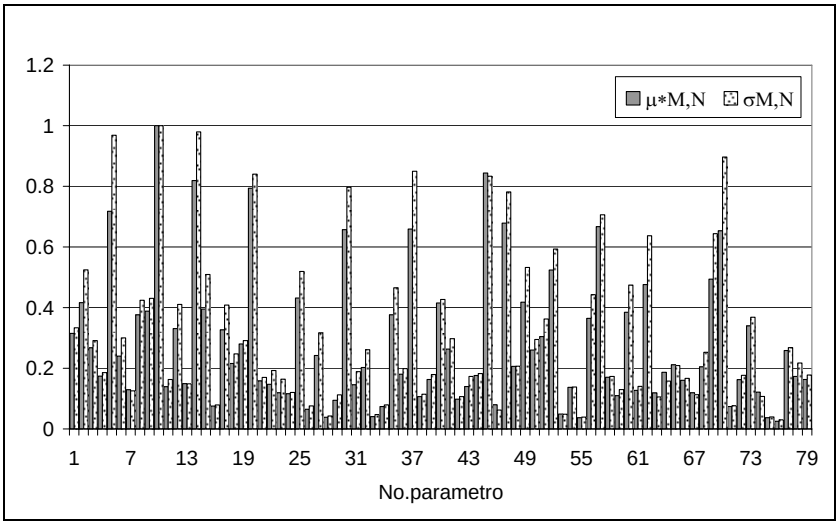


Figura 9.13 Valori di μ_N^* e σ_N di ogni parametro (il parametro è indicato con il rispettivo numero)

Dall'analisi della Figura 9.13 si evince che i parametri risultati più sensibili sono q_{FE}, K_{FE}, q_{PP}, e $K_{LaT,3}$ (il cui corrispondente numero è rispettivamente 10, 14, 20 e 45) risultano avere una influenza significativa sulla risposta globale del modello, indicando in questo caso una predominanza dei processi di fermentazione, del processo di crescita aerobica ed anossica dei PAO e dello scambio gas-liquido all'interno del reattore aerobico. Altra evidenza riguarda l'interazione dei parametri, rappresentata dal valore di σ_N, la quale presenta in media un valore pari al 90% del μ_N*. Risulta pertanto confermato il riferimento a solo valore di μ* per la selezione dei parametri sensibili.

9.3.4 Applicazione del metodo di analisi di sensitività Extended-FAST

Il metodo FAST è stato applicato nella versione estesa presentata da Saltelli et al. (1999) (prf. 4.5.1.1) attraverso la quale è possibile valutare sia l'effetto le primo ordine (S_i) che quello totale (S_{Ti}), quest'ultimo fornisce indicazioni riguardo al grado di interazione tra i parametri. E' importante ricordare il fatto che si è considerato che i range di incertezza dei parametri risultano non correlati tra di loro (ortogonali). Inoltre, la distribuzione di ognuno dei range è stata considerata uniforme. L'applicazione del metodo Extended-FAST è stata effettuata pertanto tenendo conto delle indicazioni fornite da Saltelli et al. (2004) per il calcolo dell'indice dell'effetto del primo ordine e dell'effetto totale nel caso di fattori di input ortogonali.

L'obiettivo nella applicazione di tale metodo è stato duplice: individuazione dei parametri sensibili (*factor fixing* e *factor prioritation*) e quantificazione del contributo dell'incertezza legata ad ogni parametro sulla varianza delle predizioni del modello. Per l'applicazione di tale metodo si è proceduto nel seguente modo:

- per ogni parametro *i* del modello è stato campionato un valore all'interno della propria distribuzione;
- è stata eseguita una simulazione di Monte Carlo mantenendo il valore del parametro *i* pari a quello campionato nel primo passo e campionando, in modo random, i valori di tutti gli altri parametri all'interno della loro distribuzione;
- calcolo del valore atteso della simulazione di Monte Carlo eseguita nel passo precedente;
- ripetizione dei primi tre passi per tutti i parametri del modello e calcolo della varianza dei valori attesi.

Il metodo è stato applicato eseguendo un numero di simulazioni di Monte Carlo pari a 500 per ogni parametro, in totale sono stati dunque eseguiti 39.500 simulazioni.

Per quanto riguarda la soglia discriminante per la selezione dei parametri sensibili si è scelto un valore dell'indice di sensitività, rappresentato dall'indice dell'effetto del primo ordine $S_{i,}$ di 0.01. Tale scelta è esclusivamente funzione della soglia definita per il coefficiente β, per il quale è stato scelto un valore di 0.1, come noto infatti il quadrato di tale coefficiente per ogni parametro rappresenta la varianza del modello associata ad ogni parametro; in tal modo è stato possibile confrontare i risultati. Tutti i parametri aventi valore di S_i superiore a 0.01 sono stati considerati sensibili. Inoltre, nella selezione dei parametri sensibili si è anche tenuto in conto, per quei parametri il cui valore di S_i fosse inferiore a 0.01, dell'indice S_{Ti}. Come noto infatti, la condizione necessaria e sufficiente per cui un parametro possa essere fissato in qualunque punto dello spazio parametrico (ed essere pertanto considerato non sensibile), senza determinare variazioni nella risposta del modello, è che il valore dell'indice S_{Ti} sia pari a zero. Nel caso specifico dell'applicazione del metodo al modello ASM2d-SMP-P si è notata una elevata interazione tra i parametri per cui, in taluni casi, si è riscontrato che dell'indice S_{Ti} risultava elevato a fronte di bassi valori di S_i. Si è scelto, sulla base di valutazioni del tutto soggettive, non avendo trovato indicazioni in letteratura, di definire per ogni parametro *i*, una volta noti i relativi valori degli indici S_i e di S_{Ti}, un coefficiente che definisse l'interazione normalizzata (INT_N), calcolato come segue:

$$INT_N(i) = \frac{S_{Ti} - S_i}{\max\left(INT_N(n)\right)} \tag{9.5}$$

dove $max(INT_N(n))$ rappresenta il valore massimo del coefficiente di interazione degli *n* parametri del modello. Tutti i parametri il cui valore di S_i risultava inferiore a 0.01 ed aventi un valore di INT_N superiore a 0.5 sono stati considerati pure sensibili. La scelta della soglia in tal caso è stata fatta sulla base di una valutazione globale dei valori di INT_N dei parametri per ogni variabile. Il valore 0.5 è risultato imposto dopo avere fatto una valutazione globale delle interazioni tra i parametri. In particolare è stato scelto come il valore che forniva un giusto compromesso tra il numero totale di parametri e il numero di parametri detti sensibili.

Entrando nel dettaglio dei risultati, ottenuti dall'applicazione del metodo Extended-FAST, si riscontra che per la variabile $COD_{TOT,1}$ i seguenti parametri, elencati in ordine decrescente di importanza, sono risultati sensibili: {μ_H, f, b_H, K_H, C_E} (Tabella 1B). In Figura 9.14 a titolo di esempio vengono riportati gli istogrammi rappresentanti i valori di S_i e di S_{Ti} (somma tra barra bianca e grigia) di ogni parametro per la variabile $COD_{TOT,1.}$ E' importante sottolineare il fatto che per tale variabile la selezione è stata effettuata tenendo conto dei soli valori dell'indice S_i in quanto tutti i parametri aventi valore di S_{Ti} superiore a 0.5 risultano già essere sensibili rispetto al solo valore di S_i. La interazione

globale tra i parametri è tuttavia risultata elevata, come mostrato dall'elevato valore (11.42) dalla somma degli indici S_{Ti}. Il valore della somma degli indici del primo ordine è invece pari a 0.57, indicando che gli indici del primo ordine sono in grado di rappresentare esclusivamente il 57% della varianza totale del modello. Esso pertanto risulta non lineare e/o non additivo.

I seguenti parametri, elencati in ordine decrescente di importanza, sono sensibili per la variabile $S_{PO,1}$ (Tabella 2B): {b_H, q_{PHA}, q_{PP}, Y_H, K_H, f_{XI}, η_{FE}, μ_H, μ_{AUT}, F_{SF}, K_O, μ_{PAO}, F_{XI}, F_{SA}, $i_{N,XS}$, $K_{NH,H}$}, tale ordine è relativo ai soli parametri definiti sensibili per il relativo valore di S_i. In questo caso si nota che in generale, a parte per qualche parametro (K_O, Y_H, μ_{AUT}) il set di parametri sensibili è abbastanza consistente. E' tuttavia stata riscontrata una particolarità nei risultati. A fronte di un valore della somma degli indici del primo ordine pari a 0.99 (tale risultato indica che il modello per questa variabile è additivo) ci si aspetta, avendo considerato parametri aventi range di incertezza ortogonali, che il valore della somma di S_{Ti} sia basso. Infatti, come indicato da Saltelli et al., (2004) nel caso di input ortogonali e di modelli additivi il complemento ad 1 della somma degli indici del primo ordine fornisce il valore delle interazioni di ogni ordine del modello.

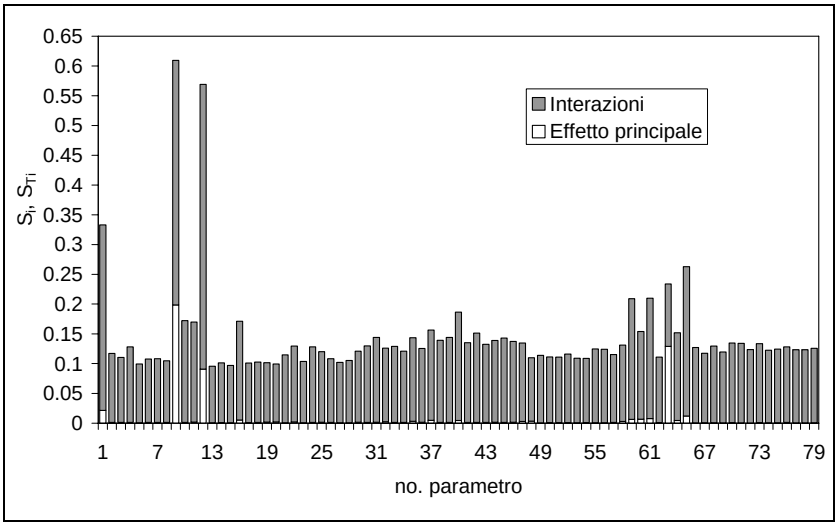


Figura 9.14 Valori di Si (barra bianca), interazioni (barra grigia) ed S_{Ti} per ogni parametro

La spiegazione di tale risultato è da ricercarsi certamente nella complessità del modello e nell'elevato numero di parametri e variabili coinvolti nell'analisi. Tutte le applicazioni riscontrate del metodo Extended-FAST fanno riferimento a modelli il cui numero di parametri coinvolti è basso, perché troppo oneroso dal punto di vista computazionale per modelli complessi. Per via della forte

interazione riscontrata è stato pertanto necessario selezionare, tra i parametri il cui valore di S_i risultava minore di 0.01, un set di parametri che per via dell'elevato valore di S_{Ti} non possono essere fissati in qualsiasi punto dello spazio parametrico. Tali parametri sono b_{AUT}, $K_{O,A}$, $K_{NH,A}$, $K_{ALK,A}$, $K_{P,A}$, $K_{H,BAP}$, $K_{H,UAP}$, $K_{LaT,3}$, $K_{LaT,4}$ e $Y_{PAO.}$

I seguenti parametri, elencati in ordine decrescente di importanza, sono risultati sensibili per la variabile $S_{NO3,2}$ (Tabella 3B): {μ_H, Y_H, b_H, K_H, f_{XI}, $\eta_{NO3,HYD}$, F_{SF}}, tra di essi i parametri μ_H e Y_H sono fortemente legati al processo di denitrificazione, da essi dipende infatti il processo di crescita anossica degli organismi eterotrofi. I parametri $\eta_{NO3,HYD}$ e K_H risultano invece influenzare non il processo di denitrificazione in se ma, poiché sono essenzialmente legati ai processi idrolitici, possono influenzare la concentrazione di nitrati nel reattore anossico per via dei ricircoli. Il valore della somma degli indici del primo ordine è pari a 0.83 (83% della varianza del modello) mentre la somma di S_{Ti} è di 3.14. Anche nel caso di $S_{NO3,2}$ la selezione dei parametri sensibili è stata fatta solo sulla base del valore di S_i.

I seguenti parametri, elencati in ordine decrescente di importanza sono risultati sensibili per la variabile $S_{PO4,3}$ (Tabella 4B): {$i_{P,XS}$, μ_H, q_{PP}, b_{PAO}, $i_{P,SF}$, $i_{P,XI}$, q_{PHA}, f_{XI}, b_H, F_{SA}, K_H} mostrando un buona consistenza con il processo.

Tabella 9.7 Tabella di sintesi dei parametri (da 1 a 40) risultati sensibili (x) per variabile con il metodo E-FAST

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	MLSS,1	MLSS,2	MLSS,3	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	CTN_5	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
1	K_H	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x			x	x	x	x	x
2	$\eta_{NO3,HYD}$									x	x	x	x									
3	η_{FE}									x		x							x	x		
4	K_O									x		x			x	x		x	x	x		
5	K_{NO3}																					
6	K_X																					
7	$K_{O,HYD}$																					
8	$K_{NO3,HYD}$																					
9	μ_H	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x	x		x	x	x	x	x
10	q_{FE}																					
11	$\eta_{NO3,H}$														x	x		x				
12	b_H	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x	x	x
13	K_F																					
14	K_{FE}																					
15	K_A																					
16	$K_{NH,H}$								x							x			x			
17	K_P																					
18	$K_{ALK,H}$																					
19	q_{PHA}																		x	x	x	x
20	q_{PP}																		x	x	x	x
21	μ_{PAO}																		x	x		
22	$\eta_{NO3,PAO}$																					
23	b_{PAO}																				x	x
24	b_{PP}																					
25	b_{PHA}																					
26	K_{PS}																					
27	K_{PP}																					
28	K_{MAX}																					
29	K_{IPP}																					
30	K_{PHA}																					
31	$K_{O,PAO}$																					
32	$K_{NO3,PAO}$																					
33	$K_{A,PAO}$																					
34	$K_{NH,PAO}$																					
35	$K_{P,PAO}$																					
36	$K_{ALK,PAO}$																					
37	μ_{AUT}								x	x		x		x	x	x	x	x	x	x		
38	b_{AUT}																					
39	$K_{O,A}$																					
40	$K_{NH,A}$																					

Tabella 9.8 Tabella di sintesi dei parametri (da 41 a 79) risultati sensibili (x) per variabile con il metodo E-FAST

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	$MLSS_{,1}$	$MLSS_{,2}$	$MLSS_{,3}$	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
41	$K_{ALK,A}$																					
42	$K_{P,A}$																					
43	$K_{H,BAP}$																					
44	$K_{H,UAP}$																					
45	$K_{LaT,3}$																					
46	$K_{LaT,4}$																					
47	Y_H	x	x	x						x	x	x	x		x	x		x	x	x		
48	f_{XI}	x	x	x						x	x	x	x						x	x	x	x
49	Y_{PAO}																					
50	Y_{PO4}																					
51	Y_{PHA}																					
52	Y_A																					
53	f_{BAP}																					
54	f_{UAP}																					
55	F_{SF}									x	x		x						x	x		
56	F_{SA}														x			x	x		x	x
57	F_{SI}																					
58	F_{XI}									x									x	x		
59	F_{XH}																					
60	β																					
61	α																					
62	γ																					
63	f				x	x	x	x	x													
64	λ																					
65	C_E				x	x	x	x	x													
66	$i_{N,SI}$																					
67	$i_{N,SF}$																					
68	$i_{N,XI}$																					
69	$i_{N,XS}$														x	x		x	x	x		
70	$i_{N,BM}$																					
71	$i_{P,SF}$																				x	x
72	$i_{P,XI}$																				x	x
73	$i_{P,XS}$																				x	x
74	$i_{P,BM}$																					x
75	$i_{TSS,XI}$																					
76	$i_{TSS,XS}$																					
77	$i_{TSS,BM}$																					
78	$i_{TSS,XPHA}$																					
79	$i_{TSS,XPP}$																					

Anche in questo caso molti parametri il cui valore di Si risulta inferiore a 0.01 presentano una interazione elevata pertanto si è scelto, sulla base del criterio sopra esposto, di ritenere influenti (a causa delle interazioni) i seguenti

parametri: $\eta_{NO3,HYD}$, $K_{O,}$ $K_{NO3,}$ $K_{NO3,HYD}$, $K_{NH,H,}$ $\eta_{NO3,PAO,}$ $K_{PHA,}$ $K_{O,PAO,}$ $K_{NO3,PAO,}$ $K_{A,PAO,}$ $K_{NH,PAO,}$ μ_{AUT}, $K_{ALK,PAO}$, F_{XI}, $i_{P,XS}$, $i_{TSS,XI}$, $i_{TSS,XS}$, $i_{TSS,XPHA}$, $i_{TSS,XPP.}$

Infine, per quanto riguarda la variabile $COD_{TOT,5,}$ sulla base del solo valore di S_i sono stati individuati i seguenti parametri some sensibili (Tabella 5B): {f, μ_H, b_H, $K_{NH,H}$, μ_{AUT}, K_H, C_E}. Tale set di parametri mostra una grande consistenza con il processo di separazione fisica, rappresentata dall'influenza dei parametri f e $C_{E.}$ In generale il set, a meno che per il parametro μ_{AUT}, è consistente anche con i processi biologici aerobici che influenzano la concentrazione di COD nel permeato. Analogamente ad alcune delle variabili sopra esposte, anche in questo caso è stata riscontrata, per alcuni parametri, una elevata interazione e pertanto si è scelto di non mantenerli fissi ma di considerali come sensibili. Tali parametri sono Y_{PAO}, Y_{PO4}, F_{SF}, F_{SA}, F_{SI}, F_{XI}, F_{XH}, α, γ, f e λ. Anche in questo caso, analogamente al caso di $S_{PO,1}$, è stato riscontrato che, nonostante la somma dei valori di S_i sia pari a 0.89, la somma dei valore degli indici S_{Ti} è pari a 12.43.

L'applicazione del metodo Extended-FAST ha condotto alla rilevazione di 25 parametri sensibili (selezionati solo sulla base del valore si S_i) pertanto il valore di R è risultato pari a circa 0.32.
Nelle Tabelle 9.7 e 9.8 vengono riportati i parametri risultati sensibili per ognuna delle variabili prese in considerazione.

9.3.5 Applicazione del metodo di analisi di sensitività OAT

Per quanto attiene l'analisi di sensitività di tipo locale è stata adottata la tecnica messa a punto nell'ambito del lavoro svolto in questa tesi, descritta nel Capitolo 8, la quale fa in parte riferimento alla metodologia proposta da Weijer e Vanrolleghem (1997).

L'analisi di sensitività OAT è stata condotta al fine di individuare quale fosse l'influenza che la variazione di un solo parametro ha sull'output del modello. In tal modo è stato possibile individuare, seppure con i limiti ampiamente discussi nel Capitolo 4 di una analisi del tipo OAT, quanto i parametri del modello influenzino la risposta del modello. E' importante sottolineare il fatto che laddove l'analisi sia di tipo locale come suggerito da Sin et. al (2008) è importante che venga eseguita una opportuna analisi di identificabilità dei parametri. In tale studio è stata condotta solo una analisi di sensitività in quanto l'obiettivo del modellatore era quello di confrontare i risultati delle diverse tecniche di analisi per il caso specifico e di selezionare la tecnica più adeguata.

L'analisi è stata condotta effettuando, per ogni parametro, 200 simulazioni di Monte Carlo. In particolare, per ogni parametro è stato campionato in modo

random un valore all'interno del proprio range di variazione mantenendo il valore di tutti gli altri parametri fisso ed uguale al valore di *default*. Sono state dunque effettuate 15800 simulazioni di Monte Carlo. In accordo a quanto proposto da Weijer e Vanrolleghem (1997) tutti i parametri aventi coefficiente di sensitività riscalato, $S_{s,i}$ maggiore di 0.1 sono stati considerati sensibili. Nelle Tabelle 6B-9B è possibile trovare ritrovare il valore del coefficiente $S_{s,i}$ di ogni parametro per ogni variabile ed il ranking di importanza dei parametri.

Per quanto riguarda la variabile $COD_{TOT,1}$ i seguenti parametri sono risultati sensibili: {Y_H, f_{XI}, f_{UAP}, $F_{XI,}$ λ}, tale set a meno che per il parametro F_{XI} (concentrazione di COD particellato inerte nell'influente) presentano una forte inconsistenza con i processi biologici predominanti che determinano la variazione di COD_{TOT} nel reattore anaerobico.

Per la variabile $S_{PO,1}$ i seguenti parametri sono risultati sensibili:{Y_H, f_{XI}, Y_{PAO}, f_{UAP}, F_{SF}, λ, C_E, K_H, $\eta_{NO3,HYD}$, η_{FE}, K_O, K_X, μ_H, b_H, q_{PHA}, b_{PAO}, b_{PHA}, μ_{AUT}}. Tra questi parametri q_{PHA} è certamente quello più rappresentativo del processo di rilascio di fosforo in condizioni anaerobiche tuttavia il suo numero di ranking è pari a 9 su 18 parametri risultati sensibili. Si riscontra inoltre, la sensibilità di parametri che riguardano per lo più i processi aerobici od anossici quali {Y_{PAO}, $\eta_{NO3,HYD}$, K_O, μ_H, μ_{AUT}} per i quali si nota una forte inconsistenza. Anche l'influenza del parametro f_{UAP} risulta inconsistente, a fronte del fatto che, come detto nel Capitolo 7, si è considerata trascurabile la frazione di azoto e fosforo nei BAP e negli UAP.

I parametri {b_H, f_{XI}, η_{FE} } influenzano principalmente i processi di lisi degli organismi PAO e del substrato lentamente biodegradabile e possono quindi influenzare in modo indiretto la concentrazione di $S_{PO,1}$.
I seguenti parametri sono risultati sensibili per la variabile $S_{NO3,2}$: {K_X, b_{AUT}, $K_{NH,A}$, $K_{P,A}$, $K_{H,BAP}$, $K_{LaT,3}$, $K_{LaT,4}$, Y_H, Y_{PO4}, Y_{PHA}, Y_A, f_{UAP}, F_{SI}, λ, $i_{N,XS}$, $i_{N,BM}$, $i_{TSS,XI}$, $i_{TSS,XS}$, $i_{TSS,BM,}$ $i_{TSS,XPHA}$, $i_{TSS,XPP}$}. Per quanto riguarda i parametri relativi ai fattori di conversione della biomassa {$i_{TSS,XI}$, $i_{TSS,XS}$, $i_{TSS,BM,}$ $i_{TSS,XPHA}$, $i_{TSS,XPP}$} sembrano essere del tutto inconsistenti. Per quanto riguarda invece i parametri $i_{N,XS}$ e $i_{N,BM}$ che esprimono rispettivamente il contenuto di azoto nel substrato lentamente biodegradabile e nella biomassa possono avere solo una influenza indiretta sul processo di rimozione globale dell'azoto. Per quanto riguarda il parametro Y_H esso risulta essere consistente al processo di denitrificazione rientrando nei coefficienti stechiometrici relativi alla crescita anossica degli organismi eterotrofi con utilizzo di S_A ed S_F. I parametri relativi allo scambio gas-liquido, $K_{LaT,3}$ e $K_{LaT,4}$, essi possono solo indirettamente influenzare la concentrazione di nitrati nel reattore anossico, per via dei ricircoli, in quanto da essi dipende la capacità di nitrificazione nel reattore aerobico. Per quanto il parametro $K_{H,BAP}$ è legato ai processi idrolitici che coinvolgono i BAP e pertanto si considera inconsistente. Analogo discorso vale per gli altri parametri sensibili per i quali non è stata riscontrata alcuna consistenza.

I seguenti parametri sono risultati sensibili per la variabile $S_{PO,3}$: {$K_{LaT,4}$, Y_A, f_{UAP}, F_{SI}, λ, $i_{TSS,XI}$, $i_{TSS,XS}$, $i_{TSS,BM}$, $i_{TSS,XPHA}$, $i_{TSS,XPP}$}. Relativamente ai parametri di conversione {$i_{TSS,XI}$, $i_{TSS,XS}$, $i_{TSS,BM}$, $i_{TSS,XPHA}$, $i_{TSS,XPP}$} essi risultano a inconsistenti a meno degli ultimi due che influenzano la concentrazione di $S_{PO,3}$ in quanto legati alle variabili X_{PHA} e X_{PP} (prodotti organici di accumulo dei PAO e polifosfati accumulati nei PAO). La frazione di substrato inerte nel refluo può solo indirettamente influenzare l'intero processo biologico di rimozione del substrato, una maggiore frazione inerte, a spese di una ridotta frazione di substrato rapidamente biodegradabile, limita la cinetica di rilascio nel reattore anaerobico e di conseguenza quella di acquisizione in fase aerobica. Il parametro $K_{LaT,4}$ può anch'esso influenzare indirettamente la cinetica di acquisizione del fosforo in condizioni aerobiche in quanto da esso dipende la condizione di aerobico nel reattore 4. E' stato già discusso il fatto che condizioni di microzone anaerobiche, all'interno del reattore delle membrane o all'interno del cake , provocano un successivo rilascio di fosforo che giungendo, attraverso il ricircolo, nel reattore aerobico ne influenza la concentrazione al suo interno. Per quanto attiene agli altri parametri non è stata riscontrata alcuna dipendenza se non di tipo indiretta per λ.

Il set di parametri risultato sensibile per la variabile $COD_{TOT,5}$ è il seguente{Y_H, f_{XI}, f_{BAP}, F_{SI}, f, λ }; tale set presenta una ottima consistenza con i processi, sia biologici che fisici, che limitano la concentrazione del COD nel permeato.

Analogamente al caso di applicazione del metodo SRC e Morris, anche in questo caso è stata valutata la risposta di sensibilità di tutti i parametri del modello calcolando il coefficiente di sensitività riscalato e normalizzato ($S_{S,N}$) per tutte le variabili in accordo all'espressione 9.4. In Figura 9.15 vengono riportati i valori di $S_{S,N}$ per tutti parametri. Dall'analisi qualitativa fornita dalle informazioni riportate in Figura 9.15 si evidenzia che il parametro che presenta una influenza globale ed assoluta maggiore è il parametro λ. Tale risultato contrasta con la logica processistica dell'impianto in esame in cui, poco verosimilmente la risposta globale del modello può essere addebitata alla capacità del cake layer di trattenere sostanze solubili. Tale caratteristica del cake layer può solo contribuire alla rimozione di una frazione del COD_{TOT} a valle del completamento del processo di degradazione biologica. Tale risultato è comunque del tutto qualitativo, va inoltre ricordato che nel contesto della calibrazione OAT, in cui non si tiene conto della interazione tra i parametri, una analisi globale di tale tipo può esser fortemente inficiata.

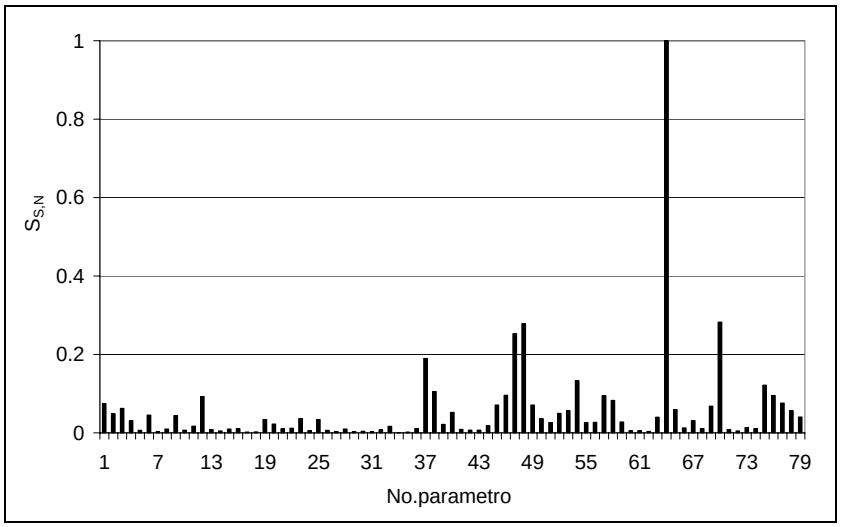


Figura 9.15 Valori di $S_{S,N}$ per ogni parametro

Nelle Tabelle 9.9 e 9.10 viene riportata la sintesi dello studio di sensitività condotto secondo il metodo locale OAT. I dati relativi al ranking dei parametri ed ai valori del coefficiente di sensitività per ogni parametro sono riportati nelle Tabelle 6B e 7B.

Complessivamente l'applicazione del metodo ha fornito 43 parametri sensibili, il valore della rilevanza R risulta pari a 0.54.

Tabella 9.9 Tabella di sintesi dei parametri (da 1 a40) risultati sensibili (x) per variabile con il metodo OAT

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	MLSS,1	MLSS,2	MLSS,3	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
1	K_H										x								x	x		
2	$\eta_{NO3,HYD}$										x								x	x		
3	η_{FE}										x								x	x		
4	K_O																		x			
5	K_{NO3}																					
6	K_X										x		x						x			
7	$K_{O,HYD}$																					
8	$K_{NO3,HYD}$																					
9	μ_H										x								x			
10	q_{FE}																					
11	$\eta_{NO3,H}$										x											
12	b_H	x	x	x				x	x		x								x			
13	K_F																					
14	K_{FE}																					
15	K_A																					
16	$K_{NH,H}$																					
17	K_P																					
18	$K_{ALK,H}$																					
19	q_{PHA}																		x	x		
20	q_{PP}																		x	x		
21	μ_{PAO}																					
22	$\eta_{NO3,PAO}$																					
23	b_{PAO}																		x			
24	b_{PP}																					
25	b_{PHA}																		x	x		
26	K_{PS}																					
27	K_{PP}																					
28	K_{MAX}																					
29	K_{IPP}																					
30	K_{PHA}																					
31	$K_{O,PAO}$																					
32	$K_{NO3,PAO}$																					
33	$K_{A,PAO}$																					
34	$K_{NH,PAO}$																					
35	$K_{P,PAO}$																					
36	$K_{ALK,PAO}$																					
37	μ_{AUT}									x		x		x			x		x	x		
38	b_{AUT}												x	x			x					
39	$K_{O,A}$													x			x					
40	$K_{NH,A}$												x	x			x					

Tabella 9.10 Tabella di sintesi dei parametri (da 41 a 79) risultati sensibili (x) per variabile con il metodo OAT

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	MLSS,1	MLSS,2	MLSS,3	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	CTN_5	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
41	$K_{ALK,A}$																					
42	$K_{P,A}$												X									
43	$K_{H,BAP}$												X									
44	$K_{H,UAP}$																					
45	$K_{LaT,3}$						X						X									
46	$K_{LaT,4}$						X						X								X	X
47	Y_H	X	X	X	X	X		X	X		X		X						X	X		
48	f_{XI}	X	X	X	X	X	X		X		X								X	X		
49	Y_{PAO}										X								X	X		
50	Y_{PO4}						X						X							X		
51	Y_{PHA}						X						X									
52	Y_A						X						X								X	X
53	f_{BAP}							X	X													
54	f_{UAP}	X		X	X	X	X	X			X		X						X		X	X
55	F_{SF}										X								X			
56	F_{SA}										X											
57	F_{SI}						X	X	X		X		X								X	X
58	F_{XI}	X		X	X	X					X											
59	F_{XH}																					
60	β																					
61	α																					
62	γ																					
63	f							X	X													
64	λ	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
65	C_E									X									X	X		
66	$i_{N,SI}$																					
67	$i_{N,SF}$										X											
68	$i_{N,XI}$																					
69	$i_{N,XS}$												X			X		X				X
70	$i_{N,BM}$						X						X		X	X		X				X
71	$i_{P,SF}$																					
72	$i_{P,XI}$																					
73	$i_{P,XS}$																					
74	$i_{P,BM}$																					
75	$i_{TSS,XI}$	X	X	X			X						X								X	
76	$i_{TSS,XS}$						X						X								X	X
77	$i_{TSS,BM}$	X	X	X			X						X								X	X
78	$i_{TSS,XPHA}$	X					X						X								X	X
79	$i_{TSS,XPP}$						X						X								X	X

9.3.6 Confronto tra i metodi

Nel prf. 9.3.1 sono stati presentati i criteri di confronto adottati al fine di estrapolare, tra i metodi considerati, quello che risponde maggiormente alle esigenze di facile applicabilità, riduzione dei costi computazionali e consistenza tra risultati e processi. La assegnazione del valore o del giudizio relativo ad ognuno dei criteri introdotti è stata effettuata sulla base di una analisi dettagliata dei risultati relativi ad ognuna delle 21 variabili considerate e dal confronto (quando possibile) tra i risultati ottenuti con i diversi metodi.

Un primo confronto è stato effettuato tra i metodi globali nel tentativo di analizzare quanto, tenuto conto delle scelte di campionamento dei parametri e numero di run del modello, i risultati ottenuti fossero in accordo e/o in disaccordo tra di loro, e di spiegarne le cause. Va innanzitutto precisato che la scelta del numero di ripetizioni, per quanto attiene i metodi Morris screening e Extended-FAST (rispettivamente r=20, N_{MC}=500), è stata fatta sulla base del valore minimo indicato in letteratura. Tale scelta è legata alle esigenze di ridurre al minimo il tempo computazionale richiesto per l'applicazione di tali metodi che, come noto, richiedono un numero di simulazioni (molto maggiore rispetto al metodo SRC) che cresce proporzionalmente al numero di ripetizioni stabilito.

Il confronto analitico dei metodi di tipo globale, in accordo a quanto indicato in letteratura, (Campolongo et al., 2007; Saltelli et al., 2008; Saltelli et al., 2004; Neumann et al; 2009) è stato basato sul significato intrinseco degli indici estrapolati da ognuno di essi. Per quanto riguarda il metodo SRC, come suggerisce la stessa definizione (Equazione 4.27), il quadrato del coefficiente β_i (relativo al parametro *i-simo*) rappresenta la frazione di varianza del modello associata a tale parametro (Saltelli et. al (2004); Saltelli et. al., (2008)). Per l'analisi tra i metodi SRC ed Exdended-FAST è dunque necessario confrontare il valore di β^2_i con il valore dell'indice dell'effetto del primo ordine S_i. Inoltre, per ogni variabile, dal confronto tra i valori di $\Sigma\beta_i^2$ e ΣS_i (colonna 4 e 5 di Tabella 9.11) (estese a tutti i parametri, *i*) è possibile verificare la capacità che il metodo SRC ha di descrivere la varianza del modello rispetto al metodo Exdended-FAST.

Per quanto riguarda, invece, il metodo Morris screening, Campolongo et al. (2007) hanno dimostrato che il parametro μ^* rappresenta una buona approssimazione dell'indice dell'effetto totale, S_{Ti}, calcolato mediante il metodo Extended-FAST, nonostante il modello utilizzato dagli autori fosse non lineare e non monotono. Per il confronto tra i metodo Extended-FAST e Morris screening si è ricorso pertanto al confronto tra i valori di S_{Ti} e quelli di μ^*.

I metodi SRC e Morris screening sono stati messi a confronto sulla base del ranking dei parametri originato dalla applicazione di ognuno di essi.

Di seguito verranno discussi i risultati relativi a tutte le variabili considerate, come supporto verranno riportati solo alcuni grafici di correlazione, la sintesi dei risultati è riportata in Tabella 9.11.

SRC *versus* Extended -FAST

Per quanto attiene il confronto tra il metodo SRC ed il metodo Extended-FAST è stata rilevata, in media, una buona correlazione tra i valori di β^2_i e S_i per tutte le variabili prese in considerazione, vedi Tabella 9.11. A titolo di esempio in Figura 9.16 vengono riportati i grafici di correlazione per le cinque variabili di riferimento. Dall'analisi dei grafici si evince che il valore del coefficiente di correlazione relativo alle variabili $S_{PO,3}$ e $COD_{TOT,5}$ risulta inferiore rispetto agli altri. Tale circostanza è presumibilmente da addebitare all'effetto di interazione tra i parametri di cui il metodo SRC non tiene conto. E' infatti importante sottolineare che per quelle variabili che risultano combinazione lineare di altre nel confrontare i risultati tra i metodi SRC e Extended-FAST è bene verificare il grado di interazione dei parametri presenti nella combinazione risultante dal metodo Extended-FAST.

Per le variabili $MLSS_{,1}$, $MLSS_{,2}$ e $MLSS_{,3}$ (vedi Equazione 7.5), la problematica dell'interazione dei parametri diventa molto evidente, come mostrato dai bassi valori del coefficiente relativo alla correlazione tra β^2_i e S_i (Tabella 9.11). Ciononostante, dall'analisi dei valori dell'interazione (differenza tra i valori di S_{Ti} e S_i) relativi ai parametri $i_{TSS,XI}$, $i_{TSS,XS}$, $i_{TSS,BM}$, $i_{TSS,XPP}$ e $i_{TSS,XPHA}$, presenti nelle relazioni di MLSS, si evince che il grado di interazione è sempre inferiore all'1% del totale. Pertanto, valori bassi del coefficiente di correlazione relativo alle variabili MLSS potrebbero essere addebitati alla interazione legata alle altre variabili presenti nell'espressione ed alla incapacità del metodo SRC di rappresentare al meglio la varianza del modello. Quest'ultima ipotesi è in parte confermata dalla discordanza che sussiste tra i valori delle sommatorie $\Sigma\beta_i^2$ e ΣS_i (Tabella 9.11). La maggiore capacità del metodo Extended-FAST di rappresentare la varianza del modello è senza dubbio legata al fatto che nessuna ipotesi di linearità viene fatta nella sua applicazione.

Relativamente alle variabili che esprimono la concentrazione del COD nelle diverse sezioni dell'impianto si evidenzia che il valore del coefficiente di correlazione è sempre prossimo a 0.9 a meno che per la variabile $COD_{TOT,5}$ per la quale si registra un valore di 0.66. Tale valore può comunque risultare accettabile tenuto conto che per tale variabile ($COD_{TOT,5}$) il metodo SRC è in grado di rappresentare il 47% della varianza del modello (vedi Tabella 9.11 $\Sigma\beta_i^2$=0.47).

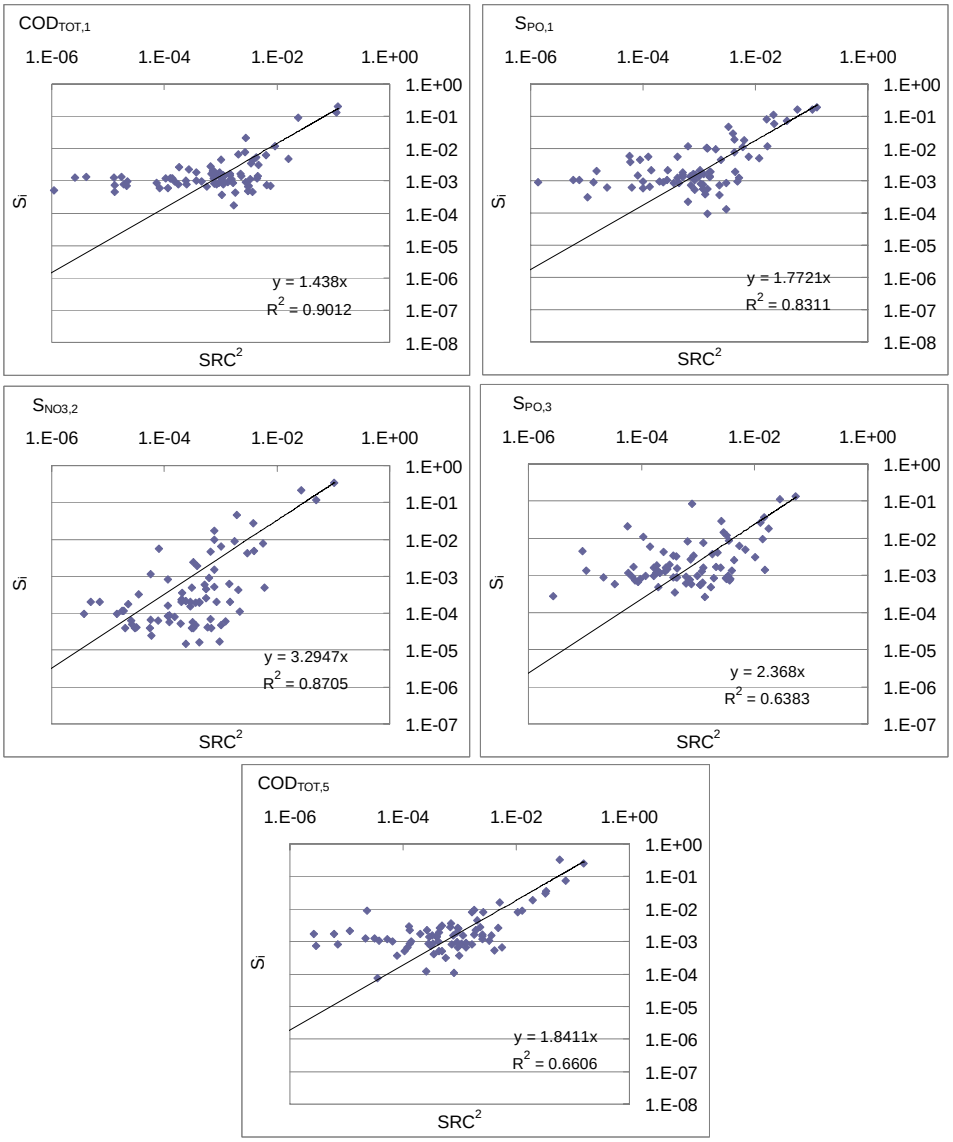


Figura 9.16 Correlazione tra i valori di β^2_i e S_i relativi alle variabili $COD_{TOT,1}$, $S_{PO,1}$, $S_{NO3,2}$, $S_{PO,3}$ e $COD_{TOT,5}$ prese come riferimento

Per quanto riguarda le variabili legate all'azoto anche in questo caso la correlazione tra i valori di β^2_i e S_i risulta elevata e sempre prossima a 0.9. Anche

per quanto attiene la variabile $CTN_{,5}$, nonostante risulti combinazione di altre variabili (vedi Equazione 7.4) si registra un valore del coefficiente di correlazione alto e pari a 0.88. In tal caso dunque la elevata discordanza tra i valori di $\Sigma\beta_i^2$ e ΣS_i è da addebitarsi all'effetto di interazione delle variabili coinvolte nella combinazione dell'espressione di $CTN_{,5}$.

Tabella 9.11 Coefficienti di correlazione relativi al confronto tra β^2_i e S_i (R^2 (β_i^2 versus Si)) e tra S_{Ti} e μ^* (R^2 (S_{Ti} versus μ^*)). Sommatoria di β^2_i e S_i relativa ad ogni variabile.

Variabili	R^2 (β_i^2 *vs* S_i)	R^2 (S_{Ti} *vs* μ*)	$\Sigma\beta_i^2$	ΣS_i
$COD_{TOT,1}$	0.9	-0.14	0.39	0.57
$S_{NH4,1}$	0.95	-4.39	0.46	0.99
$S_{NO3,1}$	0.9	-0.67	0.42	0.78
$S_{PO,1}$	0.89	0.09	0.6	1.1
$MLSS_{,1}$	0.53	-0.44	0.27	0.6
$COD_{TOT,2}$	0.9	-2.17	0.22	0.57
$S_{NH4,2}$	0.99	-1.62	0.31	0.86
$S_{NO3,2}$	0.87	-0.76	0.23	0.83
$S_{PO,2}$	0.8	0.11	0.48	0.8
$MLSS_{,2}$	0.53	-0.42	0.16	0.6
$COD_{TOT,3}$	0.89	-2.2	0.39	0.56
$COD_{SOL,3}$	0.9	-2.2	0.4	0.57
$S_{NH4,3}$	0.99	-0.07	0.44	0.66
$S_{NO3,3}$	0.82	-1.2	0.51	0.91
$S_{PO,3}$	0.64	0.04	0.24	0.64
$MLSS_{,3}$	0.52	-0.42	0.27	0.6
$COD_{TOT,5}$	0.66	-0.23	0.47	0.89
$S_{NH4,5}$	0.99	-0.08	0.4	0.64
$S_{NO3,5}$	0.8	-1.25	0.5	0.89
$CTN_{,5}$	0.88	-0.23	0.45	0.95
$S_{PO,5}$	0.66	-1.76	0.25	0.66

Infatti dall'analisi dei risultati relativi ad Extended-FAST, si evince che i parametri $i_{N,SF}$, $i_{N,SI,}$ $i_{N,XS}$ risultano avere una interazione trascurabile nei

confronti di tale variabile, rappresentando tutti valori di interazione <1% del valore totale (somma delle interazioni).

Per quanto riguarda, infine, le variabili legate al fosforo i valori del coefficiente di correlazione, ottenuto effettuando una regressione lineare trai valori di β^2_i e S_i, è risultato buono per quanto attiene le sezioni 1 e 2 mentre per le sezioni 3 e 5 il valore è risultato leggermente inferiore (rispettivamente 0.64 e 0.66) . Tale circostanza è probabilmente da addebitarsi alla scarsissima linearità del modello per tali variabili come suggerito dal basso valore di R^2 pari a 0.23 relativo all'applicazione del metodo SRC (vedi Tabelle Allegato B).

Morris screening *versus* Extended -FAST

Dall'analisi dei valori della terza colonna di Tabella 9.11 si evidenzia che, nonostante le indicazioni di letteratura (Campolongo et al., 2007), nel caso in analisi non esiste alcuna correlazione tra i valori dei coefficienti S_{Ti} e μ^*. Tale risultato è da addebitare all'influenza che la scelta del numero di ripetizioni (r=20) ha avuto sulla applicazione del metodo Morris screening. Altri autori (Sin et al., 2010) hanno riscontrato che il valore di ripetizioni indicato da Campolongo et al. (2007) (r=10~20) risultava inefficace nel caso in cui il metodo veniva applicato ad un impianto di depurazione con schema UCT. Nel contesto di questa tesi, relativamente al caso studio specifico, con l'obiettivo di fornire indicazioni riguardo alla possibilità di eseguire una analisi di tipo globale con il minore sforzo computazionale possibile tale metodo si ritiene inefficace.

SRC *versus* Morris Screening

I metodi SRC e Morris screening sono stati messi a confronto sulla base del ranking dei parametri originato dalla applicazione di ognuno di essi. Anche in questo, come evidente dalle Tabelle dell'Allegato B, si evince che non sussiste alcuna corrispondenza tra il ranking originato dall'applicazione del metodo Morris screening e quello originato dal metodo SRC. Tale circostanza conferma l'inefficacia del metodo.

Il metodo locale

L'espressione del coefficiente di sensitività, basata sulle misure acquisite, e la stessa "filosofia" dei metodi di tipo locale non consentono di fare confronti di tipo analitico con i metodi globali. Dal confronto dei ranking riportati nelle Tabelle dell'Allegato B, si evidenzia che anche in questo caso, seppure in modo meno accentuato, una forte discrepanza con i risultati ottenuti dagli altri metodi. Tale discrepanza è da addebitare alla scarsa precisione del metodo che da informazioni solo di tipo locale e non tiene conto delle interazioni dei parametri ed al fatto che il valore del coefficiente di sensitività sulla base del quale è stata operato il ranking dei parametri contiene l'incertezza delle misure.

La sintesi dell'analisi dei risultati, presentata nei paragrafi e nelle sezioni precedenti, con riferimento ai criteri di confronto stabiliti (prf. 9.3.1), è riportata in Tabella 9.12. La Tabella 9.12 riporta, per ognuno dei metodi applicati, la misura qualitativa e/o quantitativa del rispettivo criterio, attribuita sulla base dei risultati relativi a tutte (21) le variabili prese in considerazione. Va precisato il fatto che in questa sede l'obiettivo del modellatore è quello di ricercare il metodo che più si adatti alle esigenze esplicitate dai criteri con il minore sforzo computazionale possibile. Dall'analisi della Tabella 9.12 è subito evidente che il metodo Extended-FAST è quello che risponde meglio alle esigenze del modellatore se non per l'onere computazionale (CE Basso). Tale metodo, richiedendo un valore minimo di ripetizioni pari a 500 per ogni parametro in gioco, è quello che necessita il maggiore numero di simulazioni.

Il metodo Morris screening, nonostante abbia grandi potenzialità, nel caso specifico dello studio di questa tesi ha fornito una risposta pessima per via delle problematiche discusse nelle sezioni precedenti e per la forte inconsistenza tra i parametri risultati sensibili ed i processi coinvolti. L'aumento del numero di ripetizioni avrebbe potuto migliorare la risposta del metodo ma nell'ottica di ridurre il costo computazionale si è scelto, come detto in precedenza, di adottare il valore minimo di ripetizioni indicato in letteratura.

Tra i metodi di tipo globale, in definitiva, il metodo SRC rappresenta quello che, in questo contesto, si adatta maggiormente alle esigenze del modellatore. La media consistenza presentata per i parametri sensibili risulta soddisfacente per un sistema complesso come quello analizzato. L'unico aspetto sul quale il metodo presenta un debolezza è legato all'elevato valore della rilevanza che renderà la fase di calibrazione del modello più laboriosa. Inoltre, l bontà del metodo SRC, per il caso specifico, è stata dimostrata dall'elevata correlazione riscontrata con i risultati relativi al metodo Extended-FAST per alcune variabili. La bassa correlazione relativa alle variabili MLSS viene trascurata non avendo verificato che tutti i parametri risultati sensibili per MLSS sono fortemente consistenti con i processi che coinvolgono le variabili di cui sono combinazione.

Infine, per quanto riguarda il metodo di tipo locale (OAT), seppure di facile e rapida applicabilità, esso non fornisce alcuna informazione riguardo alla linearità del modello. Esso, inoltre, contiene intrinsecamente l'incertezza delle misure e rende, come tutti i metodi di tipo locale, difficilmente confrontabili le analisi condotte su impianti differenti.

Tabella 9.12 Criteri di confronto e relativi giudizi quali quantitativi per la scelta del metodo di analisi di sensitività al caso specifico. La sintesi si riferisce all'analisi effettuata su tutte (21) le variabili del modello prese in considerazione

Criterio	Metodo			
	SRC	Morris screening	Extended Fast	OAT
CE	Alto	Medio	Basso	Alto
R	0.3	0.45	0.32	0.54
PI	Medio	Basso	Alto	Nullo
Consistenza	Medio	Basso	Medio	Medio
N-L	Medio	Basso	Alto	Nullo

CE = efficienza computazionale; R = rilevanza; PI = interazione tra i parametri; N-L= non linearità

Si ritiene, per il contesto analizzato e per gli obiettivi che hanno indirizzato la scelta, che il metodo SRC sia il più adatto al caso specifico nonostante la scarsa linearità del modello, mostrata dai bassi valori di R^2 della regressione lineare multipla relativi al metodo SRC (vedi Tabelle allegato B). Infatti la elevata correlazione dei coefficienti di sensitività risultanti relativi ai metodi SRC ed Extended-FAST (in quest'ultimo caso non viene fatta alcuna ipotesi di linearità del modello) giustifica l'utilizzo del metodo SRC anche nell'ipotesi in cui il valore di R^2 è minore del valore di 0.7 suggerito da Saltelli (2004).

9.4 Risultati della calibrazione del modello

Nella calibrazione del modello sono state prese in considerazione le stesse variabili di riferimento relative alla analisi di sensitività. Le variabili S_{UAP} e S_{BAP} non sono state prese in considerazione in quanto la serie di dati misurati disponibili di SMP risulta poco estesa. La calibrazione del modello è stata eseguita, applicando il protocollo riportato nel prf. 8.3, sulla base dei risultati dell'analisi di sensitività relativi all'applicazione del metodo SRC. In particolare, dei 79 parametri originari del modello solo i 24 risultati sensibili sono stati calibrati, mentre i restanti 55 sono stati posti pari ai rispettivi valori di *default* (Tabelle 9.2a-9.2b) o *a priori* (Tabelle 9.15a-9.15b). I valori *a priori* rappresentano il risultato della calibrazione manuale eseguita dal modellatore sulla base della sua esperienza. In particolare è stata eseguita la calibrazione manuale di cinque parametri del modello (f_{XI}, f_{BAP}, $i_{TSS,XI}$, $i_{TSS,XS}$ e $i_{TSS,BM}$) principalmente finalizzata al miglioramento del fitting dei dati simulati e

misurati relativi alla concentrazione di MLSS nelle tre sezioni, prima di condurre la calibrazione automatica. Altro parametro sottoposto a calibrazione manuale è il parametro b_{AUT} (velocità di decadimento della biomassa autotrofa). Esso è stato posto pari a 0.08 d^{-1}, in tal modo è stato possibile ottenere un miglioramento del processo di nitrificazione. Inoltre, tale valore è in accordo con il valore di 0.074 d^{-1} risultato dai test respirometrici. Tutti gli altri valori *a priori* sono in pratica coincidenti con i valori di default.

Tabella 9.13 Gruppi di variabili e relativa gerarchia di calibrazione

Gruppo	Variabile	Gerarchia	Parametri sensibili
P	$S_{PO,1}$ $S_{PO,2}$ $S_{PO,3}$ $S_{PO,5}$	**I**	K_H, η_{FE}, K_{NO3}, μ_H, b_H, q_{PHA}, q_{PP}, μ_{PAO}, b_{PAO}, Y_H, f_{XI}, Y_{PAO}, $i_{P,XI}$, $i_{P,XS}$, $i_{P,BM}$
N	$S_{NH4,1}$ $S_{NO3,1}$ $S_{NH4,2}$ $S_{NO3,2}$ $S_{NH4,3}$ $S_{NO3,3}$ $CTN_{,5}$ $S_{NH4,5}$ $S_{NO3,5}$	**II**	K_H, K_O, μ_H, $\eta_{NO3,H}$, b_H, $K_{NH,H}$, μ_{AUT}, Y_H, f_{XI}, F_{SA}, f, $i_{N,XI}$, $i_{N,XS}$
COD	$COD_{TOT,1}$ $COD_{TOT,2}$ $COD_{TOT,3}$ $COD_{SOL,3}$ $COD_{TOT,5}$	**III**	K_H, μ_H, b_H, $K_{NH,H}$, μ_{AUT}, Y_H, β, f
MLSS	MLSS,1 MLSS,2 MLSS,3	**IV**	K_H, μ_H, f_{XI}

Al fine di applicare il protocollo di calibrazione, una volta eseguita l'analisi di sensitività, si è proceduto alla definizione dei gruppi di variabili e dei relativi parametri sensibili Tabella 9.13.

Per ognuno di essi è stato in primo luogo individuato il subset di parametri sensibili (vedi Tabella 9.13). Si ricorda che, come stabilito nel protocollo riportato nel prf. 8.1, un parametro risulta sensibile per un gruppo se è sensibile per almeno una delle variabili appartenenti al gruppo.

Una volta stabiliti i gruppi di variabili e i relativi subset di parametri sensibili è stata definita la gerarchia di calibrazione (vedi Tabella 9.13). A tal proposito si è proceduto nel seguente modo: per ogni variabile appartenente al gruppo è stata calcolata la somma dei coefficienti di sensitività (valori assoluti di β_i) relativi ai soli parametri sensibili, dopo di che è stata effettuata la media delle somme relative a tutte le variabili del gruppo. Questa operazione è stata eseguita per ognuno dei quattro gruppi presi in esame; l'ordine di calibrazione è stato stabilito sulla base del valore medio delle somme dei coefficienti di sensitività. In particolare, il gruppo che presenta il valore più alto di tale media (gruppo P) viene considerato il primo nella gerarchia di calibrazione e così via. In tal modo è stata garantita prima la calibrazione del subset di parametri che risulta in modo assoluto il più influente.

Una volta stabiliti i gruppi di variabili, i relativi subset di parametri sensibili e l'ordine di calibrazione sono state effettuate le simulazioni Monte Carlo, seguendo la procedura iterativa riportata nel prf. 8.3, a partire dal gruppo di variabili P e procedendo fino all'ultimo gruppo (MLSS). Le simulazioni Monte Carlo sono state condotte considerando una distribuzione uniforme dei parametri e la simultanea variazione dei soli parametri risultati sensibili per il gruppo in esame. Il range di variazione preso in esame per ognuno dei parametri è identico a quello considerato in fase di analisi di sensitività (Tabelle 9.2a-9.2b), inoltre i parametri sono stati considerati ortogonali (non esiste alcuna correlazione tra i parametri). Per ogni simulazione Monte Carlo i valori simulati sono stati confrontati con quelli misurati (relativi allo stesso istante temporale) mediante il calcolo dell'efficienza riportata nell'Equazione 8.1.

Il numero di simulazioni Monte Carlo da eseguire per ogni gruppo è stato stabilito sulla base della convergenza dei risultati dell'efficienza del gruppo di variabili (E_{GRUPPO}) calcolata secondo l'Equazione 8.4. E' importante sottolineare il fatto che per ogni step tale efficienza (Equazione 8.4) è stata calcolata tenendo conto delle sole efficienze delle variabili appartenenti al gruppo in esame ed a quello analizzato nello step precedente. In definitiva, mentre nel primo step l'efficienza E_{GRUPPO} è stata calcolata considerando le sole variabili appartenenti al primo gruppo P, nell'ultimo step (relativo al gruppo di variabili MLSS) sono state considerate tutte le 21 variabili in esame. Per ogni step è stata inoltre calcolata l'efficienza globale del modello (E_{MOD}) in accordo all'Equazione 8.4 tenendo in considerazione le efficienze di tutte le 21 variabili. Secondo tale approccio, dunque, per l'ultimo step E_{GRUPPO} e E_{MOD} coincidono. E' stato sempre verificato che passando da uno step al successivo il valore di E_{MOD}, seppure di pochi centesimi aumentava, confermando la bontà del metodo (vedi Tabella 9.14). Per ogni step della procedura il valore calibrato di ognuno dei parametri in esame è stato stabilito sulla base del valore massimo di E_{GRUPPO}. In particolare, i valori dei parametri analizzati corrispondenti al valore massimo dell'efficienza E_{GRUPPO} rappresentano, per ogni step, i valori calibrati.

E' importante precisare il fatto che se un parametro risulta sensibile per più gruppi esso viene calibrato più volte, il risultato finale del parametro calibrato sarà relativo alla calibrazione dei parametri dell'ultimo gruppo di variabili (della gerarchia di calibrazione) per il quale risulta sensibile.

Tabella 9.14 Sintesi dei valori delle efficienze rilevate nel corso della calibrazione.

		1° step Gruppo P	2° step Gruppo N	3° step Gruppo COD	4° step Gruppo MLSS
Variabili (i)	$E_{a\ priori}(i)$	E(i)	E(i)	E(i)	E(i)
$COD_{TOT,1}$	0.0016	0.0122	0.0117	0.1170	0.1215
$S_{NO3,1}$	0.0892	0.1379	0.1384	0.1384	0.1474
$S_{NH4,1}$	0.3516	0.3439	0.3525	0.3525	0.3525
$S_{PO,1}$	0.4600	0.5107	0.5044	0.5045	0.5265
$MLSS_{,1}$	0.0806	0.0477	0.0471	0.1471	0.1686
$COD_{TOT,2}$	0.0146	0.0062	0.0059	0.1587	0.1634
$S_{NH4,2}$	0.1597	0.1672	0.1733	0.1733	0.1813
$S_{NO3,2}$	0	0.0290	0.1590	0.1589	0.1589
$S_{PO,2}$	0.4692	0.6171	0.6234	0.6235	0.6344
$MLSS_{,2}$	0.1915	0.0103	0.0101	0.1101	0.2001
$COD_{TOT,3}$	0	0.0021	0.0019	0.0946	0.1066
$COD_{SOL,3}$	0.2536	0.1638	0.0242	0.2380	0.2690
$S_{NH4,3}$	0.2459	0.2308	0.2709	0.2709	0.2709
$S_{NO3,3}$	0.0003	0.0004	0.1456	0.1466	0.1576
$S_{PO,3}$	0	0.1000	0.1123	0.1161	0.1173
$MLSS_{,3}$	0.1229	0.0345	0.0335	0.1334	0.1734
$COD_{TOT,5}$	0.0830	0.0967	0.0009	0.1100	0.1224
$S_{NH4,5}$	0.2041	0.1924	0.2669	0.2669	0.2769
$S_{NO3,5}$	0.0114	0.0098	0.0914	0.1020	0.1021
$TN_{,5}$	0.0001	0.0001	0.1113	0.1244	0.1281
$S_{PO,5}$	0	0.1000	0.1200	0.1186	0.1200
E_{GRUPPO}	-	**0.57**	**0.38**	**0.39**	**-**
E_{MOD}	**0.2862**	**0.29**	**0.33**	**0.38**	**0.39**

In Tabella 9.14 vengono sintetizzati i valori di efficienza di ogni variabile per ogni step di calibrazione.

Nelle Tabelle 9.15a e 9.15b vengono sintetizzate tutte le informazioni legate ai parametri del modello ed i valori calibrati dei parametri sensibili.

Nella seconda colonna della Tabella 9.14 sono riportati i valori di efficienza relativi ai parametri *a priori* ($E_{a\ priori}$). Nel terza, quarta, quinta e sesta colonna di Tabella 9.14 sono invece riportati i valori di efficienza di ogni variabile corrispondenti al valore massimo di E_{GRUPPO} relativo alla calibrazione rispettivamente del gruppo di variabili P, N, COD e MLSS. Nella penultima e nell'ultima riga di Tabella 9.14 sono invece riportati i valori di E_{GRUPPO} e di E_{MOD}.

Tabella 9.15a Caratteristiche dei parametri del modello (da 1 a 40)

no.parametro	Simbolo	U.M.	default	*a priori*	MIN	MAX	calibrato	Riferimento
1	K_H	$g\ X_S g\ X_H^{-1} d^{-1}$	3	3	1.5	4.5	1.7248	Brun et al 2002
2	$\eta_{NO3,HYD}$	-	0.6	0.6	0.402	0.798	-	Hauduc et al 2010
3	η_{FE}	-	0.4	0.4	0.2	0.6	0.4786	Hauduc et al 2010
4	K_O	$g\ S_{O2}.m^{-3}$	0.2	0.2	0.1	1	0.5388	Weijer and Vanrolleghem, 1997
5	K_{NO3}	$g\ S_{NO3}.m^{-3}$	0.5	0.5	0.1	0.625	0.3157	Weijer and Vanrolleghem, 1997; Brun et al 2002
6	K_X	$g\ X_S.g\ X_H^{-1}$	0.1	0.1	0.05	0.15	-	Brun et al 2002
7	$K_{O,HYD}$	$g\ S_{O2}.m^{-3}$	0.2	0.2	0.1	0.3	-	Brun et al 2002
8	$K_{NO3,HYD}$	$g\ N.m^{-3}$	0.5	0.5	0.375	0.625	-	Brun et al 2002
9	μ_H	d^{-1}	6	6	0.6	13.2	1.3000	Jeppsson, 1996
10	q_{FE}	$g\ S_F.g\ X_H^{-1}.d^{-1}$	3	3	1.5	4.5	-	Brun et al 2002
11	$\eta_{NO3,H}$	-	0.8	0.8	0.6	1	0.9852	Brun et al 2002
12	b_H	d^{-1}	0.4	0.4	0.05	1.6	0.5829	Jeppsson, 1996
13	K_F	$g\ S_F.m^{-3}$	4	4	2	6	-	Brun et al 2002
14	K_{FE}	$g\ S_F.m^{-3}$	4	4	2	6	-	Brun et al 2002
15	K_A	$g\ S_A.m^{-3}$	4	4	2	6	-	Brun et al 2002
16	$K_{NH,H}$	$g\ S_{NH4}.m^{-3}$	0.05	0.05	0.02	2	0.0953	Weijer and Vanrolleghem, 1997
17	K_P	$g\ S_{PO4}.m^{-3}$	0.01	0.01	0.005	0.015	-	Brun et al 2002
18	$K_{ALK,H}$	$mol\ HCO_3^-.m^{-3}$	0.1	0.1	0.05	0.15	-	Brun et al 2002
19	q_{PHA}	$g\ X_{PHA}.g\ X_{PAO}^{-1}.d^{-1}$	3	3	0.3	5.7	3.6991	Hauduc et al 2010
20	q_{PP}	$g\ X_{PP}.g\ X_{PAO}^{-1}.d^{-1}$	1.5	1.5	0	3.3	2.3413	Hauduc et al 2010
21	μ_{PAO}	d^{-1}	1	1	0.5	1.5	0.7167	Brun et al 2002
22	$\eta_{NO3,PAO}$	-	0.6	0.6	0.45	0.75	-	Brun et al 2002
23	b_{PAO}	d^{-1}	0.2	0.2	0.1	0.25	0.2351	Henze et al., 2002b;Hauduc et al 2010
24	b_{PP}	d^{-1}	0.2	0.2	0.1	0.25	-	Henze et al., 2002b;Hauduc et al 2010
25	b_{PHA}	d^{-1}	0.2	0.2	0.1	0.25	-	Henze et al., 2002b;Hauduc et al 2010
26	K_{PS}	$g\ S_{PO4}.m^{-3}$	0.2	0.2	0.1	0.3	-	Brun et al 2002
27	K_{PP}	$g\ X_{PP}.g\ X_{PAO}^{-1}$	0.01	0.01	0.005	0.015	-	Brun et al 2002
28	K_{MAX}	$g\ X_{PP}.g\ X_{PAO}^{-1}$	0.34	0.34	0.2	0.51	-	Rieger et al., 2001
29	K_{IPP}	$g\ X_{PP}.g\ X_{PAO}^{-1}$	0.02	0.02	0.01	0.03	-	Brun et al 2002
30	K_{PHA}	$g\ X_{PHA}.g\ X_{PAO}^{-1}$	0.01	0.01	0.005	0.015	-	Brun et al 2002
31	$K_{O,PAO}$	$g\ S_{O2}.m^{-3}$	0.2	0.2	0.1	0.3	-	Brun et al 2002
32	$K_{NO3,PAO}$	$g\ S_{NO3}.m^{-3}$	0.5	0.5	0.375	0.625	-	Brun et al 2002
33	$K_{A,PAO}$	$g\ S_A.m^{-3}$	4	4	2	6	-	Brun et al 2002
34	$K_{NH,PAO}$	$g\ S_{NH4}.m^{-3}$	0.05	0.05	0.025	0.075	-	Brun et al 2002
35	$K_{P,PAO}$	$g\ S_{PO4}.m^{-3}$	0.01	0.01	0.005	0.015	-	Brun et al 2002
36	$K_{ALK,PAO}$	$mol\ HCO_3^-.m^{-3}$	0.1	0.1	0.05	0.15	-	Brun et al 2002
37	μ_{AUT}	d^{-1}	1	1	0.2	1.2	1.1810	Weijer and Vanrolleghem, 1997
38	b_{AUT}	d^{-1}	0.15	0.08	0.04	0.1605	-	Hauduc et al 2010
39	$K_{O,A}$	$g\ S_{O2}.m^{-3}$	0.5	0.5	0.1	2	-	Weijer and Vanrolleghem, 1997; Jeppsson, 1996
40	$K_{NH,A}$	$g\ S_{NH4}.m^{-3}$	1	1	0.5	1.5	-	Hauduc et al 2010

I valori di efficienza riportati nell'ultima colonna rappresentano dunque i valori finali di efficienza. Dall'analisi dei risultati riportati in Tabella 9.14 si evidenzia un miglioramento dell'efficienza di tutte le variabili ma soprattutto di quelle che non riuscivano ad essere rappresentate mediante i valori *a priori* dei parametri ($S_{NO3,2}$, $COD_{TOT,3}$, $S_{PO,3}$ e $S_{PO,5}$), tale circostanza sottolinea la capacità del protocollo di fornire un miglioramento globale della risposta del modello.

I valori di efficienza finali riportati nell'ultima colonna di Tabella 9.14 possono in media essere ritenute soddisfacenti tenuto conto della complessità del sistema e dell'elevato numero di variabili da ottimizzare.

Tabella 9.15b Caratteristiche dei parametri del modello (da 41 a 79)

no.parametro	Simbolo	U.M	default	*a priori*	MIN	MAX	calibrato	Riferimento
41	$K_{ALK,A}$	mol $HCO_3^-.m^{-3}$	0.5	0.5	0.25	0.75	-	Brun et al 2002
42	$K_{P,A}$	g $S_{PO4}.m^{-3}$	0.01	0.01	0.005	0.015	-	Brun et al 2002
43	$K_{H,BAP}$	d^{-1}	7E-07	7.4E-07	3.705E-07	1.1115E-06	-	Jiang et al., 2008
44	$K_{H,UAP}$	d^{-1}	0.0102	0.0102	0.0051	0.0153	-	Jiang et al., 2008
45	$K_{LaT,3}$	h^{-1}	10	10	9.5	10.5	-	Innocenti, 2005
46	$K_{LaT,4}$	h^{-1}	3.4	3.4	3.23	3.57	-	Innocenti, 2005
47	Y_H	g X_H.g X_S^{-1}	0.625	0.625	0.38	0.75	0.3913	Jeppsson, 1996
48	f_{XI}	g X_I.g X_H^{-1}	0.1	0.05	0.05	0.4	0.0600	Weijer and Vanrolleghem, 1997
49	Y_{PAO}	g X_{PAO}.g X_{PHA}^{-1}	0.625	0.625	0.42	0.78125	0.4428	Brun et al., 2002
50	Y_{PO4}		0.4	0.4	0.38	0.42	-	Brun et al., 2002
51	Y_{PHA}	g X_{PP}.g X_{PHA}^{-1}	0.2	0.2	0.19	0.21	-	Brun et al., 2002
52	Y_A	g X_{PP}.g X_{PHA}^{-1}	0.24	0.24	0.228	0.252	-	Brun et al., 2002
53	f_{BAP}	-	0.0215	0.007	0.0069	0.022575	-	Brun et al., 2002
54	f_{UAP}	-	0.0963	0.0963	0.091485	0.101115	-	Brun et al., 2002
55	F_{SF}	-	0.12	0.12	0.06	0.18	-	Brun et al., 2002
56	F_{SA}	-	0.08	0.08	0.04	0.12	0.0425	Brun et al., 2002
57	F_{SI}	-	0.12	0.12	0.114	0.126	-	Brun et al., 2002
58	F_{XI}	-	0.1	0.1	0.05	0.15	-	Brun et al., 2002
59	F_{XH}	-	0.1	0.1	0.06	0.18	-	Brun et al., 2002
60	β	-	0.0123	0.01235	1.00E-04	2.10E-02	0.0138	Di Bella et al.,2008
61	α	-	0.4777	0.47774	0	1	-	Di Bella et al.,2008
62	γ	Kg m^{-3} s	0.0024	0.00242	5.56E-04	2.78E-03	-	Di Bella et al.,2008
63	f	-	0.18	0.18	0.001	0.99	0.9104	Di Bella et al.,2008
64	λ	m^{-1}	1520.3	1520.29	1000	2.00E+03	-	Di Bella et al.,2008
65	C_E	-	0.9979	0.99794	0.996	0.999	-	Di Bella et al.,2008
66	$i_{N,SI}$	g N.g S_I^{-1}	0.01	0.01	0.0075	0.0125	-	Brun et al., 2002
67	$i_{N,SF}$	g N.g S_F^{-1}	0.03	0.03	0.0225	0.0375	-	Brun et al., 2002
68	$i_{N,XI}$	g N.g X_I^{-1}	0.02	0.02	0.015	0.025	0.0245	Brun et al., 2002
69	$i_{N,XS}$	g N.g X_S^{-1}	0.04	0.04	0.03	0.05	0.0437	Brun et al., 2002
70	$i_{N,BM}$	g N.g X_{BM}^{-1}	0.07	0.07	0.0665	0.0735	-	Brun et al., 2002
71	$i_{P,SF}$	g P.g S_F^{-1}	0.01	0.01	0.005	0.015	-	Brun et al., 2002
72	$i_{P,XI}$	g P.g X_I^{-1}	0.01	0.01	0.005	0.015	0.0056	Brun et al., 2002
73	$i_{P,XS}$	g P.g X_S^{-1}	0.01	0.01	0.005	0.015	0.0099	Brun et al., 2002
74	$i_{P,BM}$	g P.g X_{BM}^{-1}	0.02	0.02	0.015	0.025	0.0207	Brun et al., 2002
75	$i_{TSS,XI}$	g TSS.g X_I^{-1}	0.75	0.7875	0.7125	0.7875	-	Brun et al., 2002
76	$i_{TSS,XS}$	g TSS.g X_S^{-1}	0.75	0.7875	0.7125	0.7875	-	Brun et al., 2002
77	$i_{TSS,BM}$	g TSS.g X_{BM}^{-1}	0.9	0.945	0.855	0.945	-	Brun et al., 2002
78	$i_{TSS,XPHA}$	g TSS.g X_{PHA}^{-1}	0.6	0.6	0.57	0.63	-	Brun et al., 2002
79	$i_{TSS,XPP}$	g TSS.g X_{PP}^{-1}	3.23	3.23	3.0685	3.3915	-	Brun et al., 2002

Di seguito verranno discussi i risultati relativi ai valori di alcuni dei parametri calibrati che meritano una discussione.

Relativamente ai parametri legati al frazionamento del COD influente solo il parametro F_{SA} (frazione di acetato nel refluo influente) è stato calibrato. Il valore calibrato di tale parametro è pari a 0.042 (Tabella 9.15b), circa la metà del valore imposto di default. Il valore risultante della somma di F_{SA} e F_{SF} (frazione di substrato organico fermentabile pari a 0.12), generalmente indicato come F_{SS}, risulta leggermente sovrastimato rispetto al valore risultante dai test in batch respirometrici. In quest'ultimo caso è stato rilevato un valore medio di circa 0.11.

Per quanto riguarda i parametri legati al processo di nitrificazione solo il parametro μ_{AUT}, essendo sensibile, è stato sottoposto a calibrazione. Invero in

fase di calibrazione manuale, come detto sopra, è stato modificato pure il valore del parametro b_{AUT}. Il valore calibrato di μ_{AUT} è pari a 1.18 d^{-1} (Tabella 9.15b), sovrastima il valore ottenuto in fase di calibrazione pari a 0.27d^{-1}. Esso risulta inoltre superiore al valore ottenuto in diverse applicazioni di letteratura (*inter alia* Spérandio et al., 2005; Jimenez et al., 2008; Di Bella et al., 2008) e specificatamente a quello riportato da Jiang (2007) il quale applicando il modello ASM2dSMP trova un valore calibrato di 0.6 d^{-1}. Tale circostanza è presumibilmente da addebitarsi all'ampio range di variazione adottato per tale parametro (0.2-1.2 d^{-1}) ed al fatto che tale valore è il risultato dell'ottimizzazione dei due gruppi di variabili COD e N.

Per quanto riguarda i parametri legati alla attività degli organismi eterotrofi i valori calibrati di Y_H e b_H, rispettivamente pari a 0.39 gX_H/gX_S e 0.58 d^{-1} (Tabelle 9.15a e 9.15b), sono concordi con i valori ottenuti dai test respirometrici relativi al periodo di gestione con completa ritenzione (Y_H= 0.36 mgVSS/mgCOD e b_H=0.56 d^{-1}) evidentemente rappresentativo della condizione globale dell'impianto per l'intero periodo di simulazione. I parametri sono infatti stati calibrati indipendentemente dalle variazioni di SRT dell'impianto nel senso un unico valore calibrato rappresenta l'itero periodo di simulazione. Il fatto che la condizione di completa miscelazione prevale nella identificazione dei valori dei parametri calibrati legati all'attività eterotrofa viene anche confermato dalla sensibile differenza per tali parametri con il relativo valore di default (vedi anche i valori calibrati di μ_H, $\eta_{NO3,H}$, K_{NO3} e K_O Tabella 9.15a). In letteratura è infatti dimostrato che i parametri legati alla attività degli organismi eterotrofi nei sistemi MBR sono prossimi a quelli dei CAS nelle condizioni in cui l'SRT è relativamente basso e pari a 20 d^{-1} (Parco et al., 2007).

Per quanto riguarda infine i parametri legati all'attività degli organismi PAO si registra una sensibile differenza tra i valori simulati e quelli di default contrariamente a quanto riportato da Jiang et al., 2008. In particolare, il valore calibrato dei parametri q_{PP} e q_{PHA} (costanti di velocità di accumulo di X_{PP} e X_{PHA}) rispettivamente pari a 2.34 gX_{PP} gX_{PAO}^{-1} d^{-1} e 3.7 gX_{PHA} gX_{PAO}^{-1} d^{-1} e (vedi Tabella 9.15a) determinano il sensibile aumento della cinetica di rilascio in condizioni anaerobiche e di acquisizione in condizioni anossiche ed aerobiche. L'elevato valore di q_{PP} è da addebitarsi al tentativo di adattare l'andamento dei valori simulati e modellati relativi all'ortofosfato nella sezione 2 dell'impianto laddove come discusso nel Capitolo 6 sussiste una spiccata attività dei DPAO.

Tra i parametri calibrati relativi al modello fisico solo i parametri β (coefficiente di erosione del cake dinamico) e f (effetto barriera delle fibre) sono stati calibrati, vedi Tabella 9.15b. Il valore calibrato di β (0.0138) è tuttavia molto prossimo al valore di default (0.0138) mentre il valore del parametro f risulta molto maggiore del valore di default (0.18) e pari a 0.91. Tale

circostanza evidenzia la predominanza del contributo dell'effetto di barriera sulla concentrazione del COD presente nel sistema.

9.4.1 Simulazioni dinamiche relative al modello calibrato

I risultati delle simulazioni dinamiche condotte utilizzando i valori calibrati dei parametri vengono riportati per ogni variabile e per sezione di riferimento nelle Figure 9.17-9.20.

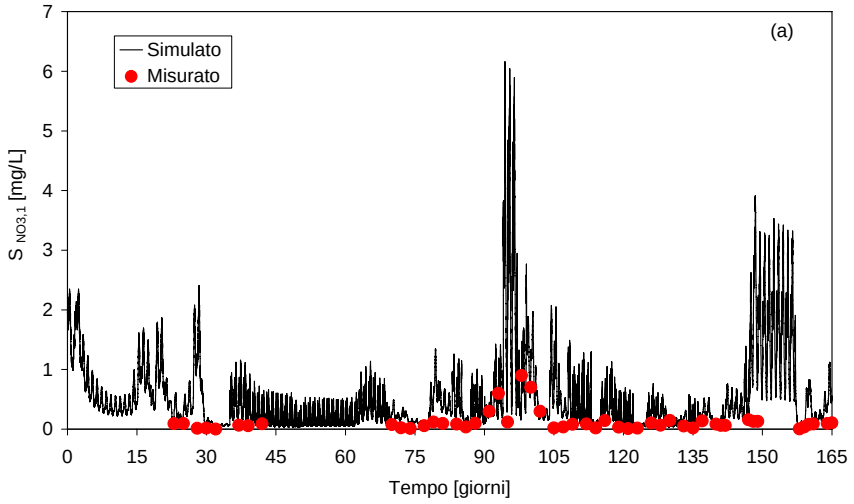


Figura 9.17a Valori simulati *vs* misurati per $S_{NO3,1}$

Con riferimento alle variabili relative alla sezione 1 (reattore anaerobico), (Figure 9.17a-e), si evidenzia una buona capacità del modello di descrivere le variabili $S_{NH4,1}$ e $S_{PO4,1}$ (Figura 9.17b e 9.17e) come evidenziato anche dall'elevato valore dell'efficienza rispettivamente pari a 0.35 e 0.52. Per quanto riguarda la variabile $S_{NO3,1}$ (Figura 9.17a) il modello presenta una sensibile sovrastima rispetto ai valori misurati nei periodi che vanno dal 95° al 103° giorno e dal 150° al 160° giorno. Tale circostanza può essere addebitata a una possibile sovrastima del valore di concentrazione di S_{NO3} relativo al refluo influente (vedi Figura 9.7). Per quanto riguarda infine le variabili $MLSS_{,1}$ e $COD_{TOT,1}$ (Figura 9.17c e 9.17d) il modello mostra un buona riproduzione dei valori misurati con riferimento alla parte iniziale e finale del periodo di simulazione, mentre presenta una sovrastima rispetto ai valori misurati nel periodo compreso tra il 67° ed il 105° giorno.

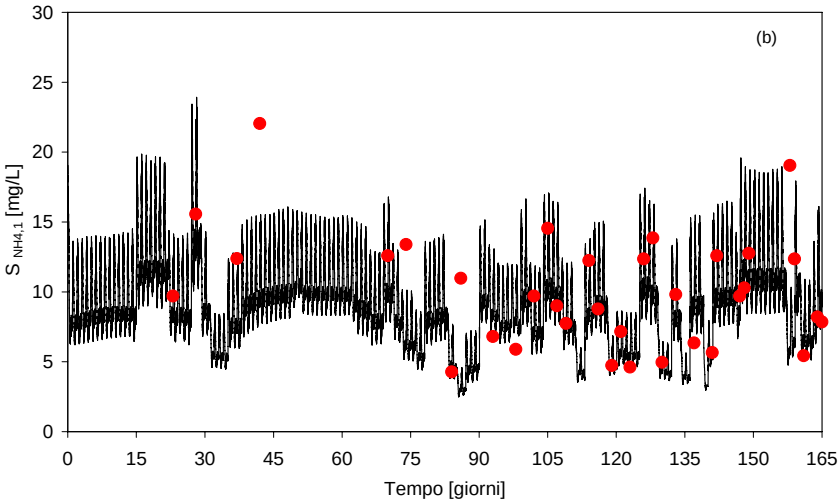


Figura 9.17b Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $S_{NH4,1}$

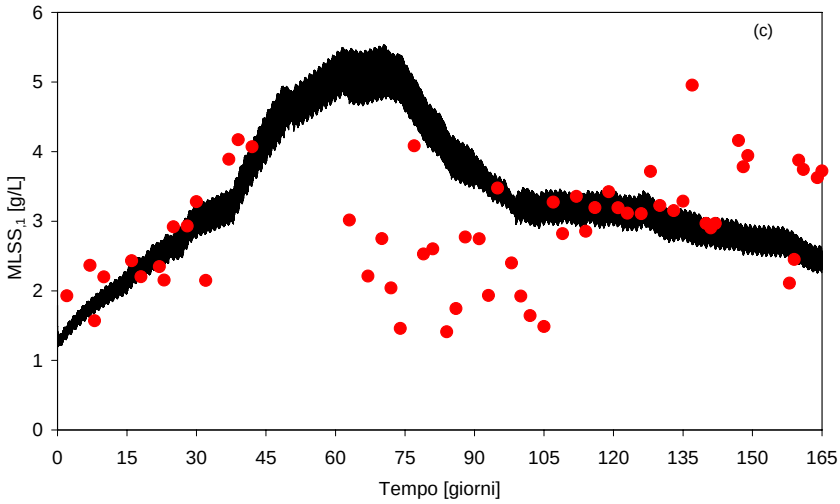


Figura 9.17c Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $MLSS_{,1}$

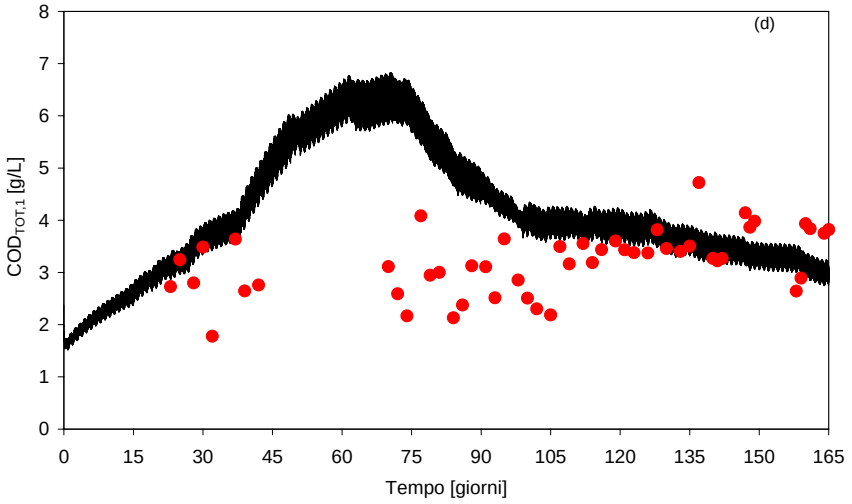


Figura 9.17d Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $COD_{TOT,1}$

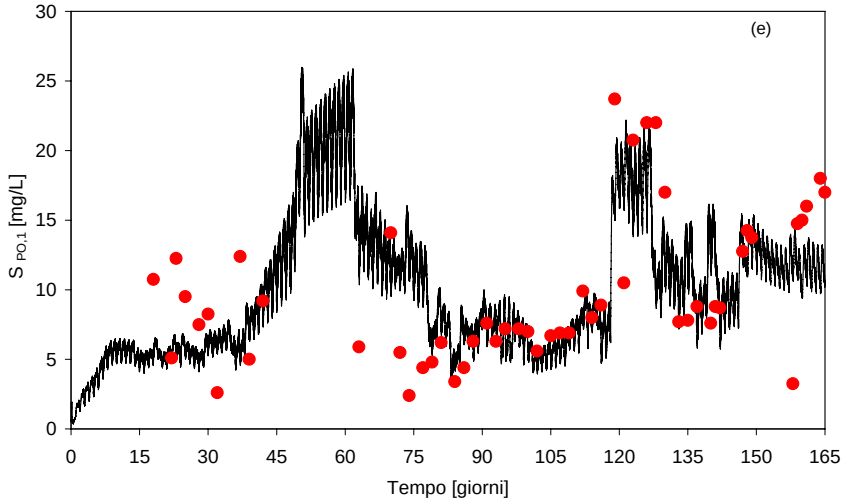


Figura 9.17e Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $S_{PO4,1}$

Tale circostanza può essere addebitata alla incapacità del modello di descrivere le condizioni di stress a cui la biomassa è stata sottoposta nel periodo compreso tra il 39° ed il 62°, giorno per via delle continue interruzioni di energia elettrica verificatesi nell'impianto pilota. Tali condizioni di stress hanno avuto forti ripercussioni sulle concentrazioni di biomassa relativi ai giorni successivi alle interruzioni in cui peraltro si è iniziato lo spurgo di biomassa. Inoltre a causa

delle interruzioni di energia si è verificato spesso il blocco dell'elettrovalvola di alimentazione dell'impianto, con una conseguente maggiore diluizione della miscela aerata.

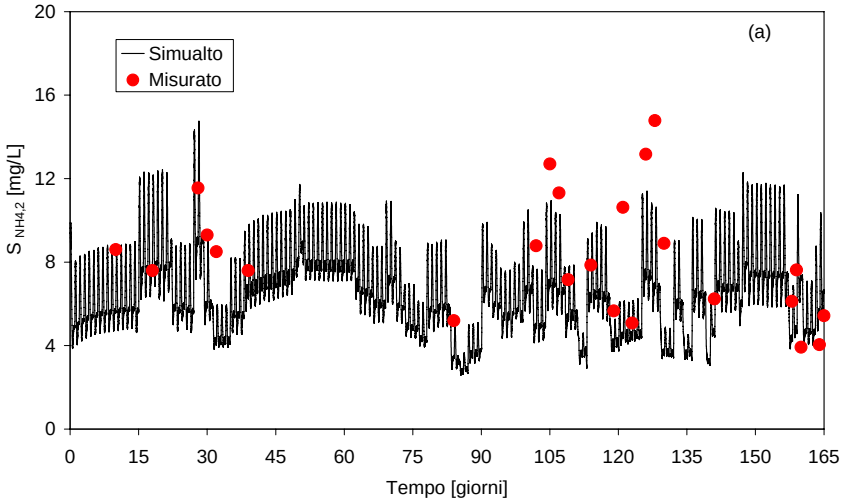


Figura 9.18a Valori simulati *vs* misurati per $S_{NH4,2}$

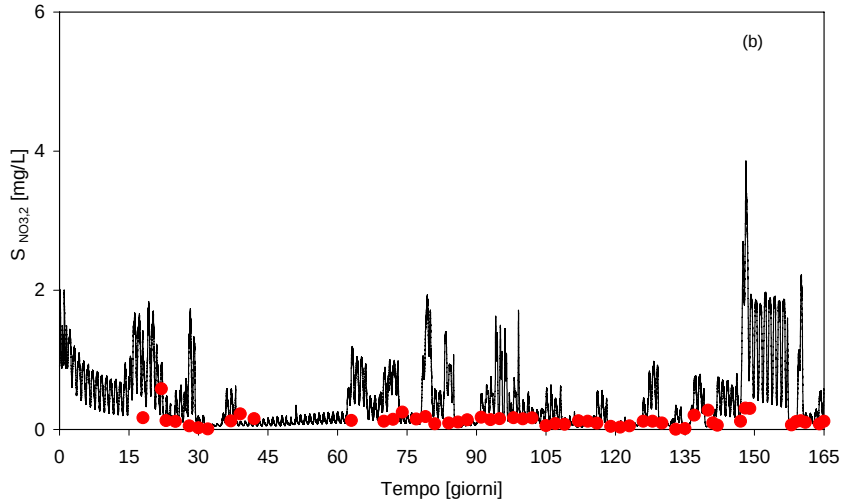


Figura 9.18b Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $S_{NO3,2}$

Con riferimento alle variabili relative alla sezione 2 (reattore anossico) riportate nelle Figure 9.18a-e, si registrano le stesse evidenze riscontrate e discusse per la sezione 1. Tuttavia, in tal caso la sovrastima legata alle variabili $MLSS_{,2}$ e $COD_{TOT,2}$ (Figura 9.18d e Figura 9.18e) risulta meno accentuata, come evidenziato dal lieve aumento dei valori di efficienza riportati in Tabella 9.14.

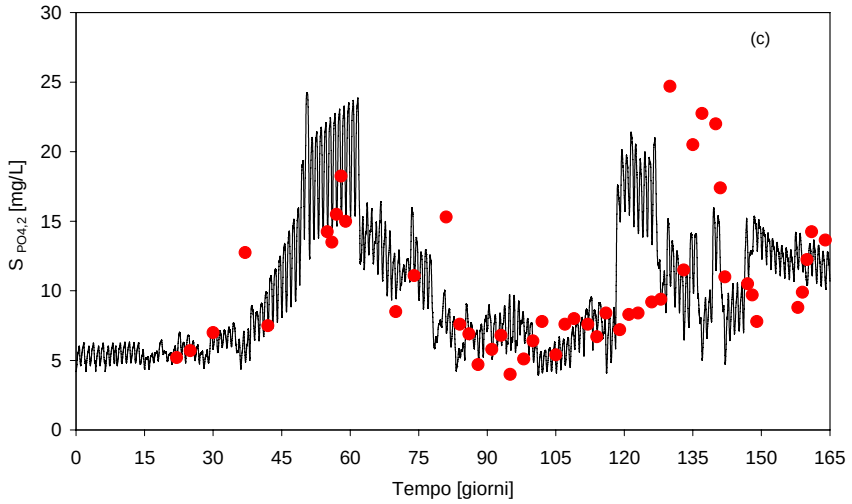


Figura 9.18c Valori simulati (linea) *vs* misurati (punto) per $S_{PO4,2}$

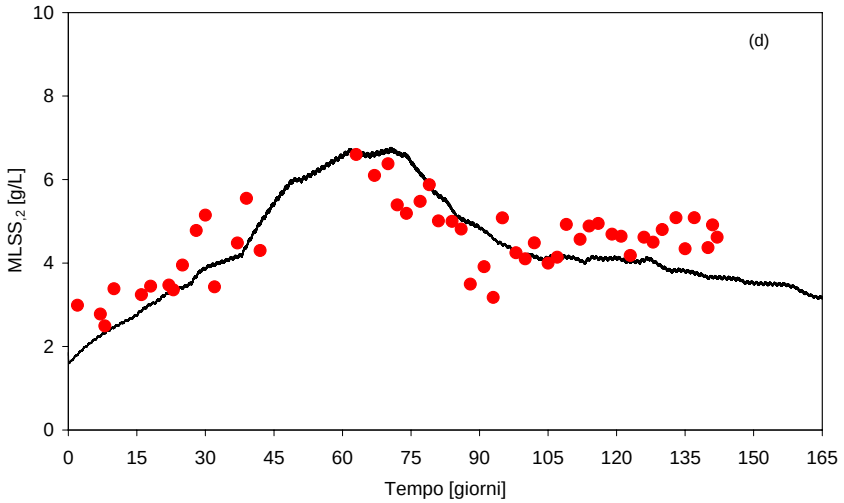


Figura 9.18d Valori simulati (linea) *vs* misurati (punto) per $MLSS_{,2}$

Tale circostanza è da addebitare al fatto che l'effetto di diluizione legato al blocco della valvola di alimentazione in questo caso viene contrastato dal ricircolo di biomassa proveniente dal reattore aerobico.

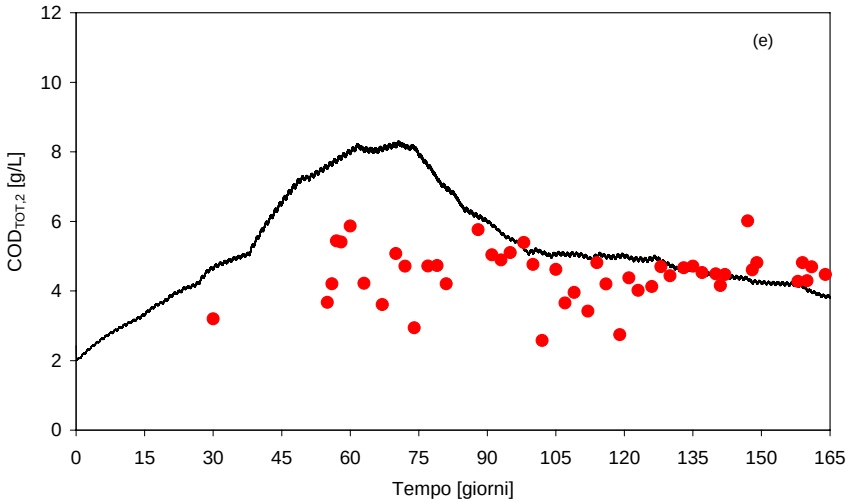


Figura 9.18e Valori simulati (linea) *vs* misurati (punto) per $COD_{TOT,2}$

Per quanto riguarda le variabili relative alla sezione 3 (reattore aerobico) riportate nelle Figure 9.19a-f, si evidenzia una riproduzione accettabile per quanto concerne le variabili $COD_{SOL,3}$ (Figura 9.19a) ed $S_{NH4,3}$ (Figura 9.19e), per le quali si registra oltretutto il valore massimo di efficienza per tale sezione (pari a circa 0.27) (vedi Tabella 9.14). Analogamente per quanto attiene i valori simulati di $MLSS_{,3}$ e $S_{NO3,3}$ (Figura 9.19c e 9.19f) si adattano mediamente bene ai valori misurati seppure il valore di efficienza risulti più basso rispetto alle variabili prima descritte (vedi Tabella 9.14). Per quanto riguarda invece le variabili $COD_{TOT,3}$ e $S_{PO4,3}$ (Figura 9.19b e 9.19d) si registra un adattamento peggiore tra valori simulati e misurati. Nel caso del $COD_{TOT,3}$ (Figura 9.19b) si registra una forte sovrastima dei valori simulati rispetto a quelli misurati nel periodo che va dal 45° al 105° giorno. Tale circostanza è da addebitare oltre alle considerazioni discusse per la variabile COD_{TOT} nelle sezioni precedenti, al fatto che lo spurgo veniva eseguito nella sezione 3 dell'impianto istantaneamente. In fase di modellazione invece il volume di spurgo giornaliero è stato suddiviso nelle 24 ore. Inoltre, il valore di portata di controlavaggio è stato considerato sempre costante e pari a 6l/h. Eventuali incrementi di tale portata determinano un maggiore effetto di diluizione della miscela aerata della sezione 3. Per quanto riguarda invece la variabile $S_{PO4,3}$, Figura 9.19d, si registra una sovrastima del modello nei periodi che vanno dal giorno 60° al 75° e dal

150° al 165°. Tale circostanza è da addebitare presumibilmente alla modalità di estrazione del fango.

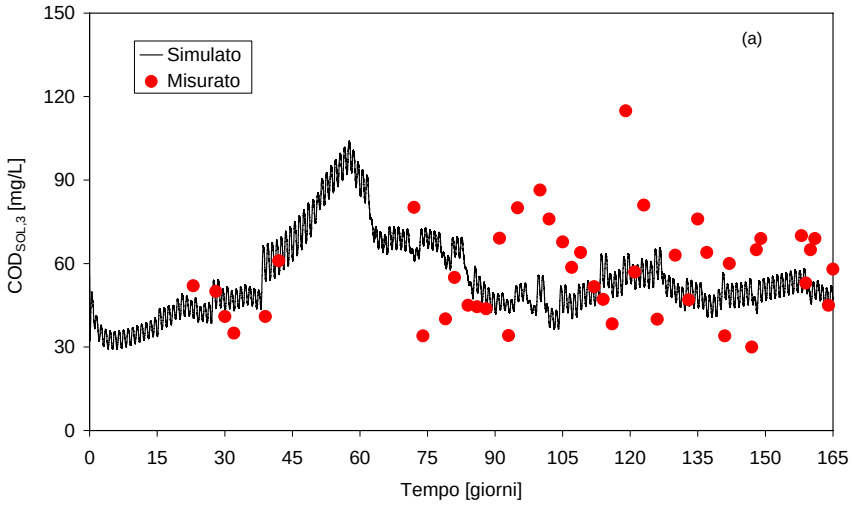


Figura 9.19a Valori simulati *vs* misurati per $COD_{SOL,3}$

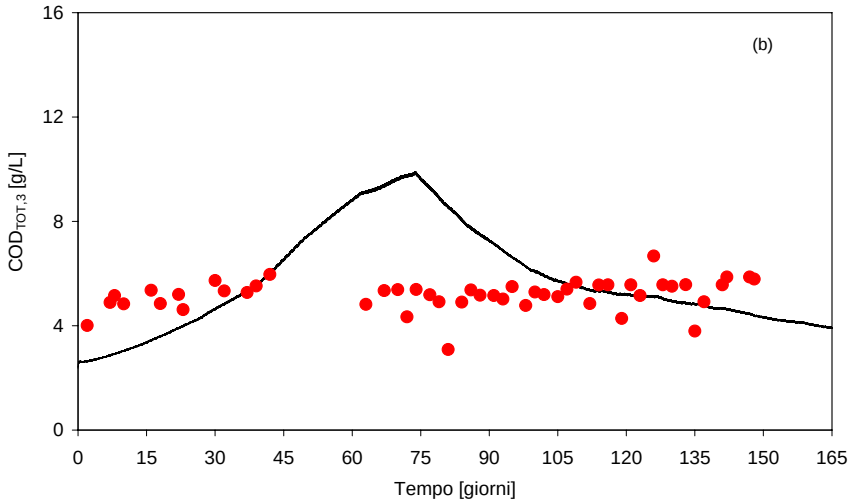


Figura 9.19b Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $COD_{TOT,3}$

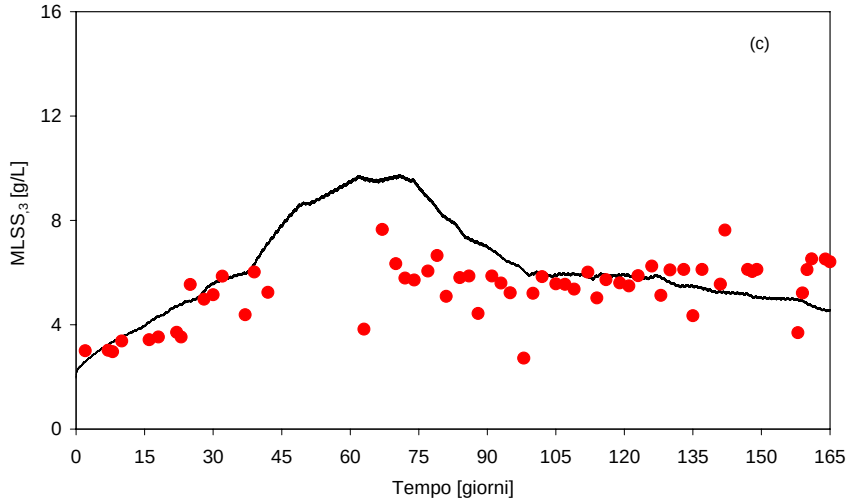


Figura 9.19c Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $MLSS_{,3}$

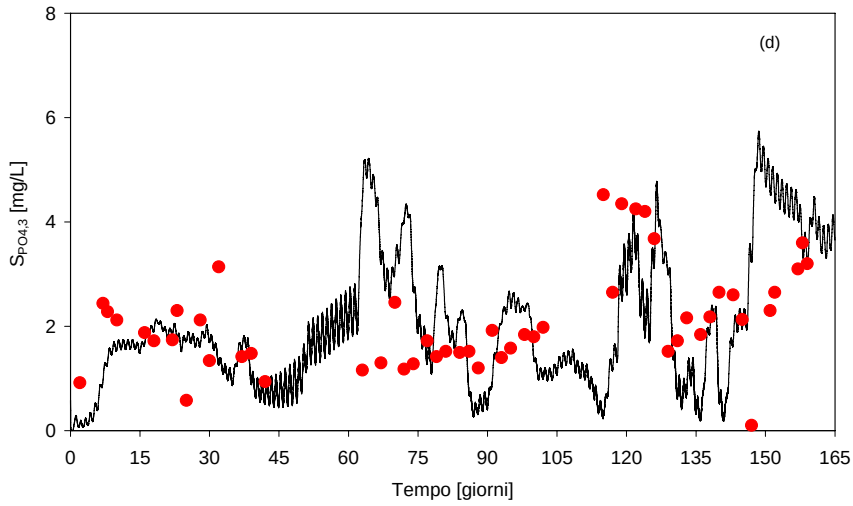


Figura 9.19d Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $S_{PO4,3}$

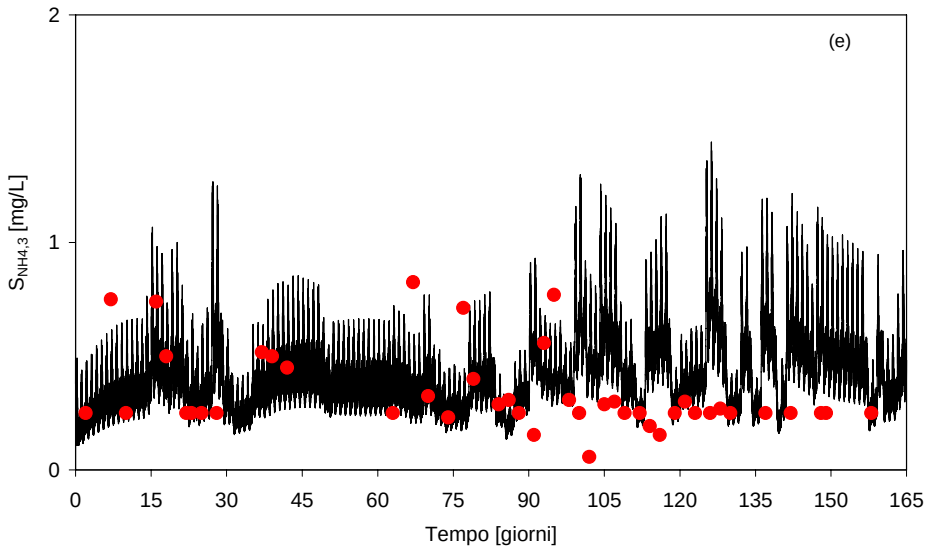


Figura 9.19e Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $S_{NH4,3}$

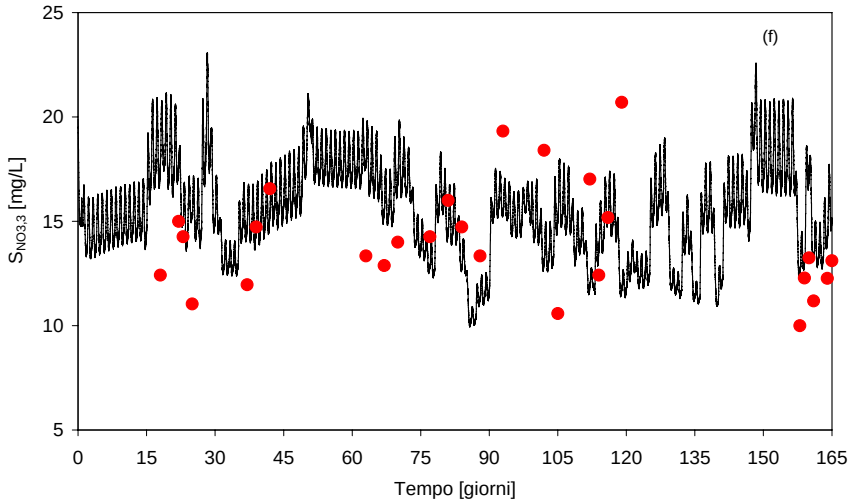


Figura 9.19f Valori simulati *vs* misurati per $S_{NO3,3}$

Infine, relativamente alle variabili della sezione 5 (permeato), riportate nelle Figure 9.20a-e, si registra un buon adattamento medio tra i valori simulati e misurati. Per quanto concerne la concentrazione di $COD_{TOT,5}$ (Figura 9.20e) è bene precisare che i salti di concentrazione si riferiscono alle variazioni di concentrazione relative alle operazioni di pulizia delle membrane.

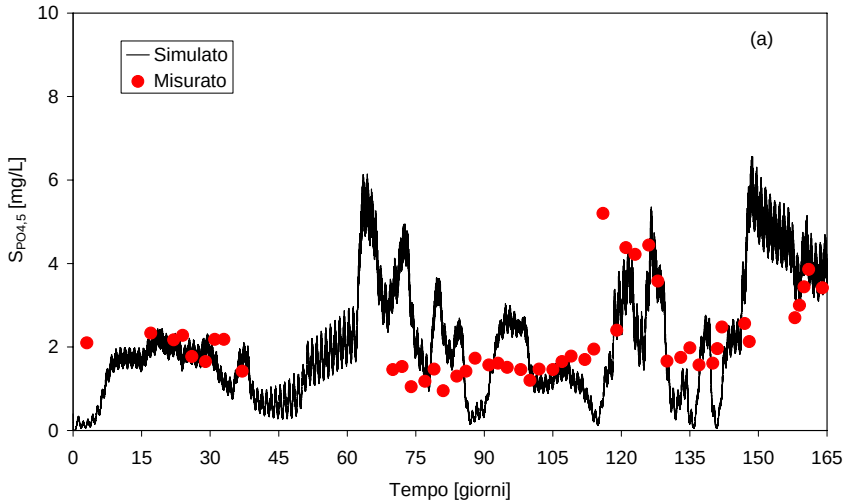


Figura 9.20a Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $S_{PO4,5}$

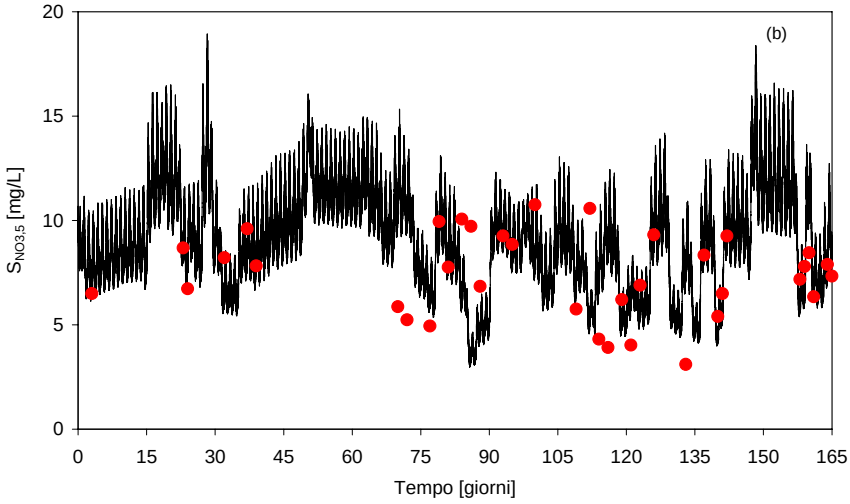


Figura 9.20b Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $S_{NO3,5}$

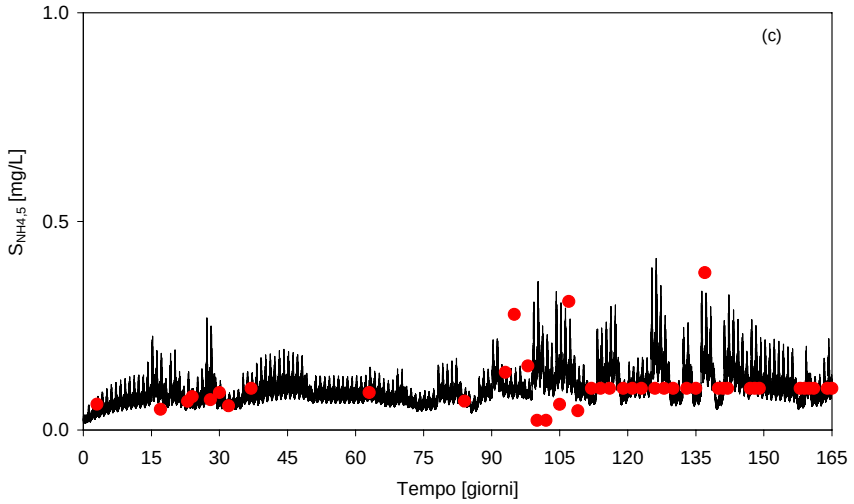


Figura 9.20c Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $S_{NH4,5}$

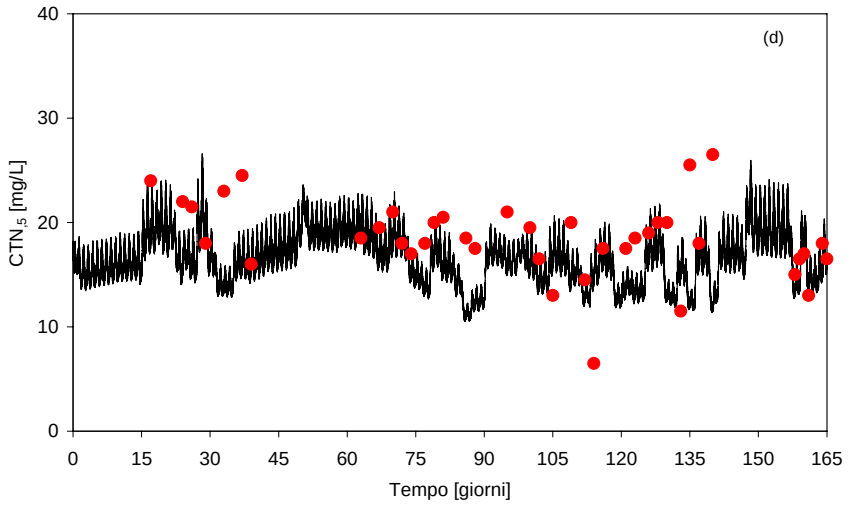


Figura 9.20d Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $CT_{,5}$

In particolare si è scelto, a seguito del lavaggio delle membrane, di applicare un feedback al $COD_{TOT,5}$ simulato equivalente ad un incremento di concentrazione proporzionale alla frazione di riduzione della TMP.

Dall'analisi della (Figura 9.20e) si evidenzia che nella parte iniziale di simulazione, il modello risponde bene al feedback adoperato; nella parte finale invece i continui lavaggi e sostituzioni determinano un peggioramento della

risposta del modello. Un miglioramento di tale feedback potrebbe condurre un miglioramento globale della risposta del modello.
Per quanto riguarda la variabile $S_{PO4,5}$ (Figura 9.20a) si registra, come per la variabile $S_{PO4,3}$, una sovrastima dei valori simulati.

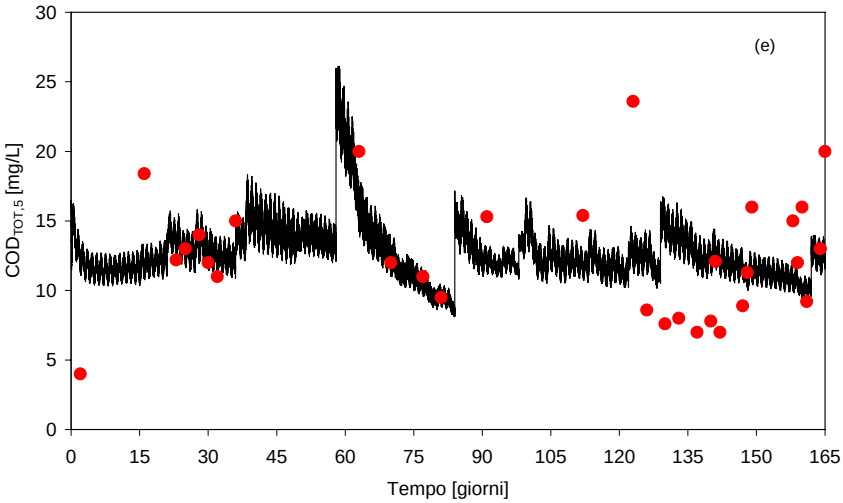


Figura 9.20e Valori simulati (linea) *vs* misurati (punti) per $COD_{TOT,5}$

In conclusione, il modello messo a punto è in grado di descrivere i processi di rimozione dei nutrienti con una efficienza globale del modello pari a 0.39 nonostante la complessità del sistema, l'elevato numero di variabili da ottimizzare e la qualità dei dati disponibili fortemente influenzata dai numerosi imprevisti accaduti nel corso della sperimentazione. La preliminare analisi di sensitività, seppur condotta sulla risposta media del modello, e l'applicazione del protocollo hanno senza dubbio semplificato il problema della calibrazione di un così complesso modello. Tuttavia, i bassi valori di efficienza risultanti alla fine dell'applicazione della procedura evidenziano la necessità di un ulteriore affinamento della stessa per il caso specifico di modelli integrati, adottando un set di dati più ampio e stabile. Certamente le informazioni tratte dall'analisi di sensitività di tipo globale Extended-Fast sulla incertezza legata ad ognuno dei fattori di input analizzati può aiutare il modellatore a comprendere quali siano i dati utili su cui focalizzare l'attenzione.

Capitolo 10

Conclusioni e prospettive future

10.1 Introduzione

Lo studio condotto nella tesi si inquadra nell'ambito della problematica dell'inquinamento da azoto e fosforo.

La necessità di ottemperare ai limiti sempre più restrittivi imposti dalla legge ha imposto, negli ultimi anni, il ricorso a tecnologie di trattamento avanzate, quali i trattamenti a membrana MBR, in grado di fornire elevati rendimenti di depurazione e di offrire consistenti risparmi in termini di ingombro planimetrico e volumetrico.

L'introduzione di tecnologie di trattamento avanzato è stato accompagnato da un impegno modellistico mirato a comprendere quali fossero le peculiarità dei sistemi operanti con tali tecnologie, cercando di trasferire la conoscenza acquisita nell'ambito dei modelli ASM al caso di sistemi operanti con tali tecnologie. Tuttavia, le condizioni operative imposte dalla presenza della membrana all'interno dei reattori MBR comportano regimi idraulici e cinetiche di reazione differenti da quelli dei sistemi convenzionali, di cui sono ben noti i metodi di calcolo di progetto, verifica e simulazione.

La limitata conoscenza riguardo ai processi di rimozione di nutrienti in impianti MBR ha spinto la ricerca condotta in questa tesi, affrontando la problematica secondo un approccio sia sperimentale che modellistico.

In particolare dal punto di vista sperimentale è stato progettato e monitorato per 165 giorni un impianto pilota con schema UCT-MBR alimentato con refluo reale. L'impianto è poi stato modellato attraverso un nuovo modello matematico integrato ASM2d-SMP-P messo a punto nel corso della tesi.

Nello studio di modellazione è stato eseguito il confronto tra diverse tecniche di analisi di sensitività, al fine di estrapolare la più efficace, in termini di riduzione dei costi computazionali e di efficienza della risposta, per il caso specifico. Per la calibrazione del modello è stato messo a punto un protocollo di calibrazione in grado di semplificare il complesso problema di calibrazione dei modelli overparametrizzati.

Di seguito verranno riportate le principali conclusioni estrapolate dal lavoro condotto.

10.2 Approccio sperimentale

Dalla gestione dell'impianto pilota UCT-MBR sono emerse le seguenti osservazioni:

- durante la sperimentazione è stata confermata l'eccellente efficienza di rimozione del COD in impianti MBR. Infatti, nonostante le problematiche gestionali riscontrate nel corso della sperimentazione, i valori di concentrazione di COD_{TOT} nel permeato risultano sempre inferiori a 100 $mg \cdot l^{-1}$ (limite fissato per il COD dal D.M. 185/03 per il riutilizzo delle acque reflue depurate), evidenziando una ottima capacità del sistema di rimuovere il COD_{TOT} (rendimento medio pari a 95%) a partire già dai primi giorni di avviamento. Il 72% del COD solubile è stato consumato nel reattore anaerobico, in accordo con quanto trovato da altri autori (Zhang et al., 2009; Lesjean et al., 2005);
- i sistemi MBR volti alla rimozione biologica dei nutrienti rendono il processo BNR instabile laddove si verificano condizioni gestionali critiche ed il refluo trattato presenta delle punte di carico di azoto organico non prevedibili;
- nonostante il verificarsi del processo di ammonificazione dell'azoto organico, l'impianto ha presentato la completa ossidazione dell'azoto ammoniacale; tale circostanza conferma il ruolo fondamentale rappresentato dalla barriera filtrante, che, grazie alle sua elevata selettività, riesce a trattenere nel reattore biologico tutti i microrganismi, permettendo un rapido accumulo anche di quelli a lenta crescita (autotrofi) e un funzionamento globale del sistema con tempi di residenza cellulare più elevati rispetto ai CAS;
- nonostante l'eccessivo carico di nitrati alimentato al reattore anossico il sistema è stato in grado di rimuovere l'azoto nel sistema con percentuali di rimozione dell'ordine del 69-70% durante l'intera campagna sperimentale, ottemperando ai limiti del D.Lgs 152/2006 per quanto attiene la concentrazione di azoto totale nel permeato; il processo di denitrificazione è stato favorito dall'attività degli organismi DPAO, in accordo con quanto riscontrato da altri autori (Zhang et al, 2009; Monclùs et al., 2010);
- il processo biologico di rimozione del fosforo non è stato soddisfacente; sono state infatti raggiunte percentuali di rimozioni medie del 40% incrementate al 72% nei giorni in cui veniva effettuato

il dosaggio di KH_2PO_4; solo in alcuni giorni si è riusciti a rientrare nei limiti imposti dal D.Lgs 152/2006 per lo sversamento in aree sensibili di reflui trattati in impianti con potenzialità compresa tra 10.000 e 100.000 abitanti. La motivazione dell'inefficacia della rimozione biologica del fosforo è stata addebitata, in parte, alla consistente attività degli organismi DPAO. Tali organismi sono in grado di crescere in condizioni anossiche utilizzando come accettore di elettroni l'ossigeno combinato nei nitriti e nei nitrati, con conseguente assimilazione di fosforo; l'attività anossica degli organismi PAO ha limitato il processo di aerobico di phosphorus uptake;

- in accordo con quanto riscontrato da Fu et al. (2009), la formazione di microzone anaerobiche lungo lo spessore del cake layer può causare il rilascio di fosforo nel comparto delle membrane compromettendo l'intero processo di rimozione biologica del fosforo;
- il valore medio di Y_{obs} relativo alla fase di gestione con spurgo è infatti pari a 0.07 KgVSS/KgCOD, tale valore risulta in accordo ai valori riportati in letteratura per gli impianti MBR (Rosenberger et al., 2002; Lee et al., 2003; Pollice et al., 2004) e giustifica la riduzione della produzione di fango, rispetto agli impianti convenzionali (Visvanathan et al., 2000; Xia et al., 2008);
- i test respirometrici condotti sul refluo influente hanno confermato la presenza di scarichi industriali e di percolato, evidenziata da una elevata frazione di COD inerte (~57%);
- i test respirometrici condotti sulla biomassa eterotrofa hanno mostrato una riduzione dei valori dei parametri cinetici rispetto agli impianti convenzionali e un incremento del valore degli stessi nella fase gestionale con spurgo di biomassa. I test condotti sulla biomassa autotrofa hanno mostrato valori dei parametri cinetici per tale ceppo prossimi a quelli riscontrati negli impianti convenzionali suggerendo un buono sviluppo della biomassa autotrofa anche per elevati SRT. In generale è stata riscontrata una forte influenza del valore di SRT sulla cinetica del processo per entrambi i ceppi batterici.

10.3 Approccio modellistico

Il modello matematico ASM2d-SMP-P messo a punto si è dimostrato in grado di descrivere i processi di rimozione dei nutrienti che si verificano in un impianto UCT-MBR includendo i processi di formazione e degradazione degli SMP e il contributo da parte del *cake layer* nella rimozione della sostanza organica. Tale modello è in grado di fornire simulazioni dinamiche a lungo

tempo a partire da una serie dinamica di dati di input estrapolata da una serie discreta mediante l'applicazione della trasformata di Fourier.

Dal confronto dei metodi di analisi di sensitività, condotto per tale modello, sono emerse le seguenti considerazioni:

- l'applicazione dei metodi globali di analisi di sensitività, seppure in alcuni casi risulti più laboriosa, fornisce informazioni dettagliate sul grado di linearità del modello, sulle interazioni tra i parametri di cui non si può prescindere in modelli complessi come quello messo a punto;
- l'applicazione del metodo Morris screening è fortemente dipendente dal numero di ripetizioni *r* eseguiti. In un ottica di risparmio del costo computazionale, applicando il numero minimo di ripetizioni indicato in letteratura, tale metodo risulta inefficace per il caso in studio;
- il metodo di analisi di sensitività Extended Fast è il più appropriato per il caso specifico; esso è in grado di fornire informazioni quantitative riguardo al grado di interazione tra i parametri senza fare alcuna ipotesi di linearità del modello, presentando una buona consistenza tra i parametri risultati sensibili ed i processi verificatesi. Tale metodo, tuttavia, richiede un onere computazionale elevato, per cui se ne consiglia l'utilizzo solo nel caso in cui il numero di parametri coinvolti sia basso. Nel caso specifico, la forte correlazione mostrata tra i risultati relativi al metodo Extended-FAST e quelli relativi al metodo di regressione SRC hanno portato a concludere che tra i metodi di tipo globale quello da preferire è il metodo SRC;
- il metodo di analisi di sensitività di tipo locale, seppure sia stato da sempre applicato per i modelli ASM, risulta avere delle forti limitazioni soprattutto laddove l'analisi viene condotta senza tenere conto della variazione dell'influenza dei parametri nelle diverse sezioni dell'impianto. I risultati di una analisi locale sono fortemente dipendenti dalle misure di campo laddove, come nel caso in esame, la misura di sensitività fa riferimento all'efficienza del modello calcolata sulla base dei dati misurati.

Nel lavoro svolto durante l'attività di ricerca condotta in questi anni si è cercato di dare un contributo per la risoluzione della complessa questione della calibrazione dei modelli ASM. Come risultato è stato messo a punto un protocollo di calibrazione specifico per la calibrazione di modelli di simulazione di impianti volti alla rimozione dei nutrienti. Tale protocollo ha la peculiarità di superare il problema legato alla complessità della calibrazione,

spesso aggravato dalla scarsa disponibilità di dati di qualità, attraverso una preliminare analisi di sensitività (Fase1) dei parametri ed il raggruppamento delle variabili di riferimento in gruppi di variabili. Mediante l'analisi di sensitività viene individuato il set di parametri su cui concentrare l'attenzione in fase di calibrazione (Fase 2), mentre il raggruppamento delle variabili consente di effettuare la calibrazione per gruppi di variabili affini attraverso una procedura a step iterativa. Per quanto attiene l'analisi di tipo locale nel protocollo vengono proposte le linee guida per la conduzione della stessa.

L'applicazione del protocollo di calibrazione al caso specifico del modello ASM2d-SMP-P ha fornito risultati che possono essere ritenuti soddisfacenti, data la complessità del modello e la breve serie di dati disponibile. Il modello calibrato ha infatti mostrato un buon adattamento dei valori simulati con i valori misurati nel corso della sperimentazione.

10.4 Prospettive dello studio

I risultati conseguiti nel lavoro condotto hanno dimostrato che il processo di rimozione biologica dei nutrienti non è esente dalle disfunzioni legate a punte di carichi anomali, nonostante l'utilizzo della membrana. Anche nel caso di tecnologie avanzate di trattamento è bene sempre eseguire una frequente caratterizzazione del refluo influente non solo chimica ma anche respirometrica; in tal modo è possibile risalire ad eventuali scarichi che possono determinare il malfunzionamento dell'impianto.

L'applicazione del protocollo di calibrazione ha semplificato in modo rilevante il processo di calibrazione nonostante l'utilizzo di range di variazione dei parametri molto ampi. Tale circostanza, ha reso però il processo di calibrazione più oneroso dal punto di vista computazionale richiedendo, per ogni passo della procedura, un numero di simulazioni elevato (>20000) per ottenere miglioramenti dell'efficienza globale del modello.

E'auspicabile dunque, come suggerito da Martin e Ayesa (2010) l'automatizzazione del restringimento del range di variazione dei parametri, al fine di individuare il range più idoneo al caso specifico e conseguentemente ridurre i tempi di calcolo.

Con la finalità di studiare l'interrelazione che intercorre nel sistema in analisi tra TMP e fouling della membrana, il modello ASM2d-SMP-P potrebbe essere ulteriormente esteso introducendo il comparto di modellazione delle resistenze.

Un'ulteriore verifica della bontà del modello può essere fatta eseguendo una opportuna analisi di incertezza della risposta del modello.

Bibliografia

Agro, K.E., C.A. Bradley, and N. Mittmann, 1997. Sensitivity Analysis in Health Economic and Pharmacoeconomic Studies - an Appraisal of the Literature. Pharmacoeconomics, 11(1), 75-88.

Alessandro M., Eric R.H., Robert N., Dawson H.H:, Harlan G.K. (2006). Comparative study of biological nutrient removal (BNR) processes with sedimentation and membrane-based separation. Biotechnology and Bioengineering 94, 740-752.

Al-Malack M. H. (2005). Determination of biokinetic coefficients of an immersed membrane bioreactor. Journal of Membrane Science.

Andreottola G., Ferrai M., Guglielmi G., Ziglio G. (2003). I reattori biologici a membrana per il trattamento delle acque reflue – Principi ed applicazioni. Università degli studi di Trento. Dipartimento di ingegneria civile ed ambientale.

Andreottola G., Foldari P., Ferrai M., Ziglio G. (2002). Respirometria applicata alla depurazione delle acque: principi e metodi. Collana scientifico-divulgativa Monographia, n. 3. Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale, Università degli Studi di Trento, Trento, IT.

Anh, D.T., Bonnet, M.P., Vachaud, G., Van Minh, C., Prieur, N., Vu Duc, L., Anh, L.L. (2006). Biochemical modeling of the Nhue River (Hanoi, Vietnam): practical identifiability analysis and parameters estimation. Ecological Modelling, 193182-193204.

Antonelli M., Rozzi A. (2000). Processi a membrana convenzionali. Atti del 52° corso di aggiornamento in Ingegneria Sanitaria Ambientale, Politecnico di Milano, 16-19 ottobre 2000.

APHA (1995). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA and WPCF, Washington DC, USA.

Artan, N., Orhon, D., Baykal, B.B. (1990). Implications of the task group model I. the effect of the initial substrate concentration.Water Res. 24 (10), 1259-1268.

Arun V., Mino T., and Matsuo T. (1989). Metabolism of glucose during the anaerobic phase of enhanced biological phosphate removal processes. Int. Conf. On Water and Wastewater, Beejing.

Avcioglu E., Orhon D., Sözen S. (1998). A new method for the assessment of heterotrophic endogenous respiration rate under aerobic and anoxic conditions. Water Sci. Technol. 38 (8-9): 95–103.

Bai R. and Tien C. (2000). Effect of deposition in deep-bed filtration: determination and search of rete parameters. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 231, pp. 299-311.

Baniotopoulos, C.C., 1991. A Contribution to the Sensitivity Analysis of the Sea-Bed Structure Interaction Problem for Underwater Pipelines. Computers & Structures, 40 (6), 1421-1427.

Barker D.J. and D.C. Stuckey (1999). A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems Water Res., 33(14), 3063–3082.

Barker P. S. and P. L. Dold, 1995. COD and nitrogen mass balances in activated sludge systems. Wat. Res. Vol. 29, No. 2, pp. 633-643.

Barnard J.L., (1975b). Nutrient removal in biological systems. Water Pollution Control, 74: 2.

Barnard J.L., (1982). The influence of nitrose on phosphorus removal in activated sludge plants. Wat. Sci. Tech., 14: 31-45.

Barnard J.L., Stevens G.M., Leslie P.J., (1985). Design strategies for nutrient removal plant. Wat. Sci. Tech., 17: 233-242.

Barnard, J. (2006). Biological Nutrient Removal: Where We Have Been, Where We Are Going. In Proceedings of the Water Environment Federation's 79th Annual Technical and Educational Conference, Dallas, TX, October 21–25, 2006.

Barnard, J., A. Shaw, and D. Lindeke. 2005. Using Alternative Parameters to Predict Success for Phosphorus Removal in WWTPs. In Proceedings of the Water Environment Federation's 78th Annual Technical and Educational Conference, Washington, DC, October 29–November 2, 2005.

Barnard, J., M. Steichen, and C. deBarbadillo. 2004. Interaction Between Aerator Type and Simultaneous Nitrification and Denitrification. In Proceedings of the Water Environment Federation's 77th Annual Technical and Educational Conference, New Orleans, LA, October 2–6, 2004.

Batchelor B. (1982). Kinetic analysis of alternative configurations for single sludge nitrification/denitrification. J. Water Pollution Control Federation, 54(9):1493-1504.

Beck, M.B., J.R. Ravetz, L.A. Mulkey, and T.O. Barnwell (1997). On the Problem of Model Validation for Predictive Exposure Assessments. Stochastic Hydrology and Hydraulics, 11 (3), 229-254.

Benedetti L., Nopens I. and Vanrolleghem P.A. (2008). Global sensitivity analysis of design and operational parameters of the Benchmark Simulation Model nr. 2. In: Proceedings International Symposium on Sanitary and

Environmental Engineering (SIDISA.08). Florence, Italy, June 24-27, 2008. (on CD-ROM).

Bertrand-Krajewski, J.-L., Barraud, S. & Bardin, J.-P. (2002). Uncertainties, performance indicators and decision aid applied to storm water facilities. Urb. Wat. 4(2), 163–179.

Beven, K. J. & Binley, A. (1992). The future of distributed models: model calibration and uncertainty prediction. Hydrol. Proc. 6(3), 279–298.

Boero, V.J., Bowers, A.R. and Eckenfelder, W.W. (1996). Molecular weight distribution of soluble microbial products in biological systems. Water Science and Technology 34(5-6), 241-248.

Boero, V.J., Eckenfelder, W.W. and Bowers, A.R. (1991) Soluble Microbial Product Formation in Biological-Systems. Water Science and Technology 23(4-6), 1067-1076.

Bonomo L. (2008). Trattamenti delle acque reflue. McGraw-Hill

Bortone G., Marsili Libelli S, Tilche A. and Wanner J. (1996). Anoxic phosphate uptake in the DEPHANOX process. Wat. Sci. Tech. 40(4-5): 177-185.

Bortone G., Saltarelli R., Alonso V., Sorm R., Wanner J. and Tilche A. (1996). Biological anoxic phosphorus removal – The DEPHANOX process. Wat. Sci. Tech. 34(1-2): 119-128.

Bourgeous K.N., J.L.G. Darby (2001) Tchobanoglous ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness,Water Res. 35 (1) 77–90.

Bowen, W.R., Calvo, J.I. and Hernandez, A. (1995) Steps of Membrane Blocking in Flux Decline during Protein Microfiltration. Journal of Membrane Science 101(1-2), 153-165.

Brockmann D. and Morgenroth E. (2007). Comparing global sensitivity analysis for a biofilm model for two-step nitrification using the qualitative screening method of Morris or the quantitative variance-based Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST). Water Science & Technology 56 (8), 85-93.

Brockmann M., Seyfried C.F. (1996). Sludge activity and cross-flow microfiltration – a non-beneficial relationship. Atti Conferenza Biennale IAWQ, Vol. 5, 363-370, 23-28 giugno, Singapore.

Brookes A., Judd S., Reid E., Germain E., Smith S., Alvarez-Vazquez H., Le-Clech P., Stephenson T., Turra E., Jefferson B. (2003). Biomass characterisation in membrane bioreactors. In: Proceedings of the IMSTEC, Sydney, Australia, 2003.

Brun, R., Kühni, M., Siegrist, H., Guejer, W. & Reichert, P. (2002). Practical identifiability of ASM2d parameters-systematic selection and tuning of parameter subsets. Wat. Res. 36, 4113-4127.

Burhanettin, F., Bulent, K., Ergun, Y., Alper, N. (2007). Simultaneous removal of C, N, P from cheese whey by jet loop membrane bioreactor (JLMBR). Journal of Hazardous Materials 146, 399–407.

Campolongo F. and Braddock R. (1999). The use of graph theory in the sensitivity analysis of the model output: a second order screening method. Reliability Engineering and System Safety 64, 1–12.

Campolongo, F., J. Cariboni and A. Saltelli (2007). An effective screening design for sensitivity analysis of large models. Environmental Modelling and Software 22, 1509–1518.

Capaldo, K. P. and Pandis, S. N. (1997). Dimethylsulfide Chemistry in the Remote Marine Atmosphere: Evaluation and Sensitivity Analysis of Available Mechanisms J. Geophys. Res., 102, 23, 251–267.

Cha G.C., Jeong T.Y., Yoo I.K., Kim D.J. (2004). Kinetics characteristics of SMP and ECP in relation to loading rate in a MBR process. In: Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference, Seoul, Korea, 2004.

Chae, S.R., Shin, H.S., 2007. Effect of condensate of food waste (CFW) on nutrient removal and behaviours of intercellular materials in a vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR). Bioresource Technology 98, 373–379.

Chaize, S., Huyard, A., (1991). Membrane bioreactors on domestic wastewater treatment sludge production and modelling approach. Water Sci. Technol. 23, 1591-1600.

Chambon J. P. (1990). Contribution a l'etude de la faune entomologique du Parc National du Mercantour et ses environs immediats. Biocosme Mesogeen, 7(3-4): 133-150.

Chandran K., Smets B.F. (2001). Estimating biomass yeld coefficients for autotrophic ammonia and nitrite oxidation form batch respirograms. Wat. Res. Vol. 35, No. 13, pp. 3153–3156.

Chang I.S. And Lee C.H. (1998). Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. Desalination. 12:221-223

Chang I.S., Bang S.O. e Lee C.H. (2001a). Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge. Process Biochemistry, vol. 36, 855–860.

Chang I.S., P. Le-Clech, B. Jefferson and S. Judd, J. (2002). Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. Environ. Eng., 128 1018–1029.

Chellam S., M.R. Wiesner (1997). Particle back-transport and permeate flux behaviour in crossflow membrane filters, Environ. Sci. Technol. 31 (3) 819–824.

Cheng, T.C.E. (1991). EPQ with Process Capability and Quality Assurance Considerations. Journal of the Operational Research Society, 42 (8), 713-720.

Cheryan M. (1998). Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing Company, Lanacaster, Pennsylvania (USA).

Chiu S.Y., Fan L.T., Kao I.C., Erickson L.E., (1972). Kinetic behavior of mixed population of activated sludge. Biotechnol. Bioeng. 14: 179–199.

Cho B.D., A.G. Fane, Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor, J. Membr. Sci. 209 (2002) 391–403.

Chu H. P. e Li X. Y. (2005). Membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR): sludge cake formation and fouling characteristics. Published online 30 March 2005 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

Chudoba J. (1985). Inhibitory effect of refractory organic compounds produced by activated sludge micro-organisms on microbial activity and flocculation Water Res. 19, 197–200.

Chudoba P., Capdeville B., Chudoba J. (1992). Explanation of biological meaning of the SO/XO ratio in batch cultivation. Wat. Sci. Tech., 26(3-4), 743-751.

Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V. and Manem J. (1999). Characterization and comparison of membrane bioreactor and a conventional activated sludge system in the treatment of wastewater containing high molecular weight compounds. Wat. Envir. Res. 71(1), 64-70.

Comeau Y., Oldham W.K. and Hall K.J. (1986). Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal . Wat. Res. 20: 1511-1521

Comeau Y., Oldham W.K. and Hall K.J. (1987). Dynamics of carbon reserves in biological dephosphatation of wastewater. Proceedings of an IAWPRC Specialized Conference in Rome on Biological Phosphate Removal from Wastewater, 39-45.

Comeau Y., Oldham W.K. and Hall K.J.(1990). Indirect poly-P quantification in activated sludge. Wat. Pollu. Res J. Canada. 25:161.174

Confalonieri, R., Bellocchi, G., Bregaglio S., Donatelli, M., Acutis M. (2010). Comparison of sensitivity analysis techniques: A case study with the rice model WARM. Ecological Modelling 221, 1897–1906.

Confalonieri, R., Rosenmund, A.S., Baruth, B. (2009). An improved model to simulate rice yield. Agron. Sustain. Dev. 29, 463–474.

Constantine, T.A. (2006). North American Experience with Centrate Treatment Technologies for Ammonia and Nitrogen Removal. In Proceedings of the Water Environment Federation's 79th Annual Technical and Educational Conference, Dallas, TX, October 21–25, 2006.

Constantine, T.A., S. Murthy, W. Bailey, L. Benson, T. Sadick, and G.T. Daigger (2005). Alternatives for Treating High Nitrogen Liquor from Advanced Anaerobic Digestion at the Blue Plains AWTP. In Proceedings of the Water Environment Federation's 78th Annual Technical and Educational Conference, Washington, DC, October 29– November 2, 2005.

Copp J.B. (ed.) (2002). The COST simulation benchmark: description and simulator manual. Office for Official Publications of the European Community, Luxembourg. 154 pages

Copp, J. B., Jeppsson, U. & Vanrolleghem, P. A. (2008). The benchmark simulation models—a valuable collection of modelling tools. Proceedings of the iEMSs Fourth Biennial Meeting: International Congress on Environmental Modelling and Software (iEMSs 2008), Barcelona, Catalonia, July 2008.

Copp, J.B., Spanjers, H. and Vanrolleghem, P.A. (eds) (2002). Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Benchmarking Control Strategies. IWA Scientific and Technical Report No.11, IWA Publishing, London, UK.

Corominas Ll., L. Rieger, I. Takács, G. Ekama, H. Hauduc, P. A. Vanrolleghem, A. Oehmen, K. V. Gernaey, M. C. M. van Loosdrecht and Y. Comeau (2010). New framework for standardized notation in wastewater treatment modelling. Water Science and Tech. Vol 61 No 4 pp 841–857.

Corominas, L., Sin, G., Puig, S., Balaguer, M. D., Vanrolleghem, P. A.& Colprim, J. (2008). Model-based evaluation of operational flexibility of a nitrogen removing SBR. In: Proc. of 4th Sequencing Batch Reactor Conference. Rome, Italy, April 7–10, 2008. CD-ROM.

Cossarini, G., Solidoro, C., (2008). Global sensitivity analysis of a trophodynamic model of the Gulf of Trieste. Ecological Modelling 212, 16-27.

Cukier R.I., Fortuin C.M., Shuler K.E., Petschek A.G., and Schaibly J.H., (1973). Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. I Theory. The Journal of Chemical Physics, 59 (8), 3873-3878.

Cukier, R., H. Levine and K. Shuler (1978). Nonlinear sensitivity analysis of multiparameter model systems. Journal of Computational Physics 26, 1–42.

Cullen, A.C., and H.C. Frey (1999). Probabilistic Techniques in Exposure Assessment: A handbook for dealing with variability and uncertainty in models and inputs. Plenum Press: New York.

Daigger G.T. (1987). Factors affecting biological phosphorus removal for the VIP process, a high-rate Univerity of Capetown type process. Proceedings of an IAWPRC Specialized Conference on "Biological Phosphate Removal from Wastewaters", Roma, 28 – 30 settembre, 185-200.

Daniel, C. (1973). One-at-a-Time-Plans. Journal of the American Statistical Association 68, 353–360.

Defrance J., Jaffrin M., Gupta B., Paullier P. and Ginestet P. (2000). Contribution of various constituents of activated sludge to membrane fouling. Biosource Tech. 73, 105-112.

Defrance, L. and Jaffrin, M.Y. (1999). Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. Journal of Membrane Science 152(2), 203-210.

Di Bella G. (2008). Analisi della fase di avviamento dei sistemi MBR Studio del fouling durante lo start-up con e senza inoculo di fango attivo. Tesi per il conseguimento del titolo di Dottore di Ricerca. Università di Palermo.

Di Bella G., Torregrossa, G. Viviani (2011). The role of EPS concentration in MBR foaming: analysis of a submerged pilot plant, Bioresour. Technol. 102(2) 1628-1635.

Di Bella, G., Mannina, G., Viviani, G., (2008). An integrated model for physical-biological wastewater organic removal in a submerged membrane bioreactor: Model development and parameter estimation, Journal of Membrane Science, 322(1), 1-12.

Di Trapani D., Capodici, M., Cosenza, A., Di Bella, G., Mannina, G., Torregrossa, M. and Viviani, G. (2011). Evaluation of biomass activity and wastewater characterization in a UCT-MBR pilot plant by means of respirometric techniques. Desalination 269, 190–197.

Dochain, D., Vanrolleghem, P.A. (2001). Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes. IWA Publishing, London, UK.

Dold and Marais (1986). Evaluation of the general activated sludge model proposed by the IAWPRC task group. Wat. Sci. Technol. 18, pp. 63–89.

Dold P. L., Ekama G. A. and Marais G. v. R. (1980). A general model for the activated sludge process. Prog. War. Technol. 12, 47-77.

Drews A. and M. Kraume (2005). Process Improvement by Application of Membrane Bioreactors, Chem. Eng. Res. Des., 83 276–284.

Ekama G.A .and Wentzel M.C. (1999). Denitrification kinetics in biological N and P removal activated sludge systems treating municipal wastewaters. Wat. Sci. Tech. 39(6), 69-77

Ekama G.A., Siebritz I.P. and Marais Gv.R. (1983). Considerations in the process design of nutrient removal activated sludge processes. Wat. Sci. Tech. 15(3-4), 283-318.

Ekama, G.A., Dold, P.L., Marais, G.V. (1986). Procedures for determining influent cod fractions and the maximum specific growth-rate of heterotrophs in activated-sludge systems. Water Sci. Technol. 18 (6), 91–114.

Estrada V., M.S. Diaz (in press). Global sensitivity analysis in the development of first principle-based eutrophication models Environmental Modelling & Software (2010) 1-13.

Falls A. H. and Seinfeld J. H. (1978). Continued development of a kinetic mechanism for photochemical smog. Envir. Sci. Technol. 12, 1398-1406.

Fawehinmi F., Lens P., Stephenson T., Rogalla F., Jefferson B. (2004). The influence of operating conditions on EPS, SMP and bio-fouling I anaerobic MBR. In: Proceedings of the Water Environment-Membrane Technology Conference, Seoul, Korea, 2004.

Fenu A., G. Guglielmi, J. Jimenez, M. Spérandio, D. Saroj, B. Lesjean, C. Brepols, C. Thoeye, I. Nopens (2010). Activated sludge model (ASM) based modelling of membrane bioreactor (MBR) processes: A critical review with special regard to MBR specificities. Water Research 44, 4272-4294.

Ferraris M., Innella C., Spagni A. (2009). Start-up of a pilot-scale membrane bioreactor to treat municipal wastewater. Desalination 237: 190–200.

Field R.W., Wu D., Howell J.and Gupta B.B. (1995). Critical flux concept for microfiltration fouling. Journal of Membrane Science 100: 259-272.

Fraedrich, D., A. Goldberg, 2000. A Methodological Framework for the Validation of Predictive Simulations. European Journal of Operational Research, 124 (1), 55-62.

Freni, G. & Mannina, G. (2010). Bayesian approach for uncertainty quantification in water quality modelling: The influence of prior distribution. J. Hydrol. 392(1–2), 31–39.

Freni, G., Mannina, G. & Viviani, G. (2009a). Urban runoff modelling uncertainty: Comparison among Bayesian and pseudo-Bayesian methods. Env. Model. Soft. 24(9), 1100–1111.

Freni, G., Mannina, G. & Viviani, G. (2009b). Uncertainty in urban stormwater quality modelling: The influence of likelihood measure formulation in the GLUE methodology. Sci. Tot. Env. 408(1), 138–145.

Freni, G., Mannina, G. & Viviani, G. (2010). Urban water quality modelling: a parsimonious holistic approach for a complex real case study. Wat. Sci. Technol. 61(2), 521–536.

Fu Z., F. Yang, Y. An and Y. Xue. (2009). Simultaneous nitrification and denitrification coupled with phosphorus removal in an modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR). Biochemical Engineering Journal 43, 191–196.

Furumai, H., Rittmann, B.E. (1992). Advanced modelling of mixed population of heterotrophs and nitrifiers. Water Sci. Technol. 26 (3-4), 493-502.

Gaggino, G.F., R. Marchetti, E. Cappelletti & T. Calcagnini (1985). La qualità delle acque dei laghi italiani negli anni '80. Proc. Lake pollution and Recovery. Roma, 15- 18/4/1985. EWPCF-ANIS, Roma: 33 pp.

Ghyoot W., Vandale S., and Verstraete W. (1999). Nitrogen removal from sludge reject water with a membrane assisted bioreactor. Wat. Res.. 33(1): 23-32.

Gilda, C., Paulo, C.L., Adrian, O., Maria, A.M.R. (2007). Denitrifying phosphorus removal: linking the process performance with the microbial community structure. Water Research 41, 4383–4396.

Grady Jr., C.P.L., Smets, B.F., Barbeau, D.S. (1996). Variability in kinetic parameter estimates: a review of possible causes and a proposed terminology. Water Res. 30, 742–748.

Grau, P., Sutton, P.M., Henze, M., Elmaleh, S., Grady, Jr., C.P.L., Gujer, W., Koller, J. (1982). Recommended Notation for Use in the Description of Biological Wastewater Treatment Processes.Wat. Res., vol. 16, pp. 1501-1505.

Gujer W. (2008). Systems Analysis for Water Technology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg eds.

Gujer W. (2010). Is modeling a mature technology? In: Proceedings 2nd IWA/WEF Wastewater Treatment Modelling Seminar (WWTmod2010). Mont-Sainte-Anne, Québec, Canada, March 28-30, 2010, 193-198.

Gujer W., Henze M., Mino T. and Van Loosdrecht M. (1999). Activated sludge model No. 3. Water Science & Technology Vol.39 No.1 pp.183-193.

Gujer W., Henze M., Mino T. and Van Loosdrecht M. (2000). Activated Sludge Model No.3, in Activated Sludge Models ASM1, ASM2 and ASM3. Edited by M. Henze et al., IWA Publishing, London, UK

Gujer W., Henze M., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C. and Marais G.v.R (1995). The Activated Sludge Model No.2; Biological phosphorus removal. Water Science & Technology Vol.31 No.2, pp.13-23.

Gujer, W. & Larsen, T. A. (1995). The implementation of biokinetics and conservation principles in ASIM. Water Sci. Technol. 31(2), 257–266.

Han S.S., Bae t.H., Jang G.G. and Tak T.M. (2005). Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. Proc. Biochem. 40: 2393-2400.

Hart, G. J., Abell, C. & Battersby, A. R. (1986). Biochem. J. 240, 273-276.

Hasar H., Kinaci C. and Unlu A. (2002). Viability of microbial mass in a submerged membrane bioreactor . Desalination. 150:263-268.

Hauduc H., L. Rieger, I. Takàcs, A. Héduit, P. A. Vanrolleghem and S. Gillot (2010). A systematic approach for model verification: application on seven published activated sludge models. Wat. Sci. Technol. 61(4), 825–839

Hauduc, H., Gillot, S., Rieger, L., Ohtsuki, T., Shaw, A., Takàcs, I. & Winkler, S. (2009). Activated sludge modelling in practice – An international survey. Wat. Sci. Technol. 60(8), 1943–1951.

Helton, J. C. (1993). Uncertainty and sensitivity analysis techniques for use in performance assessment for radioactive waste disposal. Reliab. Engng Syst. Safety 42, 327–367.

Helton, J.C., Garner, J.W., McCurley, R.D. and Rudeen, D.K. (1991). Sensitivity analysis techniques and results for performance assessment at the waste isolation pilot plant. Albuquerque, NM: Sandia National Laboratory; Report No. SAND90-7103.

Henze M., Grady C.P.L.J, Gujer W., marais Gv R. And Matsuo T. (2000a). Activated Sludge Models no.1, in Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. edited by Henze et al., IWA Publishing London UK.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M. C. and Marais G. V. R. (1995). The activated sludge model No. 2: biological phosphorus removal. Water Science & Technology Vol.31 No.2 pp.1-11.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M. C., Marais G., Van Loosdrecht M. C. M. (1999). Activated sludge model No. 2d, ASM2D". Water Science & Technology Vol.39 No.1 pp.165-182.

Henze M., Gujer W., Mino T., Van Loosdrecht M. (2000b). Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3". IWA Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater treatment.

Henze, M., Grady Jr., C.P.L., Gujer, W., Marais, G.v.R., Matsuo, T. (1987). Activated sludge model No.1. IAWPRC Sci. and Technol. Report 1. IAWPRC, London.

Herbert D. (1957). Nitrate versus oxygen utilization rates in wastewater and activated sludge systems. Wat. Sci. Technol., 18(6), 115-122.

Hermia, J. (1982). Constant Pressure Blocking Filtration Laws - Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids. Transactions of the Institution of Chemical Engineers 60(3), 183-187.

Hernandez Rojas M.E., Van Kaam R., Schetrite S., Albas C.i (2005). Role and variations of supernatant compounds in submerged membrane bioreactor fouling. Desalination, vol. 179, pp. 95–107.

Ho, C.C. and Zydney, A.L. (2000). A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. Journal of Colloid and Interface Science 232(2), 389-399.

Holakoo L., Nakhla G., Bassi A. S. e Yanful E. K. (2007). Long term performance of MBR for biological nitrogen removal from synthetic municipal wastewater. Chemosphere, vol. 66, pp. 849-857.

Homma, T. and A. Saltelli (1996). Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. Reliability Engineering and System Safety 52 1–17.

Hong S., R.S. Faibish, M. Elimelech (1997). Kinetics of permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions, J. Colloid Interface Sci. 196 267–277.

Houten R. and Eikelboom D.H. (1997). High performance membrane bioreactors: a physiological approach. Procs. MBR 1st International Meeting on Membrane Bioreactors for WasteWater Treatment, Cranfield University (UK).

Hu J-H., Ong S.L., Lu N. F. and fan X.J. (2003). A new method of characterizing denitrifying phosphorus removing bacteria by using three different types of electron acceptors. Wat. Res. 37: 3463-3471.

Hu Z.R., Wentzel M. and Ekama G.A. (2002). The significance of denitrifying phosphate accumulating organisms in a biological nutrient removal activated sludge system. Wat. Sci. Tech. 46(1- 2): 129-138.

Hu Z.R., Wentzel M.C. and Ekama G.A. (2007). A General kinetic model for biological nutrient removal activated sludge systems: Model development. Biotechnology and Bioengineering, 98 (6), 1242-1258.

Huang X., Gui P and Qiuan Y. (2001). Influence of sludge retention time on microbial behaviour in a submerged membrane bioreactor. Proc. Biochem. 36(10):1001-1006.

Huang X., Liu R., Qian Y. (2000). Behaviour of soluble microbial products in a membrane bioreactor. Process Biochemistry, vol. 36(5), pp. 401–406.

Huisman I.H., E. Vellenga, G. Tragardh, C. Tragardh, The influence of membrane zeta potential on the critical flux for crossflow microfiltration of particle suspensions, J. Membr. Sci. 156 (1999) 153–158.

Hulsbeek, J.J.W., Kruit, J., Roeleveld, P.J., van Loosdrecht, M.C.M., 2002. A practical protocol for dynamic modelling of activated sludge systems. Water Sci. Technol. 45 (6), 127–136.

Iacopozzi I., Innocenti, V., Marsili-Libelli, S., Giusti, E. (2007). A modified Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) with two-step nitrification – denitrification. Environmental Modelling & Software 22, 847- 861.

Iman RL, Helton JC. (1988). An investigation of uncertainty and sensitivity analysis techniques for computer models. Risk Anal 8 (1): 71–90.

Iman, R. and S. Hora (1990). A robust measure of uncertainty importance for use in fault tree system analysis. Risk Analysis 10(3), 401–403.

Iman, R.L. and Conover, W.J. (1980). Small Sample Sensitivity Analysis Techniques for Computer Models, With an Application to Risk Assessment, Commun. Stats. - Theor. and Meth. A9, 1749-1842.

Iman, R.L., Conover, W.J. (1987). A measure of top-down correlation. Technometrics 293, 351–357.

Insel G, Sin G, Lee DS, Nopens I, Vanrolleghem PA. (2006). A calibration methodology and model-based system analysis for nutrient removing SBRs under reduced aeration. J Chem Tech Biotech 81(4):679–687.

Iwema A .and Meunier A. (1985). Influence of nitrates on biological phosphorus removal. Wat. Sci. Tech. 17:289-294.

Jang N., Ren X., Cho J., Kim K., Ahn C., Choa J., Kim I.S. (2007). Characteristics of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in the membrane bioreactor for water reuse. Desalination, vol. 202, pp. 90-98.

Jenkins D. and Tandoi V. (1991). The applied microbiology of enhanced biological phosphate removal- Accomplishment and needs. Wat. Res. 25: 1471-1478.

Jeppsson U. (1996). Modelling aspect of wastewater treatment process". PhD Thesis, Lund institute of Technology, ISBN 91-88934-00-04.

Jeppsson, U., Pons, M. N., Nopens, I., Alex, J., Copp, J. B., Gernaey, K. V., Rosen, C., Steyer, J. P. & Vanrolleghem, P. A. (2007). Benchmark simulation model no 2: general protocol and exploratory case studies. Water Sci. Technol. 56(8), 67–78.

Jiang T. (2007). Characterization and Modelling of Soluble Microbial Products in Membrane Bioreactors. PhD thesis, Ghent University, Belgium, pp. 241.

Jiang T., Kennedy M.D., van der Meer W.G.J., Vanrolleghem P.A., Schippers J.C. (2003). The role of blocking and cake filtration in MBR fouling. Desalination, vol. 157, pp. 335-343.

Jiang T., Myngheer S., De Pauw D.J.W., Spanjers H., Nopens I., Kennedy M. D., Amy G., Vanrolleghem P.A., (2008). Modelling the production and degradation of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactors (MBR). Water Research, 42 (20), 4955–4964.

Jimenez J., Grelier P., Meinhold J., Tazi-Pain A. (2008). Biological modelling of MBR and impact of primary sedimentation. MIDW-EDS conference, Toulouse, 20-22 October 2008.

Jones, R.N., (2000). Analyzing the Risk of Climate Change Using an Irrigation Demand Model. Climate Research, 14 (2), 89-100.

Jørgensen, S.E. (1992). Integration of Ecosystem Theories: A Pattern, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Judd S. (2008). The status of membrane bioreactor technology Trends Biotechnol., 26 (2008) 109–116.

Judd, S. (2006). The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment. EN, July 2006. Elsevier, ISBN 978-1-85617-481-7.

Kang, S., K. Olmstead, T. Nobinger, C. Patel, and G. Hill. (2006). Time vs. Space: Two Successful Biological Nutrient Removal Strategies. In Proceedings of the Annual Conference, Water Environment Federation, 2006.

Kappeler, J., Gujer, W. (1992). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. Water Sci.Technol. 25 (6), 125–139.

Katie, A.T., Natalie, B., Ralf, C.R. (2003). Simultaneous nitrification and denitrification using stored substrate (PHB) as the electron donor in an SBR Biotechnology and Bioengineering 83, 706–720.

Kaye B.H. (1994). A Random Walk Through Fractal Dimensions. VCH, New York, 1994, chap. 6.

Kewley, R.H., M.J. Embrechts, and C. Breneman, 2000. Data Strip Mining for the Virtual Design of Pharmaceuticals with Neural Networks. IEEE Transactions on Neural Networks, 11(3), 668-679.

Kim J.R., J.H. Ko, J.J. Lee, S.H. Kim, T.J. Park, C.W. Kim and H.J. Woo (2006). Parameter sensitivity analysis for activated sludge models No. 1 and 3 combined with one-dimensional settling model. Water Science & Technology Vol 53 No 1 pp 129–138.

Kim Jeonghwan & Francis A. DiGiano (2009). Fouling models for low-pressure membrane systems. Separation and Purification Technology 68, 293–304.

Kim M., Nakhla G. (2009). Phosphorus fractionation in membrane-assisted biological nutrient removal processe. Chemosphere 76: 1283–1287.

Kim, H.S., Choung, Y.K., Ahn, S., Oh, H.S. (2008). Enhancing nitrogen removal of piggery wastewater by membrane bioreactor combined with nitrification reactor. Desalination 223, 194–204.

Kleijnen, J.P.C. (1995). Verification and Validation of Simulation-Models. European Journal of Operational Research, 82 (1), 145-162.

Kleijnen, J.P.C., and R.G. Sargent (2000). A Methodology for Fitting and Validating Metamodels in Simulation. European Journal Of Operational Research, 120 (1), 14-29.

Knoblock M.D., Sutton P.M., Mishra P.N. Gupta K., and Janson A. (1994). Membrane biological reactor system for treatment of oily wastewaters Wat. Environ. Res. 66: 133-139.

Koch, G., Kühni, M., Gujer, W., Siegrist, H. (2000). Calibration and Validation of Activated Sludge Model no. 3 for Swiss municipal Wastewater. Wat.Res. 34(14), 3580-3590.

Koroleff, F. (1983). Determination of ammonia. Pages 150-157 in Grasshoff, K., M. Ehrhardt, and K. Kremling, editors. Methods of seawater analysis: second, revised and extended edition. Verlag Chemie, Weinheim.

Koros W.J., Ma Y.H., Shimizu T. (1996). Terminology for membranes and membrane processes – IUPAC recommendations. Journal of Membrane Science 120: 149-159.

Kountz, R. R and Forney, C. Jr. (1959). Metabolic energy balances in a total oxidation activated sludge system. Sewage and Industrial Wastes, 31 (7): 819-826.

Krzykacz-Hausmann, B. (1990). Gesellschaft fuer Reaktor Sicherheit (GRS) MbH. Technical Report GRS-A-1700, Garching.

Kuba T., Murnleitenr E., van Loosdrecht M.C.M .and Heijen J.J. (1996). A metabolic model for biological phosphorus removal by denitrifying organisms. Biotechnol. and Bioeng. 52(6): 685-695.

Kuba T., Smolders G., van Loosdrecht M.C.M. and Heijen J.J. (1993). Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor. Wat. Sci. Tech. 27(5-6): 241-252.

Kuba T., van Loosdrecht M.C.M., Brandse F.A .and Heijen J.J. (1997). Occurrence of denitrifying phosphorus removing bacteria in modified UCT-type wastewater treatments plants. Wat. Sci. Tech. 31(4): 777-786.

Kuba T., Wachmeister A.., van Loosdrecht M.C.M. and Heijen J.J. (1994). Effect of nitrate on phosphorus release in a biological phosphorus removal systems. Wat. Sci. Tech. 30: 263-269.

Kuberkar V.T. & Davis R.H., (2000). Modeling of fouling reduction by secondary membranes. Journal of Membrane Science, vol. 168, 243-257.

Kullback S. and Leibler R.A. (1951). On Information and Sufficiency. Ann. Math. Statist. Volume 22, Number 1, 79-86.

Lacko N., Drysdale G.D. and Bux F. (2003). Anoxic phosphorus removal by denitrifying heterotrophic bacteria. Wat. Sci. Tech. 47(11): 17-22.

Langergraber, G., Rieger, L., Winkler, S., Alex, J., Wiese, J., Owerdieck, C., Ahnert, M., Simon, J., Maurer, M. (2004). A guideline for simulation studies of wastewater treatment plants. Water Sci. Technol. 50 (7), 131–138.

Larsen, L.H., Damgaard, L.R., Kjaer, T., Stenstrom, T., Lynggaard-Jensen, A., Revsbech, N.P. (2000). Fast responding biosensor for on-line determination of nitrate/nitrite in activated sludge. Water Res. 34, 2463–2468.

Laspidou, C.S., Rittmann, B.E. (2002). Non-steady state modelling of EPS, SMPs, and active and inert biomass. Water Res. 36 (8), 1983-1992.

Le-Clech P., V. Chen, T.A.G. Fane (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. Journal of Membrane Science, vol. 284, pp. 17-53.

Lee D.S., Jeon C.O. and Park J.M. (2001). Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in sequencing batch reactor using single sludge system. Wat. Res. 35(16): 3968-3976.

Lee W., Kang S. e Shin H. (2003). Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors. Journal of Membrane Science, vol. 216, pp. 217-227.

Lee Y., Cho J., Seo Y., Lee J.W., Ahn K.H. (2002). Modeling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment. Desalination, vol. 146, pp. 451– 457.

Lee Y., M.M. Clark (1998). Modeling of flux decline during crossflow ultrafiltration of colloidal suspensions, J. Membr. Sci. 149, 181–202.

Lesjan B., Gnriss R., and Adam C. (2002). Process configuration adapted to membrane bioreactor for enhanced biological phosphorus and nitrogen removal. Desalination. 149: 217-224.

Lesjan B., Gnriss R., Buisson H., Keller S., Tazi-Pain A., and Luck F. (2005). Outcomes of a 2 year investigation on enhanced biological nutrients removal and trace organics elimination in membrane bioreactor (MBR). Wat. Sci. Tech. 52(10-11): 453-460.

Li X. e Wang X. (2006). Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. Journal of Membrane Science, vol. 278, pp. 151-161.

Liang S., Liu C., Song L. (2007). Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, haracteristics, and fouling potential. Water Research, vol. 41, pp. 95 – 101.

Limat, S., M.C. Woronoff-Lemsi, E. Deconinck, E. Racadot, M. Jacquet, P. Herve, and J.Y. Cahn (2000). Cost-Effectiveness of Cd34(+) Dose in Peripheral Blood Progenitor Cell Transplantation for Non-Hodgkin's Lymphoma Patients: a Single Center Study. Bone Marrow Transplantation, 25(9), 997-1002.

Lindeke, D., and J. Barnard (2005). The Role and Production of VFA's in a Highly Flexible BNR Plant. In Proceedings of the Water Environment Federation's 78th Annual Technical and Educational Conference, Washington, DC, October 29–November 2, 2005.

Lindenschmidt, K-E. (2006). The effect of complexity on parameter sensitivity and model uncertainty in river water quality modelling. Ecological Modelling, Volume 190, Issues 1-2, 10 pp.72-86.

Liu H., Chen W. and Sudjanto A. (2004). Relative entropy based method for global and regional sensitivity analysis in probabilistic design. DETC2004/-57500, ASME Design Automation Conference, Salt Lake City, Utah. ASME.

Liu R., Huang X., Sun Y.F., Qian Y. (2003). Hydrodynamic effect on sludge accumulation over membrane surfaces in a submerged membrane bioreactor. Process Biochem., vol. 39, pp. 157–163.

Low E.W. and Chase H.A. (1999). The effect of maintenance energy requirements on biomass production during wastewater treatment. Wat. Res.. 33(3): 847-859.

Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi, T. (2002). Modeling prediction of membrane bioreactor process with the concept of soluble microbial product.Water Sci. Technol. 46 (11-12), 63-70.

Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi, T., Fukagawa, M. (2001). A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products. Water Res. 35 (8), 2038-2048.

Lubello C., Caffaz S., Gori R., Munz G., (2009). A modified Activated Sludge Model to estimate solids production at low and high solids retention time. Water Research.

Lubello C., Caffaz S., Gori R., Munz G., (2009). A modified Activated Sludge Model to estimate solids production at low and high solids retention time. Water Res. 43(18), 4539-48.

Luxmy B.S., Nakajima F. and Yamamoto K. (2000). Analysis of bacterial community in a membrane separation bioreactors by fluorescent in situ hybridization and DGGE techniques. Wat. Sci. Tech. 41(10-11): 259-268.

Mannina, G.& Viviani, G. (2010) An urban drainage stormwater quality model: Model development and uncertainty quantification. J. Hydrol. 381(3–4), 248–265.

Martin C., E. Ayesa (2010). An Integrated Monte Carlo Methodology for the calibration of water quality models. Ecological Modelling 221, 2656–2667

Masse, M. Sperandio and C. Cabassud (2006). Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and a activated sludge process at high solids retention time Water Res., 40 2405–2415.

Mathematical Statistics, 22(1), 79-86.

McGrath, M., G. Shero, and J. Welton. (2005a). Fermentation for Improving Nutrient Removal at a Virginia Wastewater Treatment Facility. In Proceedings of the Water Environment Federation's 78th Annual Technical and Educational Conference, Washington, DC, October 29–November 2, 2005.

McKay, M. (1996). Variance-based methods for assessing uncertainty importance in nureg- 1150 analysis. Technical Report LA-UR-96-2695, 1, Los Alamos Laboratories.

McKinney, R.E. and Ooten, R.J. (1969). Concepts of complete-mixing activated sludge. In: Trans. 19th Ann. Conf. Sanit. EngngBulletin of Engineering and Architecture No. 60, University of Kansas, Lawrence, pp. 32–59.

McRae, G. J., Tilden, J. W., & Seinfeld, J. H. (1982). Global sensitivity analysis—A computational implementation of the Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST). Computers & Chemical Engineering, 6, 15.van Griensven et al., 2006

Meijer, S. C. F. (2004). Theoretical and practical aspects of modelling activated sludge processes. PhD Thesis, Department of Biotechnological Engineering. Delft University of Technology, The Netherlands.

Meijer, S.C.F., van der Spoel, H., Susanti, S., Heijnen, J.J., van Loosdrecht, M.C.M. (2002). Error diagnostics and data reconcilation for activated sludge modelling using mass balances. Water Sci. Tech. 45 (6), 145–156.

Meijer, S.C.F., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (2001). Metabolic modelling of full-scale biological nitrogen removal and phosphorous removing WWTP's. Water Res. 35, 2711–2723.

Meinhold J., Filipe-Carlos C.D.M., Daigger-Glen T. and Isaacs S. (1999). Characterization of the denitrifying fraction of phosphorus accumulating organisms in biological phosphate removal. Wat. Sci Tech. 39(1): 31-42.

Melcer, H., Dold, P.L., Jones, R.M., Bye, C.M., Takacs, I., Stensel, H.D., Wilson, A.W., Sun, P., Bury, S. (2003). Methods for wastewater characterisation in activated sludge modeling. Water Environment Research Foundation (WERF), Alexandria, VA, USA.

Meng F., S.R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H.S. Sin and F. Yang (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material. Water Res., 43, 1489–1512.

Meng F., Zhang H., Li Y., Zhang X., Yang F. (2005b). Application of fractal permeation model to investigate membrane fouling in membrane bioreactor. Journal of Membrane Science, vol. 262, pp. 107-116.

Meng F., Zhang H., Yang F., Li Y., Xiao J., Zhang X. (2006). Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. Journal of Membrane Science, vol. 272, pp. 161-168.

Meng F.G., Zhang H.M., Li Y.S., Zhang X.W., Yang F.L., Xiao J.N. (2005a). Cake layer morphology in microfiltration of activated sludge wastewater based on fractal analysis. Separation and Purification Technology, vol. 44, pp. 250–257.

Merz, J.F., M.J. Small, P.S. Fischbeck, 1992. Measuring Decision Sensitivity: A Combined Monte Carlo – Logistic Regression Approach. Medical Decision Making, 12 (3), 189-196.

Metcalf & Eddy (2003). Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill, New York.

Mieleitner, J., Reichert, P. (2006). Analysis of the transferability of a biogeochemical lake model to lakes of different trophic state. Ecological Modelling 194, 49-61.

Mino T., Arun V., Tsuki Y and Matsuo T. (1987). Effect of phosphorus accumulation on acetate metabolism in the biological phosphorus removal processes. In Biological Phosphate Removal from WasteWater Advances in Water Pollution Control 4). R. Ramadori (ed), Pergamon Press, Oxford (1987), pp: 27-38.

Monclùs H., Sipma J., Ferrero G., Comas J., I. Rodriguez-Roda (2010). Optimization of biological nutrient removal in a pilot plant UCT-MBR treating municipal wastewater during start-up. Desalination 250 592–597

Monti A., E.R. Hall, R.N. Dawson, H. Husain, H.G. Kelly (2006). Comparative study of biological nutrient removal (BNR) processes with sedimentation and membrane based separation, Biotechnol Bioeng 94 (4) 740–752.

Morgan J.W., Forster C.F., Evison L. (1990). A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges. Water Research, vol. 24, pp. 743-750.

Morris, M. D. (1991). Factorial sampling plans for preliminary computational experiments. Technometrics 33, 161–174.

Moussa, M. (2004). Nitrification in Saline Industrial Wastewater. Ph.D. Thesis. TU Delft and UNESCO-I HE.

Muller E.B., Stouthamer H., van Verserveld W. and Eikelboom D.H. (1995). Aerobic domestic wastewater treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration. Wat. Res.. 29(4): 1179-1185

Munz G., Gori R., Cammilli L., Lubello C. (2008). Characterization of tannery wastewater and biomass in a membrane bioreactor using respirometric analysis. Bioresource Technology 99: 8612–8618.

Nagaoka H. (1999). Nitrogen removal by submerged membrane separation activated sludge process. Wat. Sci..Tech. 39(8): 107-114.

Nah Y. M., Ahn K.H, and Yeom I.T. (2000). Nitrogen removal in household wastewater using an intermittently aerated membrane bioreactor. Environ.Tech. 21: 107-114.

Nakajima , J. and Mishima, I. (2005) Measurement of Foam Quality of Activated Sludge in MBR process. Acta hydrochim. hydrobiol. 33, 232−239

Namkung, E., Rittmann, B.E. (1986). Soluble microbial products (SMP) formation kinetics by biofilms. Water Res. 20 (6), 795-806.

Neethling, J.B., B. Bakke, M. Benisch, A. Go, H. Stephens, H.D. Stensel, and R. Moore. 2005. Factors Influencing the Reliability of Enhanced Biological Phosphorus Removal. Water Environmental Research Federation (WERF) Report 01-CTS-3. IWA Publishing, London

Neumann Marc B., Willi Gujer, Urs von Gunten (2009). Global sensitivity analysis for model-based prediction of oxidative micropollutant

transformation during drinking water treatment. Water Research 43, 997-1004.

Neumann, M. B. (2010) .Comparison of sensitivity analysis techniques for modelling micropollutant oxidation in water treatment.(submitted).

Ng H.Y. and Hermanowicz S.W., (2005). Membrane bioreactor operation at short solids retention times: performance and biomass characteristics. Water Research, vol. 39, pp. 981-992.

Ng H.Y., Sun D., Zhang J., Chua H.C., Bing W., Tay S., Fane A.G. (2005b). Strategies to improve the suistainable operation of membrane bioreactors. Proceedings of International Desalination Association Conference, Singapore.

Ng H.Y., Tan T.W., Ong S.L. (2006). Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: Impact of mean cell residence time and the contributing factors. Environ. Science and Technology, vol. 40(8), pp. 2706–2713.

Ng, N.L.A., Kim, A.S. (2007). A mini-review of modelling studies on MBR treatment for municipal wastewaters. Desalination 212 (1-3), 261-281.

Novak L., Larrea L., Wanner J., (1994). Estimation of maximum specific growth rate of heterotrophic and autotrophic biomass. A combined technique of mathematical modelling and batch cultivations. Water Sci. Technol. 30 (11): 171–180.

Obayashi, A. W., and A. F. Gaudy (1973). Aerobic Digestion of Extracellular Microbial Polysaccharides. J. Water Poll. Contr. Fed. 45, 1584-1594.

Oh, B.H., and I.H. Yang, 2000. Sensitivity Analysis of Time-Dependent Behavior in PSC Box Girder Bridges. Journal of Structural Engineering-ASCE, 126 (2), 171-179.

Oliveira-Esquerre, K.P., Narita, H., Yamato, N., Funamizu, N., Watanabe, Y., 2006. Incorporation of the concept of microbial products formation into ASM3 and the modelling of a membrane bioreactor for a wastewater treatment. Braz. J. Chem. Eng. 23 (4), 461-471.

Omlin M, Brun R, Reichert P. Biogeochemical model of Lake Zurich (2001). Sensitivity, identifiability and uncertainty analysis. Ecol Model;141(1–3):105–23.

Orhon, D., Artan, N., Cimcit, Y., 1989. The concept of soluble residual product formation in the modelling of activated sludge. Water Sci. Technol. 21, 339-350.

Panswad, T., A. Doungchai, and J. Antoni (2003). Temperature Effect on Microbial Community of Enhanced Biological Phosphorus Removal System. Water Research 37(2):409–415.

Parco (2006). Bioreattori a membrana per la rimozione biologica dei nutrienti: Cinetiche di processo ed efficienze. Tesi per il conseguimento del titolo di dottore di ricerca.

Park N., Kwon B., Kim I.S., Cho J. (2005). Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): Characterizations, flux decline, and transport parameters. Journal of Membrane Science, vol. 258, pp. 43-54.

Patsios and Karabelas (2010). A review of modeling bioprocesses in membrane bioreactors (MBR). Desalination and Water Treatment. 21, 189–201.

Petersen, B., Gernaey, K., Henze, M., Vanrolleghem, P.A. (2002). Evaluation of an ASM1 model calibration procedure on a municipal–industrial wastewater treatment plant. J. Hydroinform. 4, 15–38.

Petersen, B., Gernaey, K., Henze, M., Vanrolleghem, P.A. (2003). Calibration of activated sludge models: a critical review of experimental designs. In: Agathos, S.N., Reineke, W. (Eds.), Biotechnology for the Environment: Wastewater Treatment and Modeling, Waste Gas Handling. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 101–186.

Petersen, E.E. (1965), Chemical Reaction Analysis, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, USA.

Phillips, A., D. Janies, and W. Wheeler (2000). Multiple Sequence Alignment in Phylogenetic Analysis. Molecular Phylogenetics And Evolution, 16 (3), 317-330.

Pollice A., Laera G., Blonda M. (2004). Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete sludge retention. Water Research 38: 1799–1808.

Pollice A., Laera G., Saturno D., and Giordano C., (2008). Effects of sludge retention time on the performance of a membrane bioreactor treating municipal sewage. Journal of Membrane Science 317, 65-70.

Pujol G. (2007). Sensitivity: Sensitivity Analysis, R package version 1.3-0.

Rabinowitz, B., G.T. Daigger, D. Jenkins, and J.B. Neethling (2004). The Effect of High Temperatures on BNR Process Performance. In Proceedings of the Water Environment Federation's 77th Annual Technical and Educational Conference, New Orleans, LA, October 2–6, 2004.

Rabitz H. (1989). System analysis at molecular scale. Science, 246, 221- 226.

Ramphao M., M.C. Wentzel, R. Merritt, G.A. Ekama, T. Young and C.A. Buckley (2005). Impact of membrane solid–liquid separation on design of biological nutrient removal activated sludge systems. Biotech. Bioeng., 89(6) 630–646.

Randall C.W., Waltrip D., Wable M., (1989). Upgrading a municipal activated sludge plant for high-rate biological nutrient removal. International

Specialized EWPCA and IAWPRC Conference on "Upgrading of Wastewater Treatment Plants", Munich, 3 – 7 September.

Randall, C. W. e Sen, D. (1996). Full-scale evaluation of an integrated fixed.film activated sludge (IFAS) process for enhanced nitrogen removal. Water Sci. Technol. 33 (12), pp. 155-162.

Ravalico, J. K., H. R. Maier, G. C. Dandy, J. P. Norton and B. F. W. Croke (2005). A Comparison of Sensitivity Analysis Techniques for Complex Models for Environmental Management. In Zerger, A. and Argent, R.M. (eds) MODSIM 2005 International Congress on Modelling and Simulation. Modelling and Simulation Society of Australia and New Zealand, December 2005, pp. 2533-2539. ISBN: 0-9758400-2-9.

Reichert P. (2009). Environmental Systems Analysis.

Rieger, L., Koch, G., Huhni, M., Gujer, M. & Siegrist, H. 2001 The EAWAG Bio-P module for activated sludge Mmodel No.3. Wat. Res. 35(16), 3887–3903.

Romero C.A., R.H. Davis (1998). Global model of crossflow microfiltration based on hydrodynamic particle diffusion, J. Membr. Sci. 39 157–185.

Rosen, R. (1991). A comprehensive inquiry into the nature, origin, and fabrication of life. New York, Columbia University Press.

Rosenberger S., C. Laabs, B. Lesjean, R. Gnirss, G. Amy, M. Jekel and J.-C. Schrotter (2006). Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. Water Res., 40 710–720.

Rosenberger S., Kubin K., Kraume M. (2000). Operation of membrane bioreactors without sludge withdrawal. Tribune dell'eau, 53: 184-190.

Rosenberger S., Kuger U., Witzig R., Manz U, Szewzyk M., and Kraume M. (2002). Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater. Wat. Res. 36: 413-420

Rosenberger S., Schreiner A., Wiesmann A., and Kraume M. (2001). Impact of different sludge age on the performance of membrane bioreactors. In print. IWA 2001 Berlin World Water Congress.

Rosenberger, S., Kraume, M. (2002). Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. Desalination 146, 373-379.

Rozzi A. and Nurizzo C. (1998). Processi a membrana per il trattamento delle acque primarie di scarico. XLVII Corso di Aggior. di Ingegneria Sanitaria Ambientale, Milano

Ruano MR, Ribes J, De Pauw DJW, Sin G. (2007). Parameter subset selection for the dynamic calibration of Activated Sludge Models (ASMs): Experience versus systems analysis. Wat Sci Technol 56(8):107–115.

Rusten, B., A. Wien, F.G. Wessman, J.G. Siljudalen, and I. Tranum (2002). Treatment of Wastewater from the New Oslo Airport and Surrounding

Communities Using Moving Bed Biofilm Reactors and Chemical Precipitation. In Proceedings of Second CIWEM and Aqua Enviro Biennial Conference on Management of Wastewater, 2.

Saltelli A, Bolado R. (1998) An alternative way to compute Fourier amplitude sensitivity test (FAST). Comput Stat Data Anal 26(4), 445–60.

Saltelli A., Tarantola S. and Chan K.P.S., (1999). A quantitative model-independent method for global sensitivity analysis of model output. Technometrics, 41 (1), 426 39-56.

Saltelli Andrea, Marco Ratto, Terry Andres, Francesca Campolongo, Jessica Cariboni, Debora Gatelli, Michaela Saisana and Stefano Tarantola (2008). Global Sensitivity Analysis. The Primer. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester.

Saltelli Andrea, Paola Annoni, Beatrice D'Hombres (2010). How to avoid a perfunctory sensitivity analysis. Procedia Social and Behavioral Sciences 2-7592–7594.

Saltelli, A. and S. Tarantola (2002). On the relative importance of input factors in mathematical models: safety assessment for nuclear waste disposal. Journal of the American Statistical Association 97, 702–709.

Saltelli, A., Chan, K., Scott, M. (2000). Sensitivity Analysis. Probability and Statistics Series. John Wiley & Sons, New York, NY, USA, pp. 475.

Saltelli, A., M. Ratto, S. Tarantola and F. Campolongo (2005). Sensitivity analysis for chimical models. Chemical Reviews 105, 2811–2828.

Saltelli, A., S. Tarantola, F. Campolongo and M. Ratto (2004). Sensitivity Analysis in Practice: A Guide to Assessing Scientific Models. John Wiley & Sons, Ltd.

Schaibly J.H. and Shuler K.E. (1973) Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. II Applications. The Journal of Chemical Physics, 59 (8), 3879-3888.

Sen, D., Mitta, P. e Randall, C.W. (1994). Performance of fixed film media integrated in activated sludge reactors to enhance nitrogen removal. Water Sci. Technol. 30 (11), pp. 13-24.

Shin H.S. e Kang S.T. (2003). Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times. Water Research, vol. 37(1), pp. 121–127.

Shoji T., Satoh H. and Mino T. (2001). Use of denitrifying polyphosphate accumulating organisms for simultaneous nitrogen and phosphorus removal. Proceedings of First IWA Asia-Pacific Regional Conference, 813-818.

Shoji T., Satoh H. and Mino T. (2003). Quantitative estimation of the role of denitrifying phosphate accunulating organisms in nutrient removal. Wat. Sci Tech. 47(11): 23-29.

Silva, D.G.V., de, Urbain, V., Abeysinghe, D.H., Rittmann, B.E. (1998). Advanced analysis of membrane-bioreactor performance with aerobic-anoxic cycling. Water Sci. Technol. 38 (4-5), 505-512.

Sin G., Gernaey, K. V., Neumann, M. B., van Loosdrecht, M. C. M. & Gujer, W. (2009). Uncertainty analysis in WWTP model applications: A critical discussion using an example from design. Wat. Res. 43(119), 2894–2906.

Sin G., Ruano M.V., Neumann M.B., Ribes J., Gernaey K. V., Ferrer J., van Loosdrecht M.C.M. and Gujer W. (2010). Sensitivity Analysis in the WWTP Modelling Community – New Opportunities and Applications. In: Proceedings 2nd IWA/WEF Wastewater Treatment Modelling Seminar (WWTmod2010). Mont-Sainte-Anne, Québec, Canada, March 28-30, 2010, 151-161.

Sin Gurkan, Dirk J.W. De Pauw, Stefan Weijers, Peter A. Vanrolleghem (2008). An Efficient Approach to Automate the Manual Trial and Error Calibration of Activated Sludge Models. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 100, No. 3, June 15

Sin Gurkan, Krist V. Gernaey, Marc B. Neumann, Mark C.M. van Loosdrecht, Willi Gujer (2011). Global sensitivity analysis in wastewater treatment plant model applications: Prioritizing sources of uncertainty. Water Research, 45, 639-651

Sin Gurkan, Stijn W.H. Van Hulle, Dirk J.W. De Pauw, Ann van Griensven, Peter A. Vanrolleghem (2005). A critical comparison of systematic calibration protocols for activated sludge models: A SWOT analysis. Water Research 39, 2459–2474.

Sin, G. (2004). Systematic calibration of activated sludge models. Ph.D. Thesis, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences. Ghent University, pp 372.

Sin, G., Vanrolleghem, P.A. (2004). A nitrate biosensor-based methodology for monitoring anoxic activated sludge activity. Water Sci. Technol. 50 (11), 125–133.

Smolders G.F.J., Klop J.M., van Loosdrecht M.C.M and Heijen J.J. (1994a). A structured metabolic model for anaerobic and aerobic stoichiometric and kinetics of the biological phosphorus removal process. Biotechnol. and Bioeng. 47(3): 277-287.

Smolders G.F.J., van der Meij J., van Loosdrecht MCM and Heijen JJ (1994b). Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: Stoichiometric and pH influence. Biotechnol. and Bioeng. 43(6): 461-470.

Sobol I.M. (1993). Sensitivity analysis for nonlinear mathematical models. Mathematical Modelling and Computational Experiments, 1(4), 407- 414.

Sobol', I.M. (1990). Sensitivity estimates for nonlinear mathematical models. Matematicheskoe Modelirovanie 2, 112–118. in Russian, translated in English in Sobol' (1993).

Soejima K., Matsumoto S., Ohgushi S., Naraki K., Terada A., Tsuneda S., Hirata A. (2008). Modeling and experimental study on the anaerobic/aerobic/anoxic process for simulataneous nitrose and phosphorus removal: The effect of acetate addition. Proc. Bioch., 43: 605-614.

Sollfrank, U., Gujer, W. (1991). Characterization of domestic wastewater for mathematical modelling of the activated sludge process. Water Sci. Technol. 23 (4–6), 1057–1066

Song K.-G, J. Cho, K.-W. Cho, S. Kim, K.-H. Ahn. (2010). Characteristics of simultaneous nitrogen and phosphorus removal in a pilot-scale sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor at various conditions. Desalination 250, 801–804.

Song L., M. Elimelech (1995). Theory of concentration polarization in crossflow filtration, J. Chem. Soc., Farad. Trans. 91 3389–3398.

Sorm R., Bortone G., Saltarelli R., Jenicek P., Wanner J. and Tilche A. (1996). Phosphate uptake under anoxic conditions and fixed-film nitrification in a nutrient removal activated sludge system . Wat. Res. 30(7): 1573-1584.

Sorm R., Wanner J., Saltarelli R., Bortone G., and Tilche A. (1997). Verification of anoxic phosphate as the main biochemical mechanism of the DEPHANOX process. Wat. Sci Tech. 35(107): 87-94.

Spagni, A., Ratini, P., Luccarini, L. e Bortone, G. (2000). Caratterizzazione di biomassa e reflui attraverso l'utilizzo di tecniche respirometriche. Ingegneria Ambientale, XXIX (3-4), pp. 177-183.

Spèrandio M., Massé A., Espinosa M.C., Cabassud C. (2005). Characterization of sludge structure and activity in submerged membrane bioreactor. Water Science and Technology, 52 (10-11), 401-408.

Sperandio, M., Espinosa, M.C. (2008). Modelling an aerobic submerged membrane bioreactor with ASM models on a large range of sludge retention time. Desalination 231 (1-3), 82-90.

Sriwiriyarat, T. e Randall, C.W. (2005). Evaluation of integrated fixed-film activated sludge wastewater treatment process at high mean cells residence time and low temperatures. J. Environ. Eng., ASCE, 131 (11), pp. 1550-1556.

Sriwiriyarat, T., Randall, C.W. e Sen, D. (2005). Computer program Development for the design of Integrated Fixed film Activated Sludge Wastewater treatment process. J. Environ. Eng., ASCE, 131 (11), pp. 1540-1549.

Stamper D.M., Walch M.,and Jacobs R.N. (2003). Bacterial population changes in a membrane bioreactor for gray water treatment monitored by denaturing

gradient gel electrophoresis analysis of 16S rRNA gene fragments. Appl. Environ. Microbiol. 69(2): 852-860.

Stephenson T., S. Judd, B. Jefferson and K. Brindle (2001). Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, IWA Publications, London, England.

Stephenson, T., P. Cornel, and F. Rogalla (2004). Biological Aerated Filters (BAF) in Europe: 21 Years of Full Scale Experience. In Proceedings of the Water Environment Federation's 77th Annual Technical and Educational Conference, New Orleans, LA, October 2–6.

Stinson, B., D. Katehis, J. Anderson, K. Gopalakrishnan, L. Carrio, and K. Mahoney (2002). Alternative Supplemental Carbon Sources for the Step Feed BNR Process. In Proceedings of the Water Environment Federation's 75th Annual Technical and Educational Conference, Chicago, IL, September 29–October 2.

Sun D.D., Khor S.L., Hay C.T., Leckie J.O. (2007). Impact of prolonged sludge retention time on the performance of a submerged membrane bioreactor. Desalination, 208: 101-112.

Suwa Y., Suzuki T., Toyohare H., Yamagishi T. and Urushigawa Y (1992). Single-stage, single-sludge nitrogen removal by an activated sludge process with cross-flow filtration. Wat. Res.. 26: 1149-1157.

Takahiro K., Smolders G.F.J., van Loosdrecht MCM and Heijen JJ (1992). Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor. Sewage into 2000, Aquatech 1992 RAI, Amsterdam, pp 25-38.

Tang, C.C., P. Prestia, R. Kettle, D. Chu, B. Mansell, J. Kuo, R.W. Horvath, and J.F. Stahl. (2004). Start-Up of a Nitrification/Denitrification Activated Sludge Process with a High Ammonia Side-Stream: Challenges and Solutions. In Proceedings of the Water Environment Federation's 77th Annual Technical and Educational Conference, New Orleans, LA, October , 2004, 2–6.

Tarantola, S., R. Pastorelli, M. G. Beghi and C. E. Bottani (2000). A dataless pre-calibration analysis in solid state physics. In A. Saltelli, K. Chan and M. Scott (eds), Sensitivity Analysis, pp. 311–327. John Wiley & Sons, Ltd.

Tarantola, S., Saltelli, A. (2003). SAMO 2001: methodological advances and innovative applications of sensitivity analysis. Reliab. Eng. Syst. Saf. 79, 121–122.

Taylor J.S., M.R. Wiesner, in: American Water Works Association (Ed.), Water Quality and Treatment, fifth ed., McGraw-Hill, New York, 1999, pp. 11.1–11.71.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., David Stensel, H. (2003). Wastewater Engineering Treatment and Reuse, fourth ed. Mc Graw Hill publication, New York, USA.

Turanyi T. (1990). Reduction of large reaction mechanisms. New Journal of Chemistry, 14, 795–803.

Ueda, T., Hata, K. and Kikuoka, Y. (1996). Treatment of domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor. Water Science and Technology 34(9), 189-196.

Urbain V., Mobarry B., De Silva V., Stahl D.A., Rittmann B.E., Manem J. (1998). Integration of performance, molecular biology and modeling to describe the activated sludge process. Water Science and Technology, vol. 37 (4-5), pp. 223–229.

Van Hulle, S.W.H., Volcke, E.I.P., Lo´ pez Teruel, J., Donckels, B., van Loosdrecht, M.C.M., & Vanrolleghem, P. (2004). Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitritation process. In: Proceedings of the 4th IWA WorldWater Congress andExhibition, Marrakech, Marocco, September, 19-24, 2004.

van Starkenburg W., Rensik J.H. and Rijs g.B. (1993). Biological P removal: state of art in the Netherlands Wat. Sci. Tech. 27:317-328.

Vanhooren, H. (2001). Modelling for optimisation of biofilm wastewater treatment processes: a complexity compromise. Ph.D. Thesis, Faculty of Agricultural and Applied Biological Sciences. Ghent University, pp. 256.

Vanrolleghem Peter A. (1998). Modelling terminology and methodology for activated sludge modelling. Dept. of Environmental Sc.& Eng., Technical University of Denmark.

Vanrolleghem, P.A., Insel, G., Petersen, B., Sin, G., De Pauw,D., Nopens, I., Weijers, S., Gernaey, K. (2003). A comprehensive model calibration procedure for activated sludge models. In: Proceedings: WEFTEC 2003, 76th Annual Technical Exhibition and Conference. October 11–15, 2003, Los Angeles, CA, USA (on CD-ROM).

Vanrolleghem, P.A., Sin, G., Gernaey, K. (2004). Transient response of aerobic and anoxic activated sludge activities to sudden concentration changes. Biotechnol. Bioeng. 86, 277–290.

Vanrolleghem, P.A., Spanjers, H., Petersen, B., Ginestet, P., Takacs, I. (1999). Estimating (combinations of) Activated Sludge Model No.1 parameters and components by respirometry. Water Sci. Technol. 39 (1), 195–214.

Visvanathan, C., Ben, A.R., Parameshwaran, K. (2000). Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 30 (1), 1–48.

Vlekke G.F.M., Comeau Y. and Oldham W.K. (1988). Biological phosphate removal from wastewater with oxygen or nitrate in a sequencing batch reactors. Environ. Technol. Lett. 9:791-796.

Wachmeister A., Kuba T., van Loosdrecht M.C.M. and Heijen J.J. (1997). A sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge. Wat. Res. 31(3): 471-478.

Wagner M. and Rosenwinkei K. (2000). Sludge production in membrane bioreactor under different conditions. Wat. Sci. Tech. 41(10-11): 251-258.

Wang S. He S. Wang L. And Shuo L (2005). Simultaneous nitrification and de-nitrification in MBR. Wat. Sci. Tech. 52(10-11): 435-442.

Wang Z., Z. Wu and S. Tang (2009). Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor Water Res., 43 2504–2512.

Wang, Q. J., Chiew, F. H. S. & McMahon, T. A. (1995). Calibration of environmental models by genetic algorithms. In: Proc. Of MODSIM 95, International Congress on Modelling and Simulation 3.Modelling and Simulation Society of Australia, Newcastle, pp. 185–190.

Ward, M.P., and T.E. Carpenter (1996). Simulation Modeling of the Effect of Climatic Factors on Bluetongue Virus Infection in Australian Cattle Herds - 1. Model Formulation, Verification and Validation. Preventive Veterinary Medicine, 27 (1-2), 1-12.

WEF and ASCE (Water Environment Federation and American Society of Civil Engineers) Environmental and Water Resources Institute (2006). Biological Nutrient Removal (BNR) Operation in Wastewater Treatment Plants. WEF Manual of Practice No. 29. WEFPress, Alexandria, VA.

WEF and ASCE (Water Environment Federation and American Society of Civil Engineers) (1998). Design of Municipal Wastewater Treatment Plants. WEF Manual of Practice no. 8, vol. II, 4th ed., pp 15-1–15-114. American Society of Civil Engineers, Reston, VA.

Weijers, S.R., Kok, J.J., Preisig, H.A., Buunen, A., Wouda, T.W.M. (1996). Parameter identifiability in the IAWQ model No.1 for modelling activated sludge plants for enhanced nitrogen removal. Comput. Chem. Eng. 20, S1455–S1460.

Weijers, S.R., Vanrolleghem, P.A. (1997). A procedure for selecting best identifiable parameters in calibrating activated sludge model No.1 to full-scale plant data. Water Science & Technology 36 (5), 69-79.

Wentzel, A., A. Christmann, T. Adams, and H. Kolmar (2001). Display of passenger proteins on the surface of Escherichia coli K-12 by the enterohemorrhagic E. coli intimin EaeA. J. Bacteriol. 183: 7273-7284.

Weyl H. (1938). Mean Motion. American Journal of Mathematics, 60, 889-896.

Wingender J., T.R. Neu and H.-C. Flemming (1999). Microbial Extracellular Polymeric Substances – Characterization, Structure and Function, Springer-Verlang Berlin, Heidelberg, Germany.

Wintgens T., Rosen J., Melin T., Brepols C., Drensla K.e Engelhardt N. (2003). Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment. Journal of Membrane Science vol. 216, pp.55–65.

Wisniewski C., (1996). Etude du comportement de cultures mixtes en bioreacteur a` membrane. Cine´tiques re´actionnelles et filtrabilite´ . PhD-Thesis. Univeristy Montpellier II.

Wisniewski C., Grasmick A. (1998). Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. Colloids Surf. A, vol. 138, 403-411.

Xu X.Y.,. Xu J.R., Kang Y. (1995). Dynamics of air pressure filtration and fractal filter cake constructure. J. Chem. Ind. Eng., vol. 46, pp. 8–14.

Yamagishi T., Leite J., Ueda S. Yamagishi T. and Suwa Y. (2001). Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration. Wat. Res. 35(13): 3089-3096.

Yamamoto K. (2002). Membrane Bioreactor: an advanced wastewater treatment/reclamation technology and its function in excess sludge minimization. In Advances in Water and Wastewater Treatment Technology. Amsterdam, 229-237.

Yang J. (2011). Convergence and uncertainty analyses in Monte-Carlo based sensitivity analysis. Environmental Modelling & Software Volume 26 Issue 4, April, 2011, in press.

Ye, Y., Chen, V. and Fane, A.G. (2006). Modeling long-term subcritical filtration of model EPS solutions. Desalination 191(1-3), 318-327

Ye, Y., Le Clech, P., Chen, V., Fane, A.G. and Jefferson, B. (2005b). Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances. Desalination 175(1), 7-20.

Yeoman S., Stephenson T, Lester N. and Perry R. (1986). Biotechnology for phosphorus removal during wastewater treatment. Biotech. Adv. 4:13-26.

Yilmaz G., Lemaire R., Keller J., Yuan Z. (2008), Effectiveness of an alternating aerobic, anoxic/anaerobic strategy for maintaining biomass activity of BNR sludge during long-term starvation, Water Res 41 (12) 2590–2598.

Zarragoitia-González Alain, Sylvie Schetrite, Marion Alliet, Ulises Jáuregui-Haza, Claire Albasi (2008). Modelling of submerged membrane bioreactor: Conceptual study about link between activated sludge biokinetics, aeration and fouling process. Journal of Membrane Science 325 (2008) 612–624

Zhang H., Wang X., Xiao J., Yang F., Zhang J., (2009). Enhanced biological nutrient removal using MUCT–MBR system. Bioresource Technology 100, 1048–1054.

Zhang X.Q., Bishop P.L., Kinkle B.K. (1999). Comparison of extraction methods for quantifying extracellular polymers in biofilms. Water Science and Technology, vol. 39, pp. 211-218.

Allegato A

Matrice del modello ASM2d-SMP-P

A2

Allegato B

Tabelle di sintesi relative ai risultati dell'analisi di sensitività

B2

Tabella 1B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $COD_{TOT,1}$

$COD_{TOT,1}$																		
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.35)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.52)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	20	-0.05287002	58	0.0059	0.0161	4	0.0213	0.3331	41	$K_{ALK,A}$	65	0.010184927	43	0.01695	0.0485	40	0.0012	0.1351
2	$\eta_{NO3,HYD}$	33	0.033724926	38	0.0209	0.0570	32	0.0014	0.1171	42	$K_{P,A}$	10	0.067437082	78	0.00077	0.0015	29	0.0014	0.1513
3	η_{FE}	47	-0.02718915	44	0.0164	0.0375	39	0.0012	0.1103	43	$K_{H,BAP}$	37	0.032278441	24	0.04485	0.1382	46	0.0011	0.1323
4	K_O	74	-0.00355226	45	0.0141	0.0333	37	0.0012	0.1282	44	$K_{H,UAP}$	40	-0.03104874	51	0.00972	0.0209	22	0.0017	0.1390
5	K_{NO3}	6	0.087710571	11	0.1082	0.2868	67	0.0007	0.0995	45	$K_{LaT,3}$	75	0.002029859	4	0.18702	0.3539	35	0.0013	0.1428
6	K_X	57	0.015405554	35	0.0247	0.0693	48	0.0010	0.1078	46	$K_{LaT,4}$	24	0.047440372	64	0.00347	0.0053	24	0.0016	0.1374
7	$K_{O,HYD}$	16	-0.05757816	52	0.0090	0.0137	44	0.0012	0.1084	47	Y_H	50	-0.02555867	19	0.05945	0.1824	15	0.0028	0.1346
8	$K_{NO3,HYD}$	29	-0.03942434	31	0.0284	0.0733	45	0.0011	0.1048	48	f_{XI}	15	-0.05860406	69	0.00232	0.0039	13	0.0034	0.1099
9	μ_H	1	-0.34808254	36	0.0232	0.0607	1	0.1985	0.6094	49	Y_{PAO}	73	0.003610266	28	0.03489	0.0923	75	0.0005	0.1140
10	q_{FE}	63	0.011323966	1	0.3641	0.6703	41	0.0012	0.1721	50	Y_{PO4}	45	-0.02782379	56	0.00702	0.0202	57	0.0008	0.1112
11	$\eta_{NO3,H}$	41	0.030820604	22	0.0512	0.1456	20	0.0019	0.1699	51	Y_{PHA}	68	-0.00466954	42	0.01712	0.0363	50	0.0010	0.1108
12	b_H	3	0.153336001	37	0.0213	0.0441	3	0.0910	0.5689	52	Y_A	67	0.008479756	50	0.01054	0.0258	56	0.0008	0.1161
13	K_F	72	-0.00361138	17	0.0645	0.1360	65	0.0007	0.0956	53	f_{BAP}	70	-0.00438383	76	0.0013	0.0026	59	0.0008	0.1091
14	K_{FE}	21	0.052691168	2	0.2077	0.4860	53	0.0009	0.1012	54	f_{UAP}	32	-0.03681348	57	0.00626	0.0097	52	0.0009	0.1088
15	K_A	59	-0.01331884	6	0.1434	0.3733	58	0.0008	0.0969	55	F_{SF}	34	-0.03349595	74	0.00139	0.0036	60	0.0008	0.1249
16	$K_{NH,H}$	12	0.065866637	59	0.0058	0.0087	9	0.0053	0.1713	56	F_{SA}	51	-0.02387331	63	0.00347	0.0076	70	0.0007	0.1240
17	K_P	42	0.030255826	32	0.0275	0.0803	54	0.0009	0.1010	57	F_{SI}	76	0.001603493	10	0.12103	0.3617	36	0.0012	0.1152
18	$K_{ALK,H}$	61	-0.01175718	8	0.1318	0.3403	42	0.0012	0.1027	58	F_{XI}	58	-0.0135563	41	0.01814	0.0381	16	0.0027	0.1312
19	q_{PHA}	54	-0.01921512	27	0.0397	0.1074	21	0.0018	0.1014	59	F_{XH}	8	-0.08004524	49	0.0108	0.0320	8	0.0063	0.2091
20	q_{PP}	48	0.02690079	26	0.0427	0.0808	19	0.0020	0.0994	60	β	25	-0.04540814	53	0.00881	0.0170	7	0.0066	0.1539
21	μ_{PAO}	64	0.010787162	34	0.0269	0.0582	72	0.0006	0.1146	61	α	22	0.052352205	40	0.01889	0.0489	6	0.0077	0.2098
22	$\eta_{NO3,PAO}$	46	0.02735819	61	0.0043	0.0096	18	0.0021	0.1295	62	γ	60	0.012239769	33	0.02747	0.0626	51	0.0010	0.1108
23	b_{PAO}	43	-0.02928083	21	0.0527	0.1639	63	0.0008	0.1037	63	f	2	-0.33567676	54	0.00774	0.0141	2	0.1290	0.2337
24	b_{PP}	39	0.031096122	48	0.0112	0.0279	30	0.0014	0.1281	64	λ	14	0.060537623	46	0.01381	0.0226	12	0.0043	0.1519
25	b_{PHA}	30	0.038553336	5	0.1503	0.3327	27	0.0015	0.1202	65	C_E	5	-0.09575991	30	0.02868	0.0661	5	0.0122	0.2628
26	K_{PS}	62	0.011339201	70	0.0019	0.0035	38	0.0012	0.1083	66	$i_{N,SI}$	26	0.04256387	60	0.00436	0.0076	77	0.0004	0.1270
27	K_{PP}	56	-0.01567575	67	0.0024	0.0065	61	0.0008	0.1020	67	$i_{N,SF}$	69	-0.00460336	47	0.01211	0.0290	68	0.0007	0.1175
28	K_{MAX}	66	-0.00901823	77	0.0009	0.0021	71	0.0006	0.1053	68	$i_{N,XI}$	79	-0.00011407	13	0.10167	0.3207	62	0.0008	0.1294
29	K_{IPP}	49	0.026222807	66	0.0024	0.0052	23	0.0017	0.1210	69	$i_{N,XS}$	36	-0.03242688	14	0.07726	0.2395	78	0.0004	0.1195
30	K_{PHA}	71	0.004143322	25	0.0443	0.1188	34	0.0013	0.1299	70	$i_{N,BM}$	52	0.021317889	12	0.10511	0.3286	49	0.0010	0.1345
31	$K_{O,PAO}$	31	-0.03805978	18	0.0638	0.1964	25	0.0016	0.1441	71	$i_{P,SF}$	18	-0.05522047	71	0.00169	0.0038	74	0.0005	0.1342
32	$K_{NO3,PAO}$	55	-0.01644191	16	0.0668	0.1966	17	0.0022	0.1259	72	$i_{P,XI}$	27	-0.04151684	29	0.02973	0.0589	79	0.0002	0.1237
33	$K_{A,PAO}$	23	0.047917714	79	0.0002	0.0003	33	0.0014	0.1290	73	$i_{P,XS}$	28	0.040424322	7	0.14337	0.3917	55	0.0009	0.1336
34	$K_{NH,PAO}$	78	0.000871765	72	0.0016	0.0040	31	0.0014	0.1210	74	$i_{P,BM}$	17	-0.05578985	55	0.00719	0.0160	66	0.0007	0.1225
35	$K_{P,PAO}$	9	-0.06877525	23	0.0512	0.1565	14	0.0031	0.1437	75	$i_{TSS,XI}$	19	-0.05503741	65	0.00322	0.0068	69	0.0007	0.1243
36	$K_{ALK,PAO}$	44	-0.02838898	20	0.0542	0.1356	26	0.0016	0.1254	76	$i_{TSS,XS}$	53	0.019287545	68	0.00235	0.0044	47	0.0010	0.1281
37	μ_{AUT}	4	0.127373968	9	0.1261	0.3944	10	0.0048	0.1563	77	$i_{TSS,BM}$	77	0.001046452	73	0.00141	0.0024	73	0.0005	0.1235
38	b_{AUT}	35	0.033397488	75	0.0014	0.0030	28	0.0014	0.1391	78	$i_{TSS,XPHA}$	13	-0.06105009	15	0.06917	0.2149	76	0.0004	0.1235
39	$K_{O,A}$	11	-0.06646268	62	0.0042	0.0090	43	0.0012	0.1440	79	$i_{TSS,XPP}$	7	0.080807888	39	0.0196	0.0525	64	0.0007	0.1257
40	$K_{NH,A}$	38	-0.03170576	3	0.1922	0.4526	11	0.0047	0.1863								Σ	0.5714	11.4234

Tabella 2B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{PO,1}$

$S_{PO4,1}$																			
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.49)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.49)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	8	0.1267	23	0.0769	0.1925	5	0.0788	0.1914	41	$K_{ALK,A}$	55	0.0203	22	0.0777	0.1798	47	0.0012	0.1308
2	$\eta_{NO3,HYD}$	25	0.0441	50	0.0207	0.0401	17	0.0095	0.1103	42	$K_{P,A}$	52	-0.0225	66	0.0080	0.0134	45	0.0013	0.1434
3	η_{FE}	5	0.1457	25	0.0687	0.1724	7	0.0582	0.1561	43	$K_{H,BAP}$	47	0.0262	57	0.0152	0.0300	42	0.0014	0.1404
4	K_O	11	0.0790	44	0.0285	0.0629	11	0.0182	0.1146	44	$K_{H,UAP}$	13	0.0718	20	0.0782	0.2126	46	0.0012	0.1488
5	K_{NO3}	21	-0.0548	3	0.1659	0.5015	78	0.0001	0.0681	45	$K_{LaT,3}$	50	0.0226	2	0.1769	0.4592	37	0.0016	0.1320
6	K_X	17	-0.0646	18	0.0802	0.2072	18	0.0075	0.0623	46	$K_{LaT,4}$	61	0.0118	48	0.0220	0.0380	29	0.0021	0.1371
7	$K_{O,HYD}$	31	-0.0374	51	0.0196	0.0421	79	0.0001	0.0489	47	Y_H	6	-0.1440	6	0.1485	0.3884	4	0.1094	0.2752
8	$K_{NO3,HYD}$	48	-0.0252	11	0.0929	0.2559	77	0.0002	0.0543	48	f_{XI}	4	-0.1898	37	0.0383	0.0646	6	0.0719	0.2046
9	μ_H	19	0.0576	13	0.0896	0.2294	8	0.0478	0.2730	49	Y_{PAO}	9	0.1085	38	0.0337	0.0664	23	0.0051	0.1819
10	q_{FE}	63	0.0111	7	0.1431	0.4226	22	0.0055	0.0469	50	Y_{PO4}	62	-0.0116	31	0.0459	0.0760	65	0.0006	0.0798
11	$\eta_{NO3,H}$	66	0.0094	54	0.0171	0.0396	25	0.0044	0.0552	51	Y_{PHA}	40	0.0315	10	0.1009	0.2813	43	0.0013	0.0622
12	b_H	1	-0.3548	14	0.0889	0.2646	1	0.1871	0.4132	52	Y_A	38	0.0326	4	0.1505	0.3550	61	0.0008	0.0647
13	K_F	35	0.0346	75	0.0050	0.0078	36	0.0016	0.0769	53	f_{BAP}	27	0.0393	56	0.0161	0.0344	44	0.0013	0.0648
14	K_{FE}	53	-0.0209	55	0.0162	0.0312	58	0.0009	0.0630	54	f_{UAP}	57	0.0166	16	0.0840	0.1833	27	0.0022	0.0617
15	K_A	51	0.0225	79	0.0016	0.0030	34	0.0018	0.0618	55	F_{SF}	16	0.0652	76	0.0043	0.0060	10	0.0189	0.0974
16	$K_{NH,H}$	32	0.0373	64	0.0098	0.0235	16	0.0101	0.1717	56	F_{SA}	12	0.0771	12	0.0903	0.2717	14	0.0111	0.0813
17	K_P	60	-0.0140	36	0.0397	0.1225	54	0.0009	0.0796	57	F_{SI}	28	-0.0392	30	0.0461	0.0855	32	0.0019	0.0652
18	$K_{ALK,H}$	45	0.0280	78	0.0018	0.0027	35	0.0017	0.0891	58	F_{XI}	49	-0.0252	58	0.0152	0.0234	13	0.0115	0.1223
19	q_{PHA}	2	0.3199	42	0.0310	0.0706	2	0.1640	0.3656	59	F_{XH}	75	-0.0027	68	0.0074	0.0107	51	0.0010	0.0637
20	q_{PP}	3	0.2375	1	0.3594	0.8299	3	0.1636	0.3805	60	β	64	0.0100	15	0.0857	0.2480	53	0.0009	0.0537
21	μ_{PAO}	7	-0.1286	39	0.0333	0.0873	12	0.0119	0.0973	61	α	78	-0.0007	62	0.0106	0.0269	69	0.0006	0.0473
22	$\eta_{NO3,PAO}$	69	0.0077	74	0.0051	0.0124	26	0.0037	0.0423	62	γ	37	-0.0341	17	0.0830	0.2213	62	0.0008	0.0540
23	b_{PAO}	54	0.0203	73	0.0053	0.0126	20	0.0057	0.1061	63	f	44	-0.0286	46	0.0231	0.0494	38	0.0016	0.0594
24	b_{PP}	30	0.0376	49	0.0212	0.0560	71	0.0006	0.0575	64	λ	24	-0.0480	26	0.0655	0.1449	63	0.0007	0.0457
25	b_{PHA}	34	-0.0358	5	0.1485	0.4431	74	0.0004	0.0563	65	C_E	29	-0.0391	28	0.0527	0.1114	41	0.0014	0.0604
26	K_{PS}	43	-0.0287	65	0.0086	0.0224	48	0.0011	0.0657	66	$i_{N,SI}$	56	0.0187	19	0.0793	0.2257	59	0.0009	0.0581
27	K_{PP}	79	-0.0001	59	0.0132	0.0272	73	0.0005	0.0594	67	$i_{N,SF}$	39	-0.0322	47	0.0230	0.0471	28	0.0021	0.0457
28	K_{MAX}	42	0.0290	52	0.0175	0.0443	72	0.0005	0.0685	68	$i_{N,XI}$	23	0.0480	60	0.0125	0.0197	75	0.0004	0.0446
29	K_{IPP}	41	-0.0294	29	0.0488	0.1493	39	0.0015	0.0936	69	$i_{N,XS}$	33	-0.0369	40	0.0327	0.0731	15	0.0103	0.0786
30	K_{PHA}	72	0.0039	32	0.0447	0.0840	30	0.0020	0.0815	70	$i_{N,BM}$	58	-0.0164	24	0.0718	0.1494	50	0.0011	0.0556
31	$K_{O,PAO}$	14	0.0694	71	0.0060	0.0120	52	0.0009	0.1098	71	$i_{P,SF}$	59	0.0151	34	0.0422	0.0914	55	0.0009	0.0713
32	$K_{NO3,PAO}$	26	0.0395	70	0.0065	0.0129	31	0.0019	0.1069	72	$i_{P,XI}$	22	-0.0490	53	0.0172	0.0250	24	0.0045	0.0646
33	$K_{A,PAO}$	10	-0.0875	63	0.0103	0.0262	21	0.0056	0.1032	73	$i_{P,XS}$	15	0.0663	27	0.0546	0.0810	33	0.0019	0.0505
34	$K_{NH,PAO}$	20	0.0550	67	0.0076	0.0153	60	0.0008	0.0937	74	$i_{P,BM}$	74	-0.0032	33	0.0439	0.0717	76	0.0003	0.0424
35	$K_{P,PAO}$	76	-0.0024	9	0.1118	0.2331	49	0.0011	0.1057	75	$i_{TSS,XI}$	65	0.0099	72	0.0054	0.0094	68	0.0006	0.0497
36	$K_{ALK,PAO}$	77	-0.0012	41	0.0326	0.0728	56	0.0009	0.0967	76	$i_{TSS,XS}$	46	-0.0265	77	0.0041	0.0097	64	0.0007	0.0512
37	μ_{AUT}	18	-0.0633	43	0.0299	0.0662	9	0.0294	0.1895	77	$i_{TSS,BM}$	36	-0.0342	61	0.0108	0.0198	70	0.0006	0.0441
38	b_{AUT}	73	0.0036	35	0.0400	0.0826	57	0.0009	0.1338	78	$i_{TSS,XPHA}$	68	-0.0079	69	0.0074	0.0134	67	0.0006	0.0442
39	$K_{O,A}$	67	0.0090	8	0.1169	0.3163	40	0.0014	0.1449	79	$i_{TSS,XPP}$	71	-0.0048	45	0.0255	0.0655	66	0.0006	0.0447
40	$K_{NH,A}$	70	-0.0076	21	0.0782	0.1402	19	0.0057	0.1495								Σ	0.9900	8.1674

Tabella 3B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{NO3,2}$

$S_{NO3,2}$																			
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.42)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.42)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	11	-0.0437	13	0.0680	0.1811	4	0.0466	0.1286	41	$K_{ALK,A}$	32	-0.0205	38	0.0281	0.0495	44	0.00020	0.0093
2	$\eta_{NO3,HYD}$	23	-0.0277	6	0.1213	0.3168	6	0.0168	0.0497	42	$K_{P,A}$	22	0.0278	19	0.0541	0.1305	18	0.00154	0.0586
3	η_{FE}	35	-0.0195	16	0.0619	0.1745	17	0.0019	0.0107	43	$K_{H,BAP}$	52	0.0124	61	0.0118	0.0297	56	0.00008	0.0073
4	K_O	78	-0.0005	55	0.0153	0.0410	11	0.0060	0.0208	44	$K_{H,UAP}$	55	-0.0107	33	0.0306	0.0538	47	0.00016	0.0081
5	K_{NO3}	8	0.0542	8	0.1116	0.3209	15	0.0043	0.0171	45	$K_{LaT,3}$	76	-0.0019	4	0.1474	0.3381	53	0.00010	0.0077
6	K_X	62	0.0075	66	0.0078	0.0153	20	0.0011	0.0151	46	$K_{LaT,4}$	72	-0.0042	39	0.0275	0.0527	49	0.00012	0.0078
7	$K_{O,HYD}$	26	-0.0256	31	0.0329	0.0811	57	0.0001	0.0109	47	Y_H	3	0.1644	12	0.0694	0.1497	2	0.21735	0.3519
8	$K_{NO3,HYD}$	9	0.0466	72	0.0061	0.0100	51	0.0001	0.0112	48	f_{XI}	7	0.0616	17	0.0591	0.1368	5	0.02788	0.0885
9	μ_H	1	-0.3235	62	0.0115	0.0235	1	0.3348	0.6775	49	Y_{PAO}	17	0.0317	3	0.1485	0.4611	10	0.00647	0.0416
10	q_{FE}	65	0.0056	30	0.0330	0.0771	69	0.0000	0.0049	50	Y_{PO4}	53	0.0111	67	0.0078	0.0116	54	0.00009	0.0126
11	$\eta_{NO3,H}$	6	-0.0623	52	0.0167	0.0458	13	0.0048	0.0220	51	Y_{PHA}	60	0.0077	41	0.0266	0.0716	76	0.00003	0.0101
12	b_H	2	0.2226	37	0.0289	0.0534	3	0.1169	0.3601	52	Y_A	67	-0.0052	22	0.0488	0.0927	65	0.00005	0.0111
13	K_F	10	-0.0455	60	0.0120	0.0232	30	0.0004	0.0191	53	f_{BAP}	18	-0.0311	76	0.0029	0.0052	77	0.00002	0.0101
14	K_{FE}	64	0.0059	49	0.0186	0.0344	32	0.0003	0.0186	54	f_{UAP}	30	-0.0235	34	0.0305	0.0748	29	0.00045	0.0226
15	K_A	42	0.0176	15	0.0632	0.1870	26	0.0005	0.0203	55	F_{SF}	20	-0.0279	54	0.0157	0.0413	7	0.01001	0.0310
16	$K_{NH,H}$	25	0.0258	32	0.0326	0.0902	14	0.0046	0.0717	56	F_{SA}	12	-0.0420	5	0.1342	0.2952	8	0.00874	0.0333
17	K_P	46	0.0155	23	0.0450	0.0809	79	0.0000	0.0086	57	F_{SI}	24	0.0259	1	0.2035	0.4149	75	0.00004	0.0105
18	$K_{ALK,H}$	34	-0.0203	64	0.0100	0.0243	78	0.0000	0.0090	58	F_{XI}	27	0.0250	20	0.0505	0.1274	21	0.00090	0.0203
19	q_{PHA}	79	0.0003	28	0.0352	0.0574	28	0.0005	0.0156	59	F_{XH}	43	-0.0170	70	0.0069	0.0134	48	0.00015	0.0125
20	q_{PP}	44	-0.0170	18	0.0576	0.1490	40	0.0002	0.0397	60	β	75	0.0022	9	0.1092	0.2791	37	0.00021	0.0236
21	μ_{PAO}	40	0.0179	56	0.0151	0.0373	63	0.0001	0.0313	61	α	74	-0.0027	48	0.0190	0.0333	43	0.00020	0.0230
22	$\eta_{NO3,PAO}$	69	0.0048	59	0.0123	0.0304	46	0.0002	0.0228	62	γ	33	0.0204	7	0.1149	0.3341	39	0.00020	0.0238
23	b_{PAO}	59	0.0088	63	0.0115	0.0275	60	0.0001	0.0179	63	f	4	0.0777	47	0.0196	0.0334	27	0.00048	0.0259
24	b_{PP}	56	0.0107	45	0.0204	0.0422	55	0.0001	0.0158	64	λ	36	0.0190	42	0.0255	0.0453	45	0.00020	0.0230
25	b_{PHA}	16	0.0317	65	0.0094	0.0145	67	0.0000	0.0157	65	C_E	49	-0.0143	14	0.0637	0.1287	38	0.00020	0.0228
26	K_{PS}	15	0.0350	58	0.0126	0.0373	61	0.0001	0.0176	66	$i_{N,SI}$	19	0.0290	26	0.0369	0.0686	42	0.00020	0.0232
27	K_{PP}	71	-0.0044	29	0.0351	0.1039	50	0.0001	0.0183	67	$i_{N,SF}$	77	0.0007	35	0.0302	0.0482	19	0.00118	0.0125
28	K_{MAX}	47	0.0144	75	0.0031	0.0075	31	0.0004	0.0261	68	$i_{N,XI}$	14	-0.0375	43	0.0220	0.0468	23	0.00062	0.0087
29	K_{IPP}	29	0.0236	68	0.0077	0.0134	33	0.0003	0.0233	69	$i_{N,XS}$	58	0.0090	24	0.0435	0.1037	12	0.00548	0.0230
30	K_{PHA}	31	0.0227	11	0.0792	0.2396	24	0.0006	0.0418	70	$i_{N,BM}$	73	-0.0038	21	0.0493	0.1394	52	0.00010	0.0096
31	$K_{O,PAO}$	13	-0.0382	44	0.0220	0.0642	41	0.0002	0.0261	71	$i_{P,SF}$	50	0.0141	79	0.0008	0.0017	35	0.00023	0.0183
32	$K_{NO3,PAO}$	68	-0.0051	51	0.0169	0.0500	59	0.0001	0.0151	72	$i_{P,XI}$	28	-0.0242	53	0.0160	0.0465	68	0.00004	0.0097
33	$K_{A,PAO}$	21	0.0278	74	0.0042	0.0123	25	0.0005	0.0419	73	$i_{P,XS}$	51	0.0139	57	0.0139	0.0265	64	0.00005	0.0082
34	$K_{NH,PAO}$	48	-0.0143	25	0.0396	0.0939	34	0.0002	0.0223	74	$i_{P,BM}$	37	0.0188	71	0.0066	0.0090	66	0.00005	0.0086
35	$K_{P,PAO}$	61	-0.0076	50	0.0174	0.0438	58	0.0001	0.0162	75	$i_{TSS,XI}$	63	-0.0075	73	0.0054	0.0088	70	0.00004	0.0094
36	$K_{ALK,PAO}$	54	-0.0110	40	0.0270	0.0808	62	0.0001	0.0139	76	$i_{TSS,XS}$	66	0.0055	78	0.0020	0.0045	71	0.00004	0.0093
37	μ_{AUT}	5	0.0752	2	0.1659	0.4151	9	0.0078	0.0450	77	$i_{TSS,BM}$	39	-0.0180	10	0.0860	0.1797	74	0.00004	0.0093
38	b_{AUT}	45	0.0155	77	0.0021	0.0025	36	0.0002	0.0103	78	$i_{TSS,XPHA}$	41	0.0176	46	0.0197	0.0418	73	0.00004	0.0094
39	$K_{O,A}$	38	-0.0182	69	0.0075	0.0163	16	0.0024	0.0628	79	$i_{TSS,XPP}$	70	-0.0045	27	0.0355	0.0733	72	0.00004	0.0094
40	$K_{NH,A}$	57	-0.0107	36	0.0296	0.0648	22	0.0008	0.0592								Σ	0.8382	3.1402

Tabella 4B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{PO,3}$

$S_{PO,3}$																			
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.23)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.23)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	65	0.0104	13	0.1143	0.2280	11	0.0109	0.1342	41	$K_{ALK,A}$	40	-0.0265	51	0.0333	0.0637	64	0.0008	0.0614
2	$\eta_{NO3,HYD}$	55	-0.0157	58	0.0292	0.0725	20	0.0043	0.1282	42	$K_{P,A}$	56	-0.0145	73	0.0086	0.0178	47	0.0012	0.0742
3	η_{FE}	9	-0.0827	21	0.0874	0.1669	18	0.0050	0.0780	43	$K_{H,BAP}$	19	0.0560	44	0.0410	0.1068	59	0.0009	0.0578
4	K_O	36	-0.0288	63	0.0231	0.0373	23	0.0034	0.1534	44	$K_{H,UAP}$	75	-0.0032	55	0.0307	0.0765	41	0.0013	0.0680
5	K_{NO3}	8	-0.1006	3	0.2016	0.6115	26	0.0031	0.1053	45	$K_{LaT,3}$	16	-0.0582	22	0.0873	0.2156	51	0.0010	0.0636
6	K_X	43	-0.0247	49	0.0341	0.0812	69	0.0006	0.0587	46	$K_{LaT,4}$	67	-0.0093	74	0.0070	0.0093	67	0.0007	0.0642
7	$K_{O,HYD}$	42	-0.0248	65	0.0194	0.0390	54	0.0009	0.0735	47	Y_H	15	-0.0588	20	0.0897	0.2159	13	0.0088	0.0638
8	$K_{NO3,HYD}$	14	0.0603	34	0.0564	0.1250	66	0.0007	0.0890	48	f_{XI}	3	-0.1331	16	0.0974	0.2316	8	0.0179	0.0657
9	μ_H	2	0.1676	25	0.0782	0.1853	2	0.1094	0.2193	49	Y_{PAO}	41	-0.0256	23	0.0789	0.2196	14	0.0082	0.0734
10	q_{FE}	78	-0.0009	4	0.1983	0.4967	31	0.0019	0.0409	50	Y_{PO4}	61	-0.0129	14	0.1021	0.2799	52	0.0010	0.0740
11	$\eta_{NO3,H}$	77	0.0017	69	0.0152	0.0294	78	0.0003	0.0426	51	Y_{PHA}	79	0.0004	5	0.1957	0.5171	70	0.0006	0.0504
12	b_H	20	-0.0532	62	0.0236	0.0677	9	0.0145	0.1167	52	Y_A	71	0.0076	6	0.1885	0.5325	48	0.0012	0.0658
13	K_F	59	-0.0136	70	0.0137	0.0247	30	0.0019	0.0666	53	f_{BAP}	57	-0.0142	42	0.0431	0.0936	44	0.0013	0.0546
14	K_{FE}	32	-0.0343	7	0.1805	0.4522	43	0.0013	0.0584	54	f_{UAP}	33	0.0330	59	0.0281	0.0614	73	0.0006	0.0495
15	K_A	60	0.0135	56	0.0298	0.0740	46	0.0012	0.0578	55	F_{SF}	50	-0.0192	78	0.0051	0.0060	24	0.0033	0.0534
16	$K_{NH,H}$	29	-0.0351	77	0.0057	0.0088	15	0.0077	0.1001	56	F_{SA}	18	-0.0563	64	0.0198	0.0427	10	0.0118	0.0654
17	K_P	25	-0.0436	18	0.0955	0.2955	60	0.0008	0.0627	57	F_{SI}	13	-0.0607	9	0.1553	0.3655	62	0.0008	0.0644
18	$K_{ALK,H}$	53	0.0165	68	0.0170	0.0488	34	0.0016	0.0719	58	F_{XI}	26	-0.0425	40	0.0472	0.0826	22	0.0037	0.0923
19	q_{PHA}	72	-0.0075	37	0.0536	0.1063	7	0.0211	0.1156	59	F_{XH}	63	0.0118	52	0.0315	0.0504	17	0.0059	0.0796
20	q_{PP}	37	0.0278	2	0.2127	0.3794	3	0.0840	0.2469	60	β	34	-0.0329	32	0.0597	0.1229	74	0.0005	0.0459
21	μ_{PAO}	4	-0.1230	15	0.0989	0.2256	40	0.0014	0.0684	61	α	66	-0.0098	28	0.0714	0.1778	63	0.0008	0.0488
22	$\eta_{NO3,PAO}$	44	-0.0206	47	0.0344	0.0962	55	0.0009	0.0863	62	γ	73	0.0058	60	0.0275	0.0764	71	0.0006	0.0457
23	b_{PAO}	5	0.1216	45	0.0381	0.1186	4	0.0368	0.1237	63	f	17	-0.0569	36	0.0550	0.0849	61	0.0008	0.0562
24	b_{PP}	69	0.0085	27	0.0723	0.1788	32	0.0017	0.0633	64	λ	31	-0.0345	17	0.0959	0.1335	68	0.0006	0.0462
25	b_{PHA}	70	0.0083	75	0.0064	0.0159	53	0.0009	0.0626	65	C_E	27	-0.0411	33	0.0588	0.0991	75	0.0005	0.0484
26	K_{PS}	49	0.0192	38	0.0518	0.1284	56	0.0009	0.0515	66	$i_{N,SI}$	68	-0.0087	30	0.0663	0.1450	65	0.0007	0.0579
27	K_{PP}	35	-0.0310	19	0.0931	0.2194	50	0.0010	0.0413	67	$i_{N,SF}$	38	0.0275	76	0.0060	0.0099	72	0.0006	0.0399
28	K_{MAX}	10	-0.0729	53	0.0310	0.0723	16	0.0061	0.0577	68	$i_{N,XI}$	47	-0.0203	48	0.0343	0.0527	57	0.0009	0.0657
29	K_{IPP}	24	-0.0453	61	0.0239	0.0565	33	0.0017	0.0806	69	$i_{N,XS}$	74	0.0046	11	0.1408	0.3761	58	0.0009	0.0658
30	K_{PHA}	58	0.0141	10	0.1539	0.3455	76	0.0005	0.1374	70	$i_{N,BM}$	51	0.0177	8	0.1797	0.5280	29	0.0019	0.0669
31	$K_{O,PAO}$	76	-0.0030	66	0.0193	0.0485	19	0.0045	0.1692	71	$i_{P,SF}$	21	0.0507	29	0.0679	0.1510	5	0.0297	0.0934
32	$K_{NO3,PAO}$	45	0.0206	50	0.0336	0.0828	38	0.0015	0.1047	72	$i_{P,XI}$	7	-0.1130	35	0.0556	0.1393	6	0.0259	0.0898
33	$K_{A,PAO}$	23	-0.0469	46	0.0357	0.0839	21	0.0041	0.0890	73	$i_{P,XS}$	1	0.2316	26	0.0766	0.1359	1	0.1357	0.2192
34	$K_{NH,PAO}$	62	-0.0127	72	0.0100	0.0242	37	0.0016	0.1172	74	$i_{P,BM}$	6	0.1168	39	0.0505	0.0892	12	0.0094	0.0882
35	$K_{P,PAO}$	48	0.0197	1	0.2276	0.6014	77	0.0003	0.0777	75	$i_{TSS,XI}$	22	0.0501	79	0.0048	0.0104	36	0.0016	0.0944
36	$K_{ALK,PAO}$	28	-0.0364	71	0.0128	0.0321	79	0.0003	0.0904	76	$i_{TSS,XS}$	39	-0.0271	67	0.0172	0.0500	27	0.0028	0.1092
37	μ_{AUT}	11	-0.0655	12	0.1183	0.3484	28	0.0025	0.1021	77	$i_{TSS,BM}$	12	-0.0626	43	0.0425	0.0822	42	0.0013	0.0823
38	b_{AUT}	54	-0.0161	24	0.0787	0.1780	45	0.0013	0.0606	78	$i_{TSS,XPHA}$	30	0.0351	41	0.0465	0.1067	35	0.0016	0.0847
39	$K_{O,A}$	64	0.0109	54	0.0308	0.0459	49	0.0010	0.0570	79	$i_{TSS,XPP}$	52	-0.0168	57	0.0295	0.0574	39	0.0015	0.0845
40	$K_{NH,A}$	46	0.0204	31	0.0630	0.1405	25	0.0032	0.0670								Σ	0.6357	6.5017

Tabella 5B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $COD_{TOT,5}$

$COD_{TOT,5}$																		
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.45)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.45)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	6	0.1400	73	0.0012	0.0024	6	0.0182	0.1696	41	$K_{ALK,A}$	37	-0.0277	54	0.0083	0.0246	39	0.0015	0.0915
2	$\eta_{NO3,HYD}$	19	-0.0480	38	0.0198	0.0412	19	0.0028	0.1645	42	$K_{P,A}$	79	-0.0002	59	0.0061	0.0189	30	0.0019	0.1019
3	η_{FE}	61	-0.0115	48	0.0116	0.0255	24	0.0022	0.1449	43	$K_{H,BAP}$	21	-0.0441	35	0.0221	0.0687	26	0.0022	0.0901
4	K_O	39	0.0265	51	0.0095	0.0243	15	0.0036	0.1602	44	$K_{H,UAP}$	55	-0.0168	60	0.0060	0.0131	55	0.0009	0.0980
5	K_{NO3}	28	-0.0336	17	0.0566	0.1642	37	0.0015	0.1574	45	$K_{LaT,3}$	73	0.0034	2	0.1359	0.3237	27	0.0022	0.0892
6	K_X	32	-0.0305	52	0.0092	0.0265	66	0.0007	0.1329	46	$K_{LaT,4}$	35	-0.0298	64	0.0042	0.0114	29	0.0019	0.0922
7	$K_{O,HYD}$	66	-0.0081	34	0.0231	0.0536	52	0.0010	0.1340	47	Y_H	7	0.1123	16	0.0571	0.1470	10	0.0089	0.1190
8	$K_{NO3,HYD}$	14	0.0581	28	0.0282	0.0576	49	0.0010	0.1424	48	f_{XI}	65	0.0089	49	0.0098	0.0280	73	0.0004	0.1016
9	μ_H	1	-0.3943	30	0.0257	0.0556	2	0.2491	0.6460	49	Y_{PAO}	40	0.0263	1	0.1748	0.5507	18	0.0028	0.2228
10	q_{FE}	52	-0.0181	3	0.1295	0.2491	36	0.0016	0.0622	50	Y_{PO4}	34	0.0301	39	0.0195	0.0602	53	0.0010	0.2069
11	$\eta_{NO3,H}$	41	-0.0238	71	0.0013	0.0032	76	0.0003	0.0703	51	Y_{PHA}	76	0.0017	7	0.0922	0.2302	62	0.0007	0.1874
12	b_H	2	0.2717	50	0.0097	0.0175	3	0.0756	0.4101	52	Y_A	16	-0.0504	21	0.0369	0.0862	34	0.0017	0.1944
13	K_F	36	-0.0282	36	0.0217	0.0467	78	0.0001	0.0185	53	f_{BAP}	23	-0.0424	62	0.0044	0.0096	35	0.0016	0.1946
14	K_{FE}	69	0.0060	20	0.0369	0.1069	79	0.0001	0.0182	54	f_{UAP}	67	0.0072	40	0.0193	0.0480	46	0.0012	0.1971
15	K_A	57	-0.0160	10	0.0882	0.2421	77	0.0001	0.0183	55	F_{SF}	31	0.0308	74	0.0010	0.0019	23	0.0024	0.2086
16	$K_{NH,H}$	4	0.1850	66	0.0026	0.0042	4	0.0358	0.1802	56	F_{SA}	33	0.0304	24	0.0351	0.0967	21	0.0026	0.2212
17	K_P	77	0.0016	45	0.0134	0.0325	33	0.0017	0.0688	57	F_{SI}	22	0.0427	5	0.0990	0.2717	8	0.0092	0.2350
18	$K_{ALK,H}$	56	-0.0162	6	0.0968	0.2126	25	0.0022	0.0755	58	F_{XI}	17	0.0501	43	0.0144	0.0228	47	0.0012	0.2070
19	q_{PHA}	45	0.0209	14	0.0608	0.1247	28	0.0019	0.0816	59	F_{XH}	13	0.0603	53	0.0083	0.0243	38	0.0015	0.2235
20	q_{PP}	15	-0.0513	13	0.0661	0.1643	12	0.0080	0.1294	60	β	8	0.1025	22	0.0367	0.0745	11	0.0081	0.1929
21	μ_{PAO}	26	0.0360	41	0.0177	0.0404	65	0.0007	0.0703	61	α	24	-0.0408	11	0.0771	0.2181	13	0.0080	0.2513
22	$\eta_{NO3,PAO}$	53	-0.0176	67	0.0026	0.0063	63	0.0007	0.0738	62	γ	54	-0.0172	44	0.0142	0.0421	42	0.0014	0.2405
23	b_{PAO}	78	0.0006	27	0.0289	0.0912	75	0.0003	0.0627	63	f	3	0.2410	32	0.0242	0.0558	1	0.3299	0.5393
24	b_{PP}	9	-0.0746	61	0.0059	0.0181	64	0.0007	0.0592	64	λ	71	-0.0048	63	0.0043	0.0069	9	0.0091	0.2187
25	b_{PHA}	29	-0.0328	12	0.0661	0.1460	57	0.0009	0.0613	65	C_E	10	0.0715	29	0.0266	0.0565	7	0.0159	0.1784
26	K_{PS}	25	0.0404	77	0.0007	0.0022	60	0.0008	0.0741	66	$i_{N,SI}$	51	0.0184	76	0.0009	0.0017	58	0.0008	0.1853
27	K_{PP}	38	0.0270	69	0.0021	0.0060	61	0.0008	0.0510	67	$i_{N,SF}$	46	-0.0207	56	0.0073	0.0132	70	0.0005	0.1822
28	K_{MAX}	63	-0.0109	79	0.0003	0.0005	67	0.0006	0.0572	68	$i_{N,XI}$	27	-0.0359	15	0.0601	0.1758	54	0.0009	0.1869
29	K_{IPP}	42	0.0222	65	0.0027	0.0057	16	0.0030	0.1341	69	$i_{N,XS}$	48	-0.0199	33	0.0242	0.0747	41	0.0014	0.1784
30	K_{PHA}	20	0.0450	26	0.0296	0.0715	14	0.0045	0.1486	70	$i_{N,BM}$	75	0.0025	25	0.0329	0.1015	32	0.0017	0.1747
31	$K_{O,PAO}$	44	0.0211	23	0.0361	0.1133	20	0.0026	0.1612	71	$i_{P,SF}$	60	0.0116	75	0.0009	0.0026	56	0.0009	0.1712
32	$K_{NO3,PAO}$	50	-0.0186	18	0.0485	0.1156	72	0.0004	0.1211	72	$i_{P,XI}$	59	0.0119	9	0.0902	0.2726	50	0.0010	0.1598
33	$K_{A,PAO}$	18	0.0500	78	0.0007	0.0013	40	0.0015	0.1682	73	$i_{P,XS}$	30	-0.0314	8	0.0914	0.2521	74	0.0004	0.1755
34	$K_{NH,PAO}$	62	0.0112	68	0.0024	0.0070	17	0.0029	0.1592	74	$i_{P,BM}$	12	0.0644	55	0.0075	0.0142	68	0.0005	0.1705
35	$K_{P,PAO}$	49	0.0199	42	0.0152	0.0470	43	0.0014	0.1353	75	$i_{TSS,XI}$	68	0.0061	57	0.0067	0.0170	48	0.0011	0.1700
36	$K_{ALK,PAO}$	64	-0.0103	19	0.0371	0.0712	71	0.0005	0.1252	76	$i_{TSS,XS}$	74	0.0027	70	0.0015	0.0026	59	0.0008	0.1789
37	μ_{AUT}	5	0.1810	46	0.0133	0.0344	5	0.0296	0.3137	77	$i_{TSS,BM}$	47	-0.0204	47	0.0118	0.0305	51	0.0010	0.1733
38	b_{AUT}	58	0.0142	72	0.0013	0.0025	31	0.0017	0.0970	78	$i_{TSS,XPHA}$	72	0.0047	31	0.0245	0.0687	44	0.0013	0.1746
39	$K_{O,A}$	43	-0.0220	58	0.0062	0.0120	69	0.0005	0.1027	79	$i_{TSS,XPP}$	70	-0.0056	37	0.0207	0.0376	45	0.0012	0.1739
40	$K_{NH,A}$	11	-0.0697	4	0.1084	0.2529	22	0.0026	0.1153								Σ	0.8961	12.4343

Tabella 6B Coefficienti di sensitività dei parametri relativi alla ASL per tutte le variabili (da parametro 1 a 40)

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Simbolo	MLSS,1	MLSS,2	MLSS,3	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
1	K_H	0.01099	0.00812	0.01037	0.01033	0.01369	0.01125	0.00811	0.00479	0.08110	0.28366	0.08275	0.02013	0.03131	0.00069	0.00360	0.02127	0.01436	0.52635	0.20390	0.00304	0.00512
2	$\eta_{NO3,HYD}$	0.00309	0.00147	0.00178	0.00259	0.00379	0.01605	0.00792	0.00494	0.02315	0.42144	0.03024	0.03727	0.01303	0.00034	0.00271	0.00762	0.01121	0.17044	0.11639	0.00434	0.00731
3	η_{FE}	0.00370	0.00452	0.00050	0.00364	0.00533	0.01091	0.01280	0.00726	0.09268	0.12827	0.09412	0.01952	0.02967	0.00035	0.00198	0.01716	0.00737	0.49507	0.19444	0.00294	0.00497
4	K_O	0.00046	0.00165	0.00146	0.00033	0.00068	0.00656	0.00078	0.00024	0.03215	0.04986	0.03836	0.05530	0.01467	0.00498	0.00940	0.00781	0.03550	0.26224	0.03483	0.00177	0.00299
5	K_{NO3}	0.00158	0.00028	0.00159	0.00136	0.00183	0.00741	0.00133	0.00088	0.00150	0.02540	0.00743	0.01327	0.00344	0.00056	0.00095	0.00235	0.00384	0.02448	0.01375	0.00200	0.00338
6	K_X	0.00608	0.00442	0.00530	0.00585	0.00768	0.03700	0.00509	0.00284	0.04682	0.17651	0.05083	0.12616	0.02028	0.00016	0.00105	0.01420	0.00431	0.20168	0.08453	0.00999	0.01685
7	$K_{O,HYD}$	0.00009	0.00007	0.00007	0.00010	0.00015	0.01071	0.00121	0.00071	0.00102	0.00221	0.00130	0.01918	0.00070	0.00000	0.00003	0.00043	0.00009	0.00215	0.00268	0.00289	0.00488
8	$K_{NO3,HYD}$	0.00045	0.00030	0.00017	0.00041	0.00060	0.02136	0.00127	0.00069	0.00503	0.04088	0.00698	0.03822	0.00249	0.00005	0.00031	0.00232	0.00126	0.01863	0.02006	0.00577	0.00973
9	μ_H	0.00991	0.00630	0.01094	0.01118	0.01439	0.02471	0.02752	0.08983	0.02919	0.15262	0.05611	0.01106	0.03947	0.00504	0.00902	0.03132	0.02796	0.17688	0.06267	0.00167	0.00281
10	q_{FE}	0.00067	0.00011	0.00065	0.00065	0.00087	0.01111	0.00076	0.00043	0.00726	0.01659	0.00518	0.01989	0.00432	0.00003	0.00017	0.00391	0.00075	0.02828	0.01639	0.00300	0.00506
11	$\eta_{NO3,H}$	0.00304	0.00021	0.00343	0.00253	0.00331	0.02156	0.00207	0.00147	0.00651	0.16412	0.00279	0.03858	0.00215	0.00275	0.00522	0.00311	0.02001	0.01007	0.00398	0.00582	0.00982
12	b_H	0.11834	0.22935	0.10245	0.03375	0.04586	0.01230	0.13106	0.10968	0.04035	0.42753	0.04714	0.01015	0.02012	0.00411	0.00968	0.01058	0.03743	0.20317	0.08725	0.00153	0.00258
13	K_F	0.00091	0.00025	0.00087	0.00080	0.00108	0.01134	0.00354	0.00199	0.00150	0.04183	0.00502	0.02030	0.00321	0.00011	0.00030	0.00141	0.00122	0.01999	0.01368	0.00306	0.00517
14	K_{FE}	0.00039	0.00006	0.00038	0.00038	0.00051	0.01165	0.00042	0.00027	0.00307	0.01198	0.00299	0.02084	0.00290	0.00001	0.00011	0.00242	0.00048	0.01369	0.00985	0.00314	0.00530
15	K_A	0.00174	0.00047	0.00155	0.00153	0.00210	0.01054	0.00110	0.00083	0.00527	0.03797	0.01300	0.01886	0.00517	0.00029	0.00058	0.00182	0.00231	0.03586	0.02761	0.00285	0.00480
16	$K_{NH,H}$	0.00299	0.00059	0.00302	0.00235	0.00315	0.01204	0.00843	0.01117	0.00649	0.00516	0.01205	0.03040	0.00405	0.00030	0.00024	0.00596	0.00029	0.06937	0.00829	0.00459	0.00774
17	K_P	0.00002	0.00000	0.00003	0.00002	0.00003	0.01076	0.00001	0.00001	0.00002	0.00001	0.00003	0.01925	0.00007	0.00000	0.00000	0.00005	0.00001	0.00036	0.00013	0.00290	0.00490
18	$K_{ALK,H}$	0.00009	0.00003	0.00009	0.00008	0.00011	0.01040	0.00002	0.00001	0.00031	0.00180	0.00058	0.01862	0.00035	0.00001	0.00002	0.00015	0.00009	0.00049	0.00095	0.00281	0.00474
19	q_{PHA}	0.00344	0.00165	0.00316	0.00387	0.00524	0.01763	0.00513	0.00257	0.00496	0.05007	0.01996	0.01105	0.01175	0.00072	0.00128	0.00472	0.00491	0.33708	0.12522	0.00167	0.00281
20	q_{PP}	0.00128	0.00095	0.00137	0.00128	0.00175	0.00524	0.00203	0.00113	0.00178	0.01698	0.00781	0.00938	0.00576	0.00017	0.00029	0.00204	0.00132	0.24913	0.10009	0.00142	0.00239
21	μ_{PAO}	0.00219	0.00013	0.00226	0.00226	0.00305	0.01079	0.00056	0.00086	0.00147	0.01952	0.00261	0.01931	0.00500	0.00029	0.00058	0.01833	0.00215	0.06206	0.02761	0.00065	0.00110
22	$\eta_{NO3,PAO}$	0.00327	0.00034	0.00364	0.00248	0.00334	0.02120	0.00080	0.00092	0.00022	0.02202	0.00159	0.04924	0.00154	0.00029	0.00081	0.00290	0.00302	0.04001	0.03950	0.00572	0.00966
23	b_{PAO}	0.03758	0.00866	0.04360	0.01749	0.02420	0.01233	0.01607	0.01417	0.00663	0.05391	0.02369	0.02864	0.02311	0.00082	0.00079	0.01663	0.00340	0.22163	0.08658	0.00333	0.00562
24	b_{PP}	0.00246	0.00012	0.00281	0.00161	0.00217	0.01256	0.00038	0.00036	0.00088	0.00444	0.00183	0.02234	0.00112	0.00004	0.00006	0.00108	0.00020	0.02021	0.01475	0.00339	0.00572
25	b_{PHA}	0.00344	0.00165	0.00316	0.00387	0.00524	0.01763	0.00513	0.00257	0.00496	0.05007	0.01996	0.01098	0.01175	0.00072	0.00128	0.00472	0.00491	0.33708	0.12522	0.00167	0.00281
26	K_{PS}	0.00004	0.00001	0.00005	0.00004	0.00005	0.03249	0.00001	0.00001	0.00005	0.00000	0.00005	0.05750	0.00044	0.00000	0.00001	0.00098	0.00001	0.00229	0.00034	0.00877	0.01480
27	K_{PP}	0.00026	0.00007	0.00023	0.00025	0.00035	0.01028	0.00041	0.00013	0.00039	0.00259	0.00147	0.01828	0.00092	0.00003	0.00006	0.00040	0.00023	0.00932	0.00650	0.00277	0.00468
28	K_{MAX}	0.00337	0.00024	0.00395	0.00241	0.00327	0.01345	0.00137	0.00070	0.00046	0.00142	0.00073	0.02392	0.00117	0.00004	0.00004	0.00186	0.00018	0.07076	0.03816	0.00363	0.00612
29	K_{IPP}	0.00028	0.00004	0.00032	0.00021	0.00028	0.01043	0.00013	0.00007	0.00010	0.00011	0.00018	0.01855	0.00055	0.00001	0.00001	0.00071	0.00002	0.01321	0.01252	0.00282	0.00475
30	K_{PHA}	0.00057	0.00000	0.00061	0.00049	0.00065	0.01114	0.00019	0.00037	0.00016	0.01044	0.00008	0.01994	0.00091	0.00002	0.00004	0.00672	0.00008	0.00541	0.00755	0.00301	0.00508
31	$K_{O,PAO}$	0.00004	0.00005	0.00002	0.00002	0.00003	0.01060	0.00001	0.00001	0.00085	0.00174	0.00155	0.01897	0.00051	0.00013	0.00022	0.00037	0.00079	0.00110	0.00390	0.00286	0.00483
32	$K_{NO3,PAO}$	0.00199	0.00013	0.00222	0.00150	0.00203	0.02194	0.00051	0.00054	0.00008	0.00669	0.00114	0.03903	0.00122	0.00011	0.00034	0.00317	0.00127	0.02214	0.02293	0.00592	0.00999
33	$K_{A,PAO}$	0.00351	0.00084	0.00320	0.00330	0.00448	0.01047	0.00454	0.00203	0.00378	0.04764	0.01772	0.01863	0.01008	0.00047	0.00102	0.00523	0.00386	0.09200	0.06118	0.00283	0.00477
34	$K_{NH,PAO}$	0.00000	0.00001	0.00007	0.00002	0.00000	0.01086	0.00003	0.00008	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00062	0.00002	0.00005	0.00136	0.00014	0.00000	0.00000	0.00293	0.00494
35	$K_{P,PAO}$	0.00001	0.00000	0.00002	0.00001	0.00001	0.01062	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01888	0.00002	0.00000	0.00000	0.00022	0.00000	0.00026	0.00007	0.00287	0.00484
36	$K_{ALK,PAO}$	0.00064	0.00005	0.00072	0.00039	0.00052	0.05628	0.00001	0.00004	0.00007	0.00005	0.00026	0.09963	0.00045	0.00000	0.00000	0.00017	0.00001	0.00272	0.00153	0.01519	0.02564
37	μ_{AUT}	0.00837	0.00860	0.00651	0.00677	0.00931	0.07731	0.00702	0.00482	0.40951	0.05504	0.42858	0.09797	0.51500	0.00367	0.06884	0.50476	0.03359	0.83479	0.29388	0.02890	0.04378
38	b_{AUT}	0.00629	0.00170	0.00811	0.00471	0.00595	0.07669	0.00029	0.00078	0.02566	0.02035	0.04662	0.71673	0.34178	0.00077	0.00242	0.58253	0.00022	0.00918	0.00620	0.02070	0.03493
39	$K_{O,A}$	0.00000	0.00006	0.00006	0.00000	0.00002	0.00601	0.00018	0.00016	0.01324	0.00924	0.01790	0.05621	0.10638	0.00031	0.00099	0.16700	0.00227	0.00360	0.00337	0.00162	0.00274
40	$K_{NH,A}$	0.00016	0.00007	0.00022	0.00008	0.00011	0.01170	0.00093	0.00130	0.01943	0.01716	0.03830	0.10939	0.30510	0.00073	0.00183	0.42365	0.00130	0.00611	0.00367	0.00316	0.00533

Tabella 7B Coefficienti di sensitività dei parametri relativi alla ASL per tutte le variabili (da parametro 41 a 79)

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	MLSS,1	MLSS,2	MLSS,3	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
41	$K_{ALK,A}$	0.00001	0.00001	0.00002	0.00000	0.00000	0.01461	0.00009	0.00008	0.00238	0.00214	0.00486	0.01939	0.04175	0.00006	0.00022	0.06541	0.00001	0.00118	0.00068	0.00394	0.00665
42	$K_{P,A}$	0.00001	0.00000	0.00001	0.00001	0.00001	0.01099	0.00000	0.00000	0.00010	0.00000	0.00014	0.10273	0.00149	0.00000	0.00001	0.00230	0.00001	0.00007	0.00001	0.00398	0.00671
43	$K_{H,BAP}$	0.00006	0.00001	0.00007	0.00001	0.00005	0.01103	0.00088	0.00126	0.00001	0.00000	0.00002	0.10307	0.00002	0.00000	0.00001	0.00000	0.00000	0.00004	0.00003	0.00399	0.00673
44	$K_{H,UAP}$	0.00168	0.00128	0.00239	0.00077	0.00027	0.01049	0.08466	0.07204	0.00225	0.01976	0.00252	0.09807	0.00153	0.00003	0.00081	0.00185	0.00018	0.00949	0.00807	0.00380	0.00640
45	$K_{LaT,3}$	0.00015	0.00034	0.00030	0.00003	0.00009	0.10700	0.00018	0.00026	0.00470	0.01761	0.00558	1.00000	0.01420	0.00059	0.00117	0.01728	0.00425	0.00447	0.00853	0.03871	0.06531
46	$K_{LaT,4}$	0.00007	0.00012	0.00011	0.00001	0.00003	0.41283	0.00005	0.00000	0.00095	0.00387	0.00105	0.99614	0.00573	0.00012	0.00039	0.01515	0.00148	0.00319	0.00195	0.11145	0.18804
47	Y_H	0.38729	0.60153	0.35811	0.11127	0.16024	0.06534	0.62677	0.19363	0.04719	0.35651	0.05343	0.23121	0.02603	0.00172	0.02581	0.03424	0.05500	0.90494	0.33719	0.00587	0.00991
48	f_{XI}	0.89947	0.60253	0.85302	0.44582	0.59897	0.19916	0.01724	0.15743	0.05758	0.49379	0.05298	0.01038	0.00504	0.00098	0.00093	0.00835	0.00402	0.43551	0.19430	0.00802	0.01229
49	Y_{PAO}	0.06106	0.00505	0.07321	0.03859	0.05328	0.03268	0.00854	0.00741	0.01625	0.13742	0.04644	0.03831	0.03009	0.00043	0.00171	0.01949	0.00581	0.49573	0.19787	0.00779	0.01314
50	Y_{PO4}	0.00588	0.00048	0.00714	0.00411	0.00553	0.10756	0.00125	0.00097	0.00218	0.00646	0.00452	0.19134	0.00984	0.00004	0.00006	0.01557	0.00028	0.04188	0.13894	0.03891	0.06565
51	Y_{PHA}	0.00962	0.00053	0.01160	0.00666	0.00898	0.10742	0.00222	0.00143	0.00304	0.00999	0.00721	0.19225	0.00567	0.00002	0.00017	0.00298	0.00054	0.01351	0.01235	0.02900	0.04893
52	Y_A	0.01989	0.00612	0.02486	0.01645	0.02112	0.11229	0.00717	0.00355	0.00698	0.03026	0.00723	0.19976	0.00140	0.00004	0.00013	0.00589	0.00090	0.00624	0.00853	0.15851	0.26743
53	f_{BAP}	0.01355	0.00369	0.01615	0.00467	0.01426	0.01683	0.72860	0.11170	0.00580	0.02173	0.00569	0.01821	0.00048	0.00041	0.00425	0.00118	0.00223	0.00657	0.00895	0.01445	0.02438
54	f_{UAP}	0.14258	0.03684	0.17082	0.11734	0.15501	0.31567	0.16102	0.09119	0.00287	0.29271	0.01242	0.19232	0.01708	0.00459	0.01055	0.01827	0.03516	0.12911	0.09535	0.15260	0.25747
55	F_{SF}	0.00285	0.00147	0.00169	0.00233	0.00321	0.01087	0.00342	0.00185	0.02580	0.12233	0.01814	0.01933	0.01451	0.00086	0.00151	0.01436	0.00610	0.10931	0.07233	0.01534	0.02588
56	F_{SA}	0.00298	0.00141	0.00223	0.00245	0.00336	0.05528	0.00297	0.00158	0.00412	0.10134	0.00291	0.09786	0.01174	0.00220	0.00314	0.01928	0.01264	0.07363	0.05309	0.01484	0.02503
57	F_{SI}	0.06819	0.02737	0.08550	0.05787	0.07519	0.11204	0.16345	0.10904	0.04182	0.14383	0.04396	0.19932	0.00422	0.00212	0.00327	0.00371	0.01138	0.07234	0.07699	0.15816	0.26684
58	F_{XI}	0.25721	0.08155	0.25031	0.15247	0.19032	0.09933	0.00800	0.06128	0.03469	0.11941	0.03682	0.01911	0.00298	0.00177	0.00295	0.00180	0.00944	0.06956	0.06337	0.01516	0.02558
59	F_{XH}	0.03263	0.01119	0.03979	0.02785	0.03652	0.03840	0.01204	0.00670	0.00786	0.08880	0.01047	0.01950	0.00831	0.00198	0.00376	0.00565	0.01404	0.05897	0.03938	0.01547	0.02610
60	β	0.00019	0.00010	0.00023	0.00097	0.00023	0.00531	0.01863	0.04751	0.00010	0.00033	0.00011	0.00944	0.00005	0.00001	0.00008	0.00011	0.00002	0.00016	0.00016	0.00749	0.01264
61	α	0.00022	0.00011	0.00026	0.00106	0.00025	0.00555	0.01891	0.05126	0.00012	0.00034	0.00012	0.00994	0.00005	0.00001	0.00009	0.00012	0.00003	0.00017	0.00018	0.00150	0.00253
62	γ	0.00002	0.00002	0.00002	0.00007	0.00002	0.00842	0.00486	0.00612	0.00001	0.00000	0.00000	0.01498	0.00001	0.00000	0.00001	0.00004	0.00000	0.00006	0.00002	0.01188	0.02005
63	f	0.00344	0.00206	0.00468	0.01308	0.00427	0.00547	0.51271	0.13083	0.00163	0.00481	0.00184	0.00996	0.00028	0.00007	0.00241	0.00106	0.00039	0.00393	0.00291	0.00790	0.01333
64	λ	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	0.47087	1.00000	0.19063	0.17912	1.00000	0.61211	1.00000	1.00000	1.00000	0.71626
65	C_E	0.01475	0.05359	0.01852	0.00006	0.00088	0.00000	0.06199	0.01188	0.15569	0.01457	0.04555	0.00000	0.06708	0.00000	0.00000	0.04342	0.00042	0.44954	0.13705	0.00000	0.00000
66	$i_{N,SI}$	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05359	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.09486	0.00000	0.00000	0.00020	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.03067	0.05174
67	$i_{N,SF}$	0.00401	0.00186	0.00385	0.00326	0.00449	0.02159	0.00261	0.00126	0.02346	0.12663	0.01002	0.03841	0.02250	0.00653	0.01052	0.02536	0.04129	0.06445	0.07362	0.03047	0.05142
68	$i_{N,XI}$	0.00061	0.00024	0.00056	0.00047	0.00065	0.02187	0.00035	0.00018	0.00096	0.01981	0.00072	0.03890	0.00192	0.00090	0.00165	0.00275	0.00626	0.00552	0.00977	0.03087	0.05208
69	$i_{N,XS}$	0.00059	0.00023	0.00054	0.00045	0.00063	0.02103	0.00033	0.00017	0.00092	0.01905	0.00069	0.15959	0.00185	0.00086	0.29377	0.00264	0.19305	0.00531	0.00940	0.02968	0.49746
70	$i_{N,BM}$	0.00296	0.00115	0.00273	0.00229	0.00316	0.10623	0.00169	0.00088	0.00467	0.09622	0.00351	0.78408	0.00932	1.00000	1.00000	0.01336	1.00000	0.02681	0.04747	0.02582	1.00000
71	$i_{P,SF}$	0.00001	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.01418	0.00001	0.00000	0.00006	0.00000	0.00005	0.01883	0.00050	0.00000	0.00000	0.00090	0.00001	0.06238	0.05164	0.00284	0.00479
72	$i_{P,XI}$	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.01035	0.00000	0.00000	0.00001	0.00000	0.00001	0.01841	0.00029	0.00000	0.00000	0.00023	0.00000	0.01051	0.00988	0.01461	0.02465
73	$i_{P,XS}$	0.00001	0.00002	0.00001	0.00000	0.00001	0.01056	0.00001	0.00001	0.00008	0.00001	0.00005	0.01879	0.00064	0.00000	0.00001	0.00113	0.00003	0.08381	0.06827	0.01491	0.04618
74	$i_{P,BM}$	0.00014	0.00006	0.00016	0.00007	0.00009	0.02146	0.00003	0.00002	0.00038	0.00003	0.00074	0.03818	0.00677	0.00001	0.00004	0.01054	0.00001	0.03077	0.00272	0.03030	0.05112
75	$i_{TSS,XI}$	0.66043	0.23038	0.72569	0.00214	0.00055	0.10635	0.05541	0.08655	0.00010	0.00000	0.00035	0.18919	0.00000	0.00003	0.00013	0.00000	0.00006	0.00055	0.00032	0.15012	0.00000
76	$i_{TSS,XS}$	0.00774	0.00614	0.00412	0.00001	0.00000	0.47228	0.00035	0.00063	0.00000	0.00000	0.00000	0.83599	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00005	0.00000	0.15038	0.25371
77	$i_{TSS,BM}$	0.16031	0.20222	0.24659	0.00087	0.00023	0.10702	0.02074	0.03964	0.00010	0.00000	0.00005	0.19039	0.00000	0.00001	0.00006	0.00000	0.00002	0.00027	0.00013	0.15107	0.25488
78	$i_{TSS,XPHA}$	0.18389	0.04420	0.09083	0.00000	0.00000	0.10668	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.18978	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.15058	0.25406
79	$i_{TSS,XPP}$	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.11188	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.19903	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.15793	0.26645

Tabella 8B Ranking dei parametri relativi alla ASL per tutte le variabili (da parametro 1 a 40)

RANKING DEI PARAMETRI

		MLSS			COD					N									P			
no. Par.	Parametro	$MLSS_{,1}$	$MLSS_{,2}$	$MLSS_{,3}$	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
1	K_H	17	15	19	14	14	50	21	25	5	7	4	45	9	24	14	11	12	4	4	54	53
2	$\eta_{NO3,HYD}$	33	30	40	26	26	39	23	23	17	4	17	38	21	31	18	28	16	17	12	43	42
3	η_{FE}	26	20	52	23	20	55	17	20	4	13	3	48	11	30	21	17	18	6	6	57	56
4	K_O	52	28	44	53	43	73	48	57	12	24	14	29	18	5	9	27	7	11	31	70	69
5	K_{NO3}	44	43	42	39	38	72	40	43	44	30	30	68	39	26	32	45	28	37	38	69	68
6	K_X	23	21	23	17	17	24	28	27	8	8	8	18	15	38	29	22	24	15	17	31	30
7	$K_{O,HYD}$	63	58	66	56	57	60	43	47	47	54	51	54	56	66	63	62	57	62	60	60	59
8	$K_{NO3,HYD}$	53	42	60	50	47	33	41	49	29	27	33	36	43	45	41	46	39	41	35	40	39
9	μ_H	18	16	18	13	12	27	11	9	13	10	5	69	8	4	10	9	10	16	23	71	70
10	q_{FE}	47	54	48	46	42	52	49	52	22	41	36	47	36	50	48	36	43	35	36	56	55
11	$\eta_{NO3,H}$	34	48	29	27	29	31	36	34	25	9	43	33	44	9	11	39	11	46	54	39	38
12	b_H	9	5	8	8	8	45	7	6	10	3	9	73	16	7	8	24	6	14	15	75	74
13	K_F	46	44	46	44	40	49	31	31	45	26	37	44	40	41	42	53	40	40	39	53	52
14	K_{FE}	54	61	53	52	50	48	52	55	36	43	41	43	42	58	52	44	45	42	43	52	51
15	K_A	42	39	43	37	36	64	44	45	28	28	24	58	33	35	38	51	31	33	33	63	62
16	$K_{NH,H}$	35	36	33	31	33	46	20	18	26	49	26	39	38	33	44	30	48	26	49	42	41
17	K_P	68	77	69	64	66	59	73	71	70	64	70	53	68	72	74	71	71	67	69	59	58
18	$K_{ALK,H}$	62	65	63	58	59	68	67	67	56	56	58	62	65	57	64	68	56	66	63	67	66
19	q_{PHA}	28	26	31	21	21	36	26	28	30	22	19	70	22	22	26	34	22	9	10	72	71
20	q_{PP}	45	34	45	40	39	78	37	39	42	40	29	77	30	37	43	48	36	12	13	77	76
21	μ_{PAO}	40	50	37	34	34	58	50	44	46	36	44	52	35	34	37	14	34	29	32	78	77
22	$\eta_{NO3,PAO}$	32	40	28	28	28	34	47	41	57	31	48	30	47	36	34	41	30	32	28	41	40
23	b_{PAO}	12	13	12	10	10	44	16	16	24	21	18	40	13	19	36	18	29	13	16	50	49
24	b_{PP}	39	52	34	36	35	43	54	54	51	51	47	42	53	49	57	57	52	39	37	49	48
25	b_{PHA}	29	27	32	22	22	37	27	29	31	23	20	71	23	23	27	35	23	10	11	73	72
26	K_{PS}	67	72	68	62	63	26	68	68	69	66	66	27	64	67	68	59	70	61	65	32	31
27	K_{PP}	56	57	58	54	51	70	53	61	54	53	50	65	54	51	56	63	50	48	52	68	67
28	K_{MAX}	31	45	26	30	30	42	39	48	53	58	55	41	52	46	60	49	54	24	30	48	47
29	K_{IPP}	55	64	54	55	52	67	62	64	60	61	61	63	59	63	69	61	63	44	40	66	65
30	K_{PHA}	51	73	49	47	44	51	59	53	58	44	65	46	55	56	61	29	58	54	51	55	54
31	$K_{O,PAO}$	66	63	71	65	64	62	72	70	52	57	49	56	60	39	46	64	42	64	55	62	61
32	$K_{NO3,PAO}$	41	49	39	38	37	28	51	51	66	47	52	31	51	42	40	38	38	38	34	37	36
33	$K_{A,PAO}$	27	35	30	24	24	66	30	30	35	25	23	61	25	27	30	33	27	20	24	65	64
34	$K_{NH,PAO}$	77	69	64	66	76	57	66	63	74	67	75	79	58	54	59	54	55	76	75	58	57
35	$K_{P,PAO}$	72	75	73	69	69	61	75	74	75	68	74	57	72	74	75	66	74	69	71	61	60
36	$K_{ALK,PAO}$	48	62	47	51	49	20	69	65	67	62	60	22	63	69	73	67	68	60	62	24	24
37	μ_{AUT}	20	14	22	15	15	17	25	24	2	20	2	24	2	8	4	3	9	3	3	19	20
38	b_{AUT}	22	25	20	18	18	18	58	46	15	33	10	5	3	20	19	2	51	49	53	21	21
39	$K_{O,A}$	75	60	67	73	68	74	61	60	20	46	22	28	5	32	31	5	32	58	57	74	73
40	$K_{NH,A}$	59	56	59	57	58	47	45	36	18	39	15	19	4	21	22	4	37	52	56	51	50

Tabella 9B Ranking dei parametri relativi alla ASL per tutte le variabili (da parametro 41 a 79)

RANKING DEI PARAMETRI																							
		MLSS			COD					N									P				
no. Par.	Parametro	MLSS,1	MLSS,2	MLSS,3	$COD_{TOT,1}$	$COD_{TOT,2}$	$COD_{TOT,3}$	$COD_{SOL,3}$	$COD_{TOT,5}$	$S_{NH4,1}$	$S_{NO3,1}$	$S_{NH4,2}$	$S_{NO3,2}$	$S_{NH4,3}$	$S_{NO3,3}$	$CTN_{,5}$	$S_{NH4,5}$	$S_{NO3,5}$	$S_{PO,1}$	$S_{PO,2}$	$S_{PO,3}$	$S_{PO,5}$
41	$K_{ALK,A}$	70	70	72	74	72	40	63	62	39	55	38	50	7	44	45	6	65	63	64	46	45
42	$K_{P,A}$	74	76	74	71	71	54	74	73	63	69	62	21	49	68	67	47	69	72	74	45	44
43	$K_{H,BAP}$	65	71	65	67	62	53	46	38	71	70	71	20	71	73	65	73	73	75	72	44	43
44	$K_{H,UAP}$	43	32	36	45	53	65	8	11	40	35	45	23	48	52	35	50	53	47	50	47	46
45	$K_{LaT,3}$	60	41	55	63	60	12	60	56	32	38	35	1	20	25	28	16	25	56	48	12	13
46	$K_{LaT,4}$	64	51	62	70	65	3	64	75	49	52	53	2	31	40	39	20	35	59	61	10	11
47	Y_H	4	3	4	5	4	19	3	2	7	5	6	7	12	14	5	8	4	2	2	38	37
48	f_{XI}	2	2	2	2	2	5	15	3	6	2	7	72	34	15	33	26	26	8	7	33	35
49	Y_{PAO}	11	19	11	7	7	25	19	19	19	12	11	35	10	28	23	12	21	5	5	35	33
50	Y_{PO4}	24	38	21	20	19	9	42	40	41	48	39	13	26	48	55	19	49	31	8	11	12
51	Y_{PHA}	19	37	17	16	16	10	35	35	37	45	32	12	32	55	49	40	44	43	41	18	18
52	Y_A	14	18	14	11	11	6	24	26	23	29	31	8	50	47	51	31	41	51	47	2	4
53	f_{BAP}	16	22	16	19	13	38	2	5	27	32	34	66	62	29	12	55	33	50	46	29	28
54	f_{UAP}	8	10	7	4	5	4	6	8	38	6	25	11	17	6	6	15	8	18	14	5	7
55	F_{SF}	38	29	41	32	31	56	32	32	14	15	21	51	19	18	25	21	20	19	20	23	23
56	F_{SA}	36	31	38	29	27	21	33	33	34	17	42	25	24	10	16	13	14	22	25	27	26
57	F_{SI}	10	11	10	6	6	7	5	7	9	11	13	9	37	11	15	37	15	23	18	3	5
58	F_{XI}	5	7	5	3	3	16	22	12	11	16	16	55	41	13	17	52	17	25	22	25	25
59	F_{XH}	13	12	13	9	9	23	18	21	21	19	27	49	28	12	13	32	13	30	29	22	22
60	β	58	55	57	42	56	77	14	14	64	60	64	76	70	61	54	70	62	71	68	36	34
61	α	57	53	56	41	54	75	13	13	59	59	63	75	69	60	53	69	60	70	67	76	75
62	γ	69	66	70	59	67	71	29	22	72	71	73	67	73	71	66	72	75	73	73	30	29
63	f	30	23	24	12	25	76	4	4	43	50	46	74	67	43	20	58	47	57	58	34	32
64	λ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	6	1	2	3	1	2	1	1	1	2
65	C_E	15	8	15	61	41	79	9	17	3	42	12	78	6	70	77	7	46	7	9	79	78
66	$i_{N,SI}$	78	78	78	77	77	22	77	76	76	72	76	26	74	76	47	74	76	77	76	14	15
67	$i_{N,SF}$	25	24	27	25	23	30	34	37	16	14	28	34	14	3	7	10	5	27	19	15	16
68	$i_{N,XI}$	49	46	50	48	45	29	56	58	48	34	56	32	45	16	24	42	19	53	44	13	14
69	$i_{N,XS}$	50	47	51	49	46	35	57	59	50	37	57	17	46	17	2	43	3	55	45	17	3
70	$i_{N,BM}$	37	33	35	33	32	15	38	42	33	18	40	4	27	1	1	23	1	36	27	20	1
71	$i_{P,SF}$	73	68	76	75	74	41	71	72	68	73	67	59	61	65	71	60	66	28	26	64	63
72	$i_{P,XI}$	76	74	77	76	75	69	76	77	73	74	72	64	66	75	76	65	72	45	42	28	27
73	$i_{P,XS}$	71	67	75	72	70	63	70	69	65	65	68	60	57	64	70	56	61	21	21	26	19
74	$i_{P,BM}$	61	59	61	60	61	32	65	66	55	63	54	37	29	62	62	25	67	34	59	16	17
75	$i_{TSS,XI}$	3	4	3	35	48	14	10	10	62	75	59	16	75	53	50	75	59	65	66	9	79
76	$i_{TSS,XS}$	21	17	25	68	73	2	55	50	77	76	77	3	76	77	72	76	77	74	77	8	10
77	$i_{TSS,BM}$	7	6	6	43	55	11	12	15	61	77	69	14	77	59	58	77	64	68	70	6	8
78	$i_{TSS,XPHA}$	6	9	9	78	78	13	78	78	78	78	78	15	78	78	78	78	78	78	78	7	9
79	$i_{TSS,XPP}$	79	79	79	79	79	8	79	79	79	79	79	10	79	79	79	79	79	79	79	4	6

Tabella 10B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{NH4,1}$

		$S_{NH4,1}$																	
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.44)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.44)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	5	0.1025	22	0.0811	0.1523	3	0.0472	0.3699	41	$K_{ALK,A}$	23	0.0433	16	0.1168	0.2752	51	0.0039	0.2546
2	$\eta_{NO3,HYD}$	61	-0.0101	10	0.1483	0.4227	8	0.0167	0.4260	42	$K_{P,A}$	39	-0.0241	63	0.0142	0.0287	32	0.0052	0.3082
3	η_{FE}	9	0.0787	28	0.0508	0.0957	4	0.0469	0.3592	43	$K_{H,BAP}$	38	-0.0246	39	0.0331	0.0718	50	0.0039	0.2894
4	K_O	59	0.0131	30	0.0460	0.0917	6	0.0232	0.4756	44	$K_{H,UAP}$	58	0.0132	33	0.0364	0.0642	35	0.0048	0.3188
5	K_{NO3}	26	0.0387	18	0.0963	0.2481	39	0.0047	0.3708	45	$K_{LaT,3}$	50	0.0197	2	0.2005	0.4247	38	0.0047	0.3212
6	K_X	17	-0.0549	20	0.0865	0.2446	41	0.0046	0.1861	46	$K_{LaT,4}$	64	-0.0088	44	0.0297	0.0507	42	0.0045	0.3168
7	$K_{O,HYD}$	40	-0.0238	38	0.0337	0.0667	75	0.0023	0.1972	47	Y_H	3	-0.1198	9	0.1566	0.3848	5	0.0259	0.2676
8	$K_{NO3,HYD}$	41	-0.0234	4	0.1834	0.4172	78	0.0017	0.2421	48	f_{XI}	4	-0.1044	29	0.0475	0.0808	7	0.0202	0.2412
9	μ_H	22	0.0462	5	0.1808	0.3716	11	0.0102	0.1936	49	Y_{PAO}	48	0.0203	26	0.0577	0.1195	66	0.0031	0.3636
10	q_{FE}	57	-0.0134	7	0.1630	0.3680	55	0.0038	0.1545	50	Y_{PO4}	65	-0.0086	13	0.1405	0.3524	34	0.0049	0.3969
11	$\eta_{NO3,H}$	27	-0.0357	35	0.0341	0.0625	79	0.0010	0.1643	51	Y_{PHA}	79	-0.0007	27	0.0510	0.1295	48	0.0041	0.3345
12	b_H	2	-0.2265	24	0.0759	0.1910	2	0.1088	0.3228	52	Y_A	44	-0.0223	8	0.1608	0.3887	17	0.0074	0.3791
13	K_F	43	0.0227	50	0.0234	0.0450	16	0.0081	0.2563	53	f_{BAP}	33	0.0285	75	0.0059	0.0124	21	0.0066	0.3305
14	K_{FE}	11	-0.0692	1	0.2536	0.7328	52	0.0039	0.2824	54	f_{UAP}	63	0.0092	47	0.0258	0.0512	46	0.0041	0.2950
15	K_A	66	-0.0084	23	0.0761	0.2269	37	0.0048	0.4102	55	F_{SF}	47	0.0207	72	0.0091	0.0164	10	0.0108	0.3085
16	$K_{NH,H}$	37	0.0259	54	0.0211	0.0399	31	0.0053	0.3497	56	F_{SA}	78	-0.0008	19	0.0898	0.2627	33	0.0050	0.2612
17	K_P	55	0.0153	49	0.0240	0.0406	59	0.0035	0.2549	57	F_{SI}	8	-0.0797	32	0.0413	0.0760	18	0.0071	0.3174
18	$K_{ALK,H}$	52	0.0191	68	0.0103	0.0168	23	0.0063	0.2738	58	F_{XI}	15	-0.0600	66	0.0119	0.0241	9	0.0123	0.3248
19	q_{PHA}	34	0.0275	43	0.0306	0.0690	27	0.0057	0.2617	59	F_{XH}	31	0.0305	53	0.0212	0.0593	61	0.0034	0.2412
20	q_{PP}	74	0.0038	14	0.1368	0.3431	25	0.0060	0.2670	60	β	72	-0.0043	25	0.0677	0.1808	70	0.0026	0.1846
21	μ_{PAO}	13	-0.0640	52	0.0227	0.0512	44	0.0043	0.2837	61	α	25	-0.0392	73	0.0074	0.0130	62	0.0034	0.1904
22	$\eta_{NO3,PAO}$	24	0.0396	45	0.0284	0.0700	69	0.0026	0.2642	62	γ	60	0.0105	6	0.1658	0.4482	68	0.0027	0.1849
23	b_{PAO}	10	0.0698	70	0.0094	0.0218	64	0.0032	0.2300	63	f	51	-0.0194	58	0.0174	0.0343	58	0.0035	0.2050
24	b_{PP}	53	-0.0177	60	0.0167	0.0283	14	0.0085	0.3835	64	λ	49	-0.0202	36	0.0339	0.0671	72	0.0025	0.1542
25	b_{PHA}	56	-0.0136	12	0.1423	0.4280	49	0.0039	0.3322	65	C_E	68	-0.0077	61	0.0154	0.0301	74	0.0023	0.1728
26	K_{PS}	20	-0.0471	71	0.0092	0.0208	13	0.0087	0.2824	66	$i_{N,SI}$	32	0.0301	55	0.0209	0.0316	63	0.0033	0.1970
27	K_{PP}	42	-0.0232	67	0.0119	0.0274	26	0.0059	0.3134	67	$i_{N,SF}$	46	0.0219	42	0.0318	0.0693	40	0.0046	0.1475
28	K_{MAX}	70	0.0061	76	0.0053	0.0120	65	0.0031	0.2492	68	$i_{N,XI}$	12	0.0643	69	0.0100	0.0149	71	0.0025	0.2301
29	K_{IPP}	73	-0.0043	65	0.0119	0.0193	30	0.0053	0.3087	69	$i_{N,XS}$	77	0.0012	17	0.1016	0.2940	73	0.0024	0.2139
30	K_{PHA}	18	-0.0529	3	0.1974	0.4049	19	0.0070	0.3487	70	$i_{N,BM}$	75	-0.0028	11	0.1461	0.4068	24	0.0060	0.2110
31	$K_{O,PAO}$	21	0.0470	62	0.0152	0.0293	20	0.0066	0.4487	71	$i_{P,SF}$	45	-0.0220	77	0.0044	0.0102	67	0.0028	0.1721
32	$K_{NO3,PAO}$	71	0.0054	48	0.0247	0.0730	22	0.0066	0.3639	72	$i_{P,XI}$	54	0.0156	40	0.0325	0.0684	76	0.0020	0.1919
33	$K_{A,PAO}$	62	0.0099	79	0.0016	0.0033	56	0.0037	0.2940	73	$i_{P,XS}$	36	-0.0260	59	0.0174	0.0291	53	0.0039	0.1975
34	$K_{NH,PAO}$	76	-0.0023	74	0.0060	0.0105	36	0.0048	0.3765	74	$i_{P,BM}$	19	-0.0527	56	0.0205	0.0389	57	0.0036	0.2057
35	$K_{P,PAO}$	67	-0.0082	31	0.0414	0.0886	77	0.0020	0.2892	75	$i_{TSS,XI}$	14	-0.0604	64	0.0130	0.0338	54	0.0038	0.2260
36	$K_{ALK,PAO}$	35	0.0267	37	0.0338	0.0660	47	0.0041	0.3039	76	$i_{TSS,XS}$	16	-0.0554	78	0.0040	0.0112	28	0.0057	0.2484
37	μ_{AUT}	1	-0.5221	15	0.1243	0.3211	1	0.3632	0.7544	77	$i_{TSS,BM}$	28	-0.0342	21	0.0817	0.1840	60	0.0035	0.2008
38	b_{AUT}	29	0.0337	34	0.0341	0.0765	29	0.0056	0.2499	78	$i_{TSS,XPHA}$	30	-0.0306	57	0.0183	0.0500	43	0.0044	0.2134
39	$K_{O,A}$	7	0.0850	46	0.0272	0.0599	15	0.0082	0.2420	79	$i_{TSS,XPP}$	69	-0.0074	41	0.0323	0.0828	45	0.0043	0.2128
40	$K_{NH,A}$	6	0.0901	51	0.0228	0.0455	12	0.0092	0.2664								Σ	0.9927	22.2339

Tabella 11B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{NO3,1}$

$S_{NO3,1}$																		
		SRC		Morris			E-FAST				SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.42)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.42)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	11	-0.0586	12	0.0666	0.1782	4	0.0431	0.1476	41	$K_{ALK,A}$	32	-0.02740077	42	0.0210	0.0324	34	0.0002	0.0108
2	$\eta_{NO3,HYD}$	23	-0.0371	7	0.1101	0.3024	6	0.0161	0.0563	42	$K_{P,A}$	22	0.037221455	21	0.0489	0.1283	17	0.0015	0.0537
3	η_{FE}	35	-0.0261	17	0.0560	0.1576	19	0.0011	0.0122	43	$K_{H,BAP}$	52	0.016559263	66	0.0060	0.0139	49	0.0001	0.0086
4	K_O	78	-0.0007	53	0.0143	0.0393	13	0.0040	0.0220	44	$K_{H,UAP}$	55	-0.01435024	47	0.0182	0.0307	36	0.0002	0.0090
5	K_{NO3}	8	0.0727	9	0.1022	0.3041	15	0.0036	0.0202	45	$K_{LaT,3}$	76	-0.00257217	4	0.1457	0.3406	48	0.0001	0.0086
6	K_X	62	0.0101	72	0.0039	0.0110	23	0.0007	0.0164	46	$K_{LaT,4}$	72	-0.00566027	40	0.0220	0.0479	46	0.0001	0.0086
7	$K_{O,HYD}$	26	-0.0343	27	0.0331	0.0837	53	0.0001	0.0138	47	Y_H	3	0.220224556	15	0.0603	0.1481	2	0.1776	0.3345
8	$K_{NO3,HYD}$	9	0.0625	74	0.0025	0.0046	54	0.0001	0.0142	48	f_{XI}	7	0.082482968	16	0.0600	0.1439	5	0.0239	0.0921
9	μ_H	1	-0.4334	64	0.0075	0.0187	1	0.3595	0.7405	49	Y_{PAO}	17	0.042405045	3	0.1474	0.4627	9	0.0064	0.0485
10	q_{FE}	65	0.0075	30	0.0299	0.0790	60	0.0001	0.0052	50	Y_{PO4}	53	0.014885897	71	0.0043	0.0072	69	0.0001	0.0150
11	$\eta_{NO3,H}$	6	-0.0835	54	0.0139	0.0402	11	0.0044	0.0233	51	Y_{PHA}	60	0.010273986	37	0.0246	0.0750	76	0.0000	0.0137
12	b_H	2	0.2982	32	0.0281	0.0522	3	0.0946	0.3629	52	Y_A	67	-0.00695082	25	0.0346	0.0790	67	0.0001	0.0150
13	K_F	10	-0.0610	59	0.0115	0.0226	28	0.0005	0.0210	53	f_{BAP}	18	-0.04163193	75	0.0021	0.0035	77	0.0000	0.0137
14	K_{FE}	64	0.0079	44	0.0196	0.0355	30	0.0004	0.0205	54	f_{UAP}	30	-0.03146533	36	0.0260	0.0630	29	0.0004	0.0223
15	K_A	42	0.0236	18	0.0550	0.1631	26	0.0005	0.0213	55	F_{SF}	20	-0.03738926	51	0.0154	0.0414	7	0.0102	0.0379
16	$K_{NH,H}$	25	0.0345	35	0.0260	0.0716	10	0.0061	0.0786	56	F_{SA}	12	-0.05624361	5	0.1420	0.3229	8	0.0085	0.0399
17	K_P	46	0.0207	24	0.0353	0.0652	78	0.0000	0.0098	57	F_{SI}	24	0.034758006	1	0.2020	0.4191	75	0.0000	0.0123
18	$K_{ALK,H}$	34	-0.0272	63	0.0076	0.0159	79	0.0000	0.0097	58	F_{XI}	27	0.033486254	20	0.0513	0.1289	21	0.0010	0.0209
19	q_{PHA}	79	0.0005	29	0.0313	0.0572	56	0.0001	0.0154	59	F_{XH}	43	-0.02274537	65	0.0062	0.0126	52	0.0001	0.0161
20	q_{PP}	44	-0.0227	14	0.0618	0.1614	20	0.0010	0.0436	60	β	75	0.002978747	6	0.1136	0.3045	38	0.0002	0.0208
21	μ_{PAO}	40	0.0240	60	0.0101	0.0237	59	0.0001	0.0336	61	α	74	-0.0035919	52	0.0145	0.0243	42	0.0002	0.0198
22	$\eta_{NO3,PAO}$	69	0.0064	61	0.0091	0.0229	47	0.0001	0.0254	62	γ	33	0.027362626	8	0.1051	0.3210	39	0.0002	0.0211
23	b_{PAO}	59	0.0118	62	0.0088	0.0208	51	0.0001	0.0199	63	f	4	0.104045818	45	0.0187	0.0332	24	0.0005	0.0240
24	b_{PP}	56	0.0143	46	0.0184	0.0348	68	0.0001	0.0163	64	λ	36	0.02548762	39	0.0236	0.0426	43	0.0002	0.0202
25	b_{PHA}	16	0.0425	68	0.0054	0.0078	72	0.0000	0.0173	65	C_E	49	-0.01909528	13	0.0648	0.1315	40	0.0002	0.0199
26	K_{PS}	15	0.0469	58	0.0121	0.0362	73	0.0000	0.0196	66	$i_{N,SI}$	19	0.038839358	23	0.0356	0.0678	41	0.0002	0.0203
27	K_{PP}	71	-0.0058	31	0.0297	0.0877	58	0.0001	0.0195	67	$i_{N,SF}$	77	0.000973326	33	0.0279	0.0446	22	0.0009	0.0154
28	K_{MAX}	47	0.0193	77	0.0019	0.0043	32	0.0003	0.0277	68	$i_{N,XI}$	14	-0.05018726	41	0.0216	0.0477	25	0.0005	0.0111
29	K_{IPP}	29	0.0316	69	0.0052	0.0096	35	0.0002	0.0220	69	$i_{N,XS}$	58	0.012035405	22	0.0455	0.1145	14	0.0039	0.0244
30	K_{PHA}	31	0.0304	10	0.0846	0.2623	27	0.0005	0.0368	70	$i_{N,BM}$	73	-0.00510081	19	0.0537	0.1558	50	0.0001	0.0120
31	$K_{O,PAO}$	13	-0.0512	43	0.0200	0.0613	45	0.0001	0.0242	71	$i_{P,SF}$	50	0.018923597	79	0.0006	0.0013	44	0.0002	0.0162
32	$K_{NO3,PAO}$	68	-0.0068	49	0.0160	0.0488	71	0.0001	0.0160	72	$i_{P,XI}$	28	-0.03240182	50	0.0156	0.0470	66	0.0001	0.0124
33	$K_{A,PAO}$	21	0.0372	73	0.0037	0.0111	31	0.0003	0.0375	73	$i_{P,XS}$	51	0.018555405	56	0.0129	0.0260	55	0.0001	0.0110
34	$K_{NH,PAO}$	48	-0.0192	26	0.0343	0.0812	37	0.0002	0.0219	74	$i_{P,BM}$	37	0.025245573	67	0.0057	0.0099	57	0.0001	0.0114
35	$K_{P,PAO}$	61	-0.0101	57	0.0124	0.0297	70	0.0001	0.0174	75	$i_{TSS,XI}$	63	-0.01003932	70	0.0049	0.0086	61	0.0001	0.0117
36	$K_{ALK,PAO}$	54	-0.0148	34	0.0265	0.0779	74	0.0000	0.0150	76	$i_{TSS,XS}$	66	0.007389906	76	0.0019	0.0046	65	0.0001	0.0116
37	μ_{AUT}	5	0.1008	2	0.1656	0.4218	12	0.0042	0.0389	77	$i_{TSS,BM}$	39	-0.02417893	11	0.0739	0.1585	64	0.0001	0.0116
38	b_{AUT}	45	0.0208	78	0.0016	0.0026	33	0.0003	0.0116	78	$i_{TSS,XPHA}$	41	0.023628647	48	0.0176	0.0403	63	0.0001	0.0117
39	$K_{O,A}$	38	-0.0244	55	0.0133	0.0385	16	0.0024	0.0583	79	$i_{TSS,XPP}$	70	-0.00604177	28	0.0326	0.0689	62	0.0001	0.0117
40	$K_{NH,A}$	57	-0.0143	38	0.0244	0.0614	18	0.0013	0.0513								Σ	0.7847	3.2842

Tabella 12B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $MLSS_{,1}$

		$MLSS_{,1}$																	
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.28)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.28)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	1	-0.2880	51	0.0103	0.0264	3	0.1575	0.7452	41	$K_{ALK,A}$	15	0.0559	55	0.0079	0.0169	64	0.0006	0.1160
2	$\eta_{NO3,HYD}$	19	0.0514	34	0.0263	0.0546	21	0.0015	0.0925	42	$K_{P,A}$	62	0.0131	56	0.0072	0.0164	49	0.0008	0.1408
3	η_{FE}	60	0.0139	26	0.0407	0.0942	60	0.0006	0.0694	43	$K_{H,BAP}$	11	0.0661	58	0.0060	0.0137	59	0.0006	0.1115
4	K_O	59	-0.0157	27	0.0405	0.1221	16	0.0017	0.0892	44	$K_{H,UAP}$	38	0.0348	53	0.0088	0.0150	66	0.0005	0.1223
5	K_{NO3}	5	0.0955	10	0.1147	0.3586	29	0.0012	0.0878	45	$K_{LaT,3}$	54	0.0201	22	0.0466	0.0869	70	0.0005	0.1222
6	K_X	12	0.0619	50	0.0115	0.0260	71	0.0004	0.0800	46	$K_{LaT,4}$	50	0.0254	70	0.0030	0.0042	46	0.0008	0.1096
7	$K_{O,HYD}$	31	-0.0416	59	0.0056	0.0108	72	0.0004	0.0797	47	Y_H	68	0.0088	2	0.1897	0.4304	5	0.0119	0.2164
8	$K_{NO3,HYD}$	39	-0.0348	29	0.0339	0.0759	73	0.0004	0.0790	48	f_{XI}	3	-0.1205	35	0.0233	0.0576	4	0.0142	0.0828
9	μ_H	2	-0.2215	36	0.0219	0.0494	2	0.1673	0.6349	49	Y_{PAO}	72	-0.0065	33	0.0282	0.0770	45	0.0009	0.0707
10	q_{FE}	20	0.0502	8	0.1236	0.2745	54	0.0006	0.0572	50	Y_{PO4}	44	0.0312	38	0.0178	0.0361	61	0.0006	0.0659
11	$\eta_{NO3,H}$	21	-0.0499	49	0.0117	0.0326	20	0.0015	0.0753	51	Y_{PHA}	17	0.0533	62	0.0051	0.0096	69	0.0005	0.0628
12	b_H	76	-0.0037	4	0.1389	0.4151	1	0.1725	0.6837	52	Y_A	32	0.0409	20	0.0540	0.1255	48	0.0008	0.0653
13	K_F	67	-0.0098	30	0.0332	0.0862	79	0.0001	0.0456	53	f_{BAP}	35	0.0373	71	0.0029	0.0051	68	0.0005	0.0628
14	K_{FE}	53	0.0202	16	0.0796	0.2208	77	0.0002	0.0597	54	f_{UAP}	25	-0.0455	57	0.0060	0.0131	67	0.0005	0.0635
15	K_A	43	0.0314	24	0.0426	0.1226	55	0.0006	0.0914	55	F_{SF}	22	-0.0471	64	0.0042	0.0115	51	0.0007	0.0627
16	$K_{NH,H}$	36	0.0355	66	0.0039	0.0071	11	0.0026	0.1443	56	F_{SA}	16	-0.0538	32	0.0290	0.0721	14	0.0021	0.0722
17	K_P	4	0.0979	5	0.1387	0.4341	75	0.0003	0.0682	57	F_{SI}	56	-0.0181	3	0.1466	0.2903	7	0.0047	0.1982
18	$K_{ALK,H}$	70	0.0075	68	0.0031	0.0046	65	0.0005	0.0707	58	F_{XI}	7	-0.0831	21	0.0532	0.1087	13	0.0022	0.1016
19	q_{PHA}	75	-0.0044	14	0.0932	0.2391	27	0.0012	0.0726	59	F_{XH}	6	-0.0938	25	0.0409	0.1211	6	0.0065	0.2081
20	q_{PP}	10	0.0715	7	0.1303	0.2595	9	0.0030	0.0810	60	β	27	-0.0435	12	0.0970	0.2699	37	0.0010	0.0841
21	μ_{PAO}	64	0.0122	37	0.0208	0.0500	62	0.0006	0.0716	61	α	71	-0.0070	65	0.0039	0.0073	38	0.0010	0.0812
22	$\eta_{NO3,PAO}$	55	0.0186	17	0.0692	0.2163	78	0.0002	0.0718	62	γ	65	0.0119	19	0.0590	0.1619	40	0.0009	0.0827
23	b_{PAO}	58	-0.0173	79	0.0009	0.0014	17	0.0017	0.0716	63	f	34	0.0379	39	0.0176	0.0351	44	0.0009	0.0887
24	b_{PP}	23	0.0470	67	0.0037	0.0103	23	0.0014	0.0979	64	λ	78	0.0018	46	0.0130	0.0192	26	0.0013	0.0806
25	b_{PHA}	13	0.0577	43	0.0164	0.0502	74	0.0003	0.0683	65	C_E	48	0.0283	42	0.0168	0.0436	18	0.0016	0.1002
26	K_{PS}	61	-0.0135	74	0.0021	0.0034	56	0.0006	0.0686	66	$i_{N,SI}$	57	-0.0176	72	0.0027	0.0040	31	0.0011	0.0855
27	K_{PP}	52	-0.0233	9	0.1191	0.3723	36	0.0010	0.0911	67	$i_{N,SF}$	26	-0.0436	61	0.0053	0.0110	52	0.0007	0.0768
28	K_{MAX}	63	0.0122	73	0.0025	0.0067	76	0.0003	0.0771	68	$i_{N,XI}$	66	0.0112	47	0.0121	0.0246	41	0.0009	0.0861
29	K_{IPP}	29	0.0422	40	0.0170	0.0519	35	0.0010	0.0841	69	$i_{N,XS}$	73	-0.0058	11	0.1092	0.3055	63	0.0006	0.0770
30	K_{PHA}	24	0.0460	1	0.2351	0.7015	22	0.0015	0.1190	70	$i_{N,BM}$	51	-0.0248	6	0.1349	0.4218	33	0.0011	0.0809
31	$K_{O,PAO}$	30	-0.0421	60	0.0054	0.0105	10	0.0030	0.1495	71	$i_{P,SF}$	46	-0.0295	75	0.0016	0.0037	34	0.0010	0.0866
32	$K_{NO3,PAO}$	42	-0.0329	18	0.0628	0.1810	19	0.0016	0.0961	72	$i_{P,XI}$	37	-0.0348	63	0.0051	0.0094	58	0.0006	0.0844
33	$K_{A,PAO}$	8	-0.0758	48	0.0119	0.0327	24	0.0013	0.1099	73	$i_{P,XS}$	74	-0.0056	23	0.0445	0.1004	39	0.0010	0.0848
34	$K_{NH,PAO}$	77	-0.0033	76	0.0013	0.0024	30	0.0011	0.0903	74	$i_{P,BM}$	41	-0.0340	41	0.0170	0.0378	42	0.0009	0.0863
35	$K_{P,PAO}$	40	-0.0342	15	0.0813	0.2373	15	0.0020	0.1155	75	$i_{TSS,XI}$	79	-0.0008	77	0.0011	0.0024	53	0.0007	0.0874
36	$K_{ALK,PAO}$	45	-0.0306	45	0.0133	0.0278	32	0.0011	0.0996	76	$i_{TSS,XS}$	14	0.0564	78	0.0010	0.0030	25	0.0013	0.0945
37	μ_{AUT}	9	0.0744	13	0.0939	0.2773	8	0.0032	0.1103	77	$i_{TSS,BM}$	33	0.0390	31	0.0318	0.0650	12	0.0023	0.0878
38	b_{AUT}	69	0.0076	69	0.0031	0.0059	50	0.0008	0.0966	78	$i_{TSS,XPHA}$	47	-0.0293	54	0.0083	0.0139	43	0.0009	0.0880
39	$K_{O,A}$	18	-0.0521	52	0.0089	0.0188	57	0.0006	0.1101	79	$i_{TSS,XPP}$	28	-0.0433	44	0.0137	0.0244	28	0.0012	0.0940
40	$K_{NH,A}$	49	-0.0268	28	0.0365	0.0722	47	0.0008	0.1214								Σ	0.6093	9.1008

Tabella 13B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $COD_{TOT,2}$

$COD_{TOT,2}$																		
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.35)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.35)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	20	-0.0396	57	0.0060	0.0168	4	0.0216	0.3237	41	$K_{ALK,A}$	65	0.0076	44	0.0161	0.0481	37	0.0012	0.1328
2	$\eta_{NO3,HYD}$	33	0.0253	38	0.0208	0.0566	34	0.0013	0.1129	42	$K_{P,A}$	10	0.0505	78	0.0006	0.0016	30	0.0014	0.1484
3	η_{FE}	47	-0.0204	43	0.0165	0.0392	46	0.0010	0.1067	43	$K_{H,BAP}$	37	0.0242	24	0.0441	0.1378	45	0.0011	0.1303
4	K_O	74	-0.0027	45	0.0139	0.0332	41	0.0011	0.1228	44	$K_{H,UAP}$	40	-0.0233	51	0.0091	0.0208	20	0.0017	0.1369
5	K_{NO3}	6	0.0657	11	0.1086	0.2907	66	0.0007	0.0961	45	$K_{LaT,3}$	75	0.0015	4	0.1879	0.3561	35	0.0013	0.1401
6	K_X	57	0.0115	35	0.0242	0.0692	47	0.0010	0.1044	46	$K_{LaT,4}$	24	0.0355	64	0.0025	0.0038	23	0.0016	0.1353
7	$K_{O,HYD}$	16	-0.0431	52	0.0089	0.0136	43	0.0011	0.1067	47	Y_H	50	-0.0191	19	0.0594	0.1821	16	0.0028	0.1334
8	$K_{NO3,HYD}$	29	-0.0295	33	0.0269	0.0723	44	0.0011	0.1024	48	f_{XI}	15	-0.0439	69	0.0019	0.0031	13	0.0035	0.1092
9	μ_H	1	-0.2608	36	0.0223	0.0605	1	0.1993	0.6064	49	Y_{PAO}	73	0.0027	28	0.0347	0.0928	75	0.0004	0.1121
10	q_{FE}	63	0.0085	1	0.3616	0.6660	36	0.0012	0.1713	50	Y_{PO4}	45	-0.0208	58	0.0054	0.0149	58	0.0008	0.1094
11	$\eta_{NO3,H}$	41	0.0231	23	0.0501	0.1445	19	0.0018	0.1684	51	Y_{PHA}	68	-0.0035	42	0.0166	0.0357	48	0.0009	0.1092
12	b_H	3	0.1149	37	0.0210	0.0439	3	0.0919	0.5665	52	Y_A	67	0.0064	50	0.0098	0.0245	56	0.0008	0.1139
13	K_F	72	-0.0027	17	0.0642	0.1358	64	0.0007	0.0944	53	f_{BAP}	70	-0.0033	74	0.0013	0.0026	61	0.0007	0.1074
14	K_{FE}	21	0.0395	2	0.2070	0.4841	52	0.0009	0.0997	54	f_{UAP}	32	-0.0276	56	0.0063	0.0096	53	0.0009	0.1074
15	K_A	59	-0.0100	7	0.1422	0.3720	60	0.0008	0.0955	55	F_{SF}	34	-0.0251	75	0.0008	0.0017	73	0.0005	0.1230
16	$K_{NH,H}$	12	0.0493	59	0.0048	0.0078	9	0.0053	0.1706	56	F_{SA}	51	-0.0179	67	0.0021	0.0044	63	0.0007	0.1230
17	K_P	42	0.0227	32	0.0270	0.0803	54	0.0008	0.0989	57	F_{SI}	76	0.0012	10	0.1209	0.3613	39	0.0012	0.1135
18	$K_{ALK,H}$	61	-0.0088	8	0.1321	0.3399	42	0.0011	0.1003	58	F_{XI}	58	-0.0102	41	0.0184	0.0398	15	0.0031	0.1304
19	q_{PHA}	54	-0.0144	26	0.0398	0.1074	27	0.0015	0.0991	59	F_{XH}	8	-0.0600	48	0.0107	0.0318	8	0.0063	0.2068
20	q_{PP}	48	0.0202	27	0.0395	0.0757	21	0.0016	0.0972	60	β	25	-0.0340	53	0.0078	0.0160	7	0.0067	0.1520
21	μ_{PAO}	64	0.0081	34	0.0267	0.0580	70	0.0006	0.1125	61	α	22	0.0392	40	0.0184	0.0487	6	0.0076	0.2080
22	$\eta_{NO3,PAO}$	46	0.0205	60	0.0040	0.0090	18	0.0020	0.1259	62	γ	60	0.0092	31	0.0272	0.0623	51	0.0009	0.1095
23	b_{PAO}	43	-0.0219	21	0.0523	0.1638	55	0.0008	0.1022	63	f	2	-0.2515	54	0.0076	0.0143	2	0.1290	0.2326
24	b_{PP}	39	0.0233	49	0.0103	0.0280	33	0.0013	0.1259	64	λ	14	0.0454	46	0.0134	0.0227	12	0.0042	0.1514
25	b_{PHA}	30	0.0289	5	0.1508	0.3341	28	0.0014	0.1168	65	C_E	5	-0.0717	30	0.0281	0.0658	5	0.0123	0.2609
26	K_{PS}	62	0.0085	73	0.0015	0.0026	38	0.0012	0.1062	66	$i_{N,SI}$	26	0.0319	61	0.0036	0.0069	77	0.0004	0.1254
27	K_{PP}	56	-0.0117	68	0.0020	0.0055	59	0.0008	0.1000	67	$i_{N,SF}$	69	-0.0034	47	0.0120	0.0287	67	0.0007	0.1166
28	K_{MAX}	66	-0.0068	77	0.0007	0.0016	71	0.0006	0.1035	68	$i_{N,XI}$	79	-0.0001	13	0.1019	0.3206	62	0.0007	0.1275
29	K_{IPP}	49	0.0196	66	0.0022	0.0051	22	0.0016	0.1196	69	$i_{N,XS}$	36	-0.0243	14	0.0774	0.2402	78	0.0004	0.1176
30	K_{PHA}	71	0.0031	25	0.0439	0.1225	32	0.0014	0.1280	70	$i_{N,BM}$	52	0.0160	12	0.1051	0.3294	50	0.0009	0.1322
31	$K_{O,PAO}$	31	-0.0285	18	0.0635	0.1964	25	0.0016	0.1406	71	$i_{P,SF}$	18	-0.0414	72	0.0015	0.0038	72	0.0005	0.1326
32	$K_{NO3,PAO}$	55	-0.0123	16	0.0664	0.1963	17	0.0021	0.1241	72	$i_{P,XI}$	27	-0.0311	29	0.0298	0.0588	79	0.0002	0.1218
33	$K_{A,PAO}$	23	0.0359	79	0.0002	0.0005	31	0.0014	0.1275	73	$i_{P,XS}$	28	0.0303	6	0.1431	0.3912	57	0.0008	0.1316
34	$K_{NH,PAO}$	78	0.0007	70	0.0016	0.0040	29	0.0014	0.1194	74	$i_{P,BM}$	17	-0.0418	55	0.0071	0.0161	68	0.0007	0.1205
35	$K_{P,PAO}$	9	-0.0515	22	0.0502	0.1550	14	0.0031	0.1421	75	$i_{TSS,XI}$	19	-0.0412	63	0.0032	0.0068	69	0.0006	0.1221
36	$K_{ALK,PAO}$	44	-0.0213	20	0.0543	0.1360	24	0.0016	0.1240	76	$i_{TSS,XS}$	53	0.0144	65	0.0023	0.0044	49	0.0009	0.1258
37	μ_{AUT}	4	0.0954	9	0.1258	0.3940	10	0.0048	0.1552	77	$i_{TSS,BM}$	77	0.0008	71	0.0015	0.0026	74	0.0005	0.1218
38	b_{AUT}	35	0.0250	76	0.0007	0.0016	26	0.0015	0.1369	78	$i_{TSS,XPHA}$	13	-0.0457	15	0.0691	0.2147	76	0.0004	0.1217
39	$K_{O,A}$	11	-0.0498	62	0.0034	0.0074	40	0.0012	0.1419	79	$i_{TSS,XPP}$	7	0.0605	39	0.0195	0.0524	65	0.0007	0.1236
40	$K_{NH,A}$	38	-0.0238	3	0.1940	0.4567	11	0.0047	0.1843								Σ	0.5706	11.2584

Tabella 14B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{NH4,2}$

$S_{NH4,2}$																			
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.44)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.44)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	5	0.0840	21	0.0829	0.1572	3	0.0357	0.2298	41	$K_{ALK,A}$	23	0.0355	15	0.1062	0.2739	46	0.0025	0.1444
2	$\eta_{NO3,HYD}$	61	-0.0082	9	0.1505	0.4381	8	0.0105	0.2612	42	$K_{P,A}$	39	-0.0197	63	0.0130	0.0261	32	0.0032	0.1803
3	η_{FE}	9	0.0645	30	0.0433	0.0809	4	0.0340	0.2166	43	$K_{H,BAP}$	38	-0.0201	43	0.0274	0.0621	57	0.0019	0.1647
4	K_O	59	0.0107	27	0.0463	0.0930	6	0.0176	0.3097	44	$K_{H,UAP}$	58	0.0108	37	0.0317	0.0622	47	0.0024	0.1840
5	K_{NO3}	26	0.0317	20	0.0863	0.2251	35	0.0030	0.2242	45	$K_{LaT,3}$	50	0.0162	2	0.1707	0.3253	45	0.0025	0.1851
6	K_X	17	-0.0450	19	0.0866	0.2440	22	0.0041	0.1162	46	$K_{LaT,4}$	64	-0.0072	48	0.0235	0.0354	44	0.0025	0.1808
7	$K_{O,HYD}$	40	-0.0195	32	0.0344	0.0683	41	0.0027	0.1471	47	Y_H	3	-0.0982	11	0.1498	0.3842	5	0.0225	0.1619
8	$K_{NO3,HYD}$	41	-0.0192	8	0.1536	0.3562	65	0.0017	0.1746	48	f_{XI}	4	-0.0855	29	0.0443	0.0781	7	0.0134	0.1371
9	μ_H	22	0.0379	7	0.1563	0.3371	10	0.0081	0.1402	49	Y_{PAO}	48	0.0166	28	0.0445	0.0900	68	0.0017	0.2075
10	q_{FE}	57	-0.0110	5	0.1627	0.3695	60	0.0019	0.0900	50	Y_{PO4}	65	-0.0070	16	0.1015	0.2330	39	0.0028	0.2347
11	$\eta_{NO3,H}$	27	-0.0293	36	0.0318	0.0585	79	0.0010	0.1051	51	Y_{PHA}	79	-0.0005	26	0.0501	0.1325	52	0.0022	0.1844
12	b_H	2	-0.1856	24	0.0749	0.1879	2	0.0674	0.2329	52	Y_A	44	-0.0183	4	0.1640	0.3944	21	0.0042	0.2137
13	K_F	43	0.0186	52	0.0203	0.0378	18	0.0049	0.1485	53	f_{BAP}	33	0.0233	75	0.0052	0.0106	29	0.0035	0.1825
14	K_{FE}	11	-0.0567	1	0.2590	0.7513	43	0.0026	0.1689	54	f_{UAP}	63	0.0075	46	0.0248	0.0467	54	0.0021	0.1571
15	K_A	66	-0.0068	25	0.0720	0.2159	37	0.0029	0.3288	55	F_{SF}	47	0.0170	74	0.0065	0.0121	15	0.0057	0.1682
16	$K_{NH,H}$	37	0.0212	58	0.0160	0.0289	36	0.0030	0.2687	56	F_{SA}	78	-0.0007	17	0.0991	0.2960	42	0.0026	0.1383
17	K_P	55	0.0125	44	0.0271	0.0494	58	0.0019	0.1457	57	F_{SI}	8	-0.0653	45	0.0255	0.0477	26	0.0038	0.1778
18	$K_{ALK,H}$	52	0.0157	70	0.0083	0.0140	27	0.0036	0.1602	58	F_{XI}	15	-0.0491	67	0.0100	0.0199	9	0.0087	0.2296
19	q_{PHA}	34	0.0225	41	0.0290	0.0686	30	0.0035	0.1497	59	F_{XH}	31	0.0250	51	0.0206	0.0586	59	0.0019	0.1287
20	q_{PP}	74	0.0031	12	0.1466	0.3835	23	0.0040	0.1558	60	β	72	-0.0035	23	0.0761	0.2118	73	0.0013	0.0935
21	μ_{PAO}	13	-0.0524	55	0.0186	0.0425	13	0.0061	0.1967	61	α	25	-0.0321	73	0.0066	0.0112	67	0.0017	0.0964
22	$\eta_{NO3,PAO}$	24	0.0325	39	0.0304	0.0770	69	0.0015	0.1509	62	γ	60	0.0086	3	0.1675	0.4636	72	0.0013	0.0936
23	b_{PAO}	10	0.0572	71	0.0078	0.0164	53	0.0022	0.1395	63	f	51	-0.0159	56	0.0166	0.0346	63	0.0018	0.1044
24	b_{PP}	53	-0.0145	57	0.0166	0.0293	16	0.0057	0.2903	64	λ	49	-0.0166	33	0.0329	0.0679	75	0.0012	0.0769
25	b_{PHA}	56	-0.0112	18	0.0967	0.2892	49	0.0024	0.2039	65	C_E	68	-0.0063	60	0.0152	0.0301	77	0.0011	0.0868
26	K_{PS}	20	-0.0386	68	0.0087	0.0169	11	0.0068	0.1834	66	$i_{N,SI}$	32	0.0247	50	0.0207	0.0322	66	0.0017	0.1001
27	K_{PP}	42	-0.0190	53	0.0201	0.0514	25	0.0038	0.2182	67	$i_{N,SF}$	46	0.0179	35	0.0320	0.0707	40	0.0028	0.0735
28	K_{MAX}	70	0.0050	76	0.0047	0.0117	64	0.0018	0.1490	68	$i_{N,XI}$	12	0.0527	69	0.0087	0.0124	74	0.0013	0.1199
29	K_{IPP}	73	-0.0035	65	0.0118	0.0202	24	0.0039	0.2166	69	$i_{N,XS}$	77	0.0010	14	0.1079	0.3157	71	0.0014	0.1114
30	K_{PHA}	18	-0.0434	6	0.1616	0.3258	19	0.0049	0.2286	70	$i_{N,BM}$	75	-0.0023	10	0.1505	0.4341	33	0.0030	0.1093
31	$K_{O,PAO}$	21	0.0385	61	0.0138	0.0271	17	0.0051	0.3920	71	$i_{P,SF}$	45	-0.0180	78	0.0039	0.0087	70	0.0014	0.0871
32	$K_{NO3,PAO}$	71	0.0044	64	0.0119	0.0339	20	0.0043	0.2487	72	$i_{P,XI}$	54	0.0128	40	0.0302	0.0641	78	0.0011	0.0985
33	$K_{A,PAO}$	62	0.0081	79	0.0014	0.0025	48	0.0024	0.2038	73	$i_{P,XS}$	36	-0.0213	59	0.0157	0.0253	56	0.0020	0.1014
34	$K_{NH,PAO}$	76	-0.0019	72	0.0070	0.0134	31	0.0032	0.2748	74	$i_{P,BM}$	19	-0.0432	49	0.0208	0.0405	61	0.0019	0.1062
35	$K_{P,PAO}$	67	-0.0067	31	0.0396	0.0858	76	0.0012	0.2095	75	$i_{TSS,XI}$	14	-0.0495	62	0.0131	0.0350	55	0.0020	0.1201
36	$K_{ALK,PAO}$	35	0.0218	42	0.0282	0.0597	38	0.0029	0.2055	76	$i_{TSS,XS}$	16	-0.0454	77	0.0041	0.0117	34	0.0030	0.1325
37	μ_{AUT}	1	-0.4278	13	0.1235	0.3310	1	0.4483	0.7883	77	$i_{TSS,BM}$	28	-0.0280	22	0.0777	0.1865	62	0.0018	0.1048
38	b_{AUT}	29	0.0276	38	0.0305	0.0776	28	0.0035	0.1404	78	$i_{TSS,XPHA}$	30	-0.0251	54	0.0187	0.0523	50	0.0023	0.1116
39	$K_{O,A}$	7	0.0696	47	0.0244	0.0613	14	0.0060	0.1389	79	$i_{TSS,XPP}$	69	-0.0061	34	0.0322	0.0863	51	0.0022	0.1112
40	$K_{NH,A}$	6	0.0738	66	0.0117	0.0186	12	0.0062	0.1526								Σ	0.8631	13.9055

Tabella 15B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{PO,2}$

		$S_{PO4,2}$																	
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.49)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.49)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	8	0.1237	13	0.0938	0.2319	5	0.0692	0.1790	41	$K_{ALK,A}$	55	0.0198	20	0.0845	0.2025	47	0.0011	0.1360
2	$\eta_{NO3,HYD}$	25	0.0430	50	0.0236	0.0437	16	0.0072	0.1056	42	$K_{P,A}$	52	-0.0219	67	0.0093	0.0180	44	0.0012	0.1463
3	η_{FE}	5	0.1422	21	0.0831	0.2063	7	0.0540	0.1504	43	$K_{H,BAP}$	47	0.0256	61	0.0123	0.0267	43	0.0013	0.1428
4	K_O	11	0.0771	40	0.0351	0.0766	10	0.0166	0.1123	44	$K_{H,UAP}$	13	0.0700	9	0.1066	0.2987	48	0.0011	0.1480
5	K_{NO3}	21	-0.0534	6	0.1454	0.4314	78	0.0002	0.0682	45	$K_{LaT,3}$	50	0.0220	2	0.1879	0.4724	40	0.0014	0.1317
6	K_X	17	-0.0631	18	0.0872	0.2217	17	0.0072	0.0602	46	$K_{LaT,4}$	61	0.0115	48	0.0268	0.0475	33	0.0019	0.1361
7	$K_{O,HYD}$	31	-0.0365	51	0.0234	0.0508	79	0.0001	0.0482	47	Y_H	6	-0.1405	3	0.1589	0.4059	4	0.1043	0.2655
8	$K_{NO3,HYD}$	48	-0.0246	10	0.1013	0.2756	77	0.0002	0.0530	48	f_{XI}	4	-0.1853	36	0.0426	0.0660	6	0.0650	0.1896
9	μ_H	19	0.0563	11	0.1004	0.2599	8	0.0489	0.2622	49	Y_{PAO}	9	0.1059	37	0.0403	0.0820	24	0.0030	0.1752
10	q_{FE}	63	0.0108	8	0.1224	0.3566	23	0.0035	0.0411	50	Y_{PO4}	62	-0.0113	31	0.0547	0.0950	68	0.0006	0.0745
11	$\eta_{NO3,H}$	66	0.0091	58	0.0156	0.0303	22	0.0042	0.0504	51	Y_{PHA}	40	0.0308	15	0.0912	0.2495	41	0.0014	0.0604
12	b_H	1	-0.3463	12	0.0993	0.2989	1	0.1690	0.3878	52	Y_A	38	0.0318	5	0.1470	0.3388	58	0.0009	0.0633
13	K_F	35	0.0337	74	0.0052	0.0083	39	0.0014	0.0761	53	f_{BAP}	27	0.0383	54	0.0197	0.0418	37	0.0015	0.0629
14	K_{FE}	53	-0.0204	38	0.0395	0.0900	53	0.0009	0.0612	54	f_{UAP}	57	0.0162	14	0.0920	0.1985	28	0.0021	0.0592
15	K_A	51	0.0220	77	0.0036	0.0069	36	0.0016	0.0600	55	F_{SF}	16	0.0637	76	0.0049	0.0062	11	0.0149	0.0897
16	$K_{NH,H}$	32	0.0364	63	0.0111	0.0275	15	0.0088	0.1697	56	F_{SA}	12	0.0752	22	0.0810	0.2388	18	0.0068	0.0738
17	K_P	60	-0.0136	42	0.0327	0.1005	57	0.0009	0.0780	57	F_{SI}	28	-0.0383	32	0.0535	0.0993	30	0.0020	0.0637
18	$K_{ALK,H}$	45	0.0273	79	0.0023	0.0043	34	0.0016	0.0882	58	F_{XI}	49	-0.0246	56	0.0170	0.0260	13	0.0114	0.1094
19	q_{PHA}	2	0.3123	45	0.0290	0.0584	3	0.1228	0.3336	59	F_{XH}	75	-0.0026	65	0.0100	0.0158	51	0.0010	0.0627
20	q_{PP}	3	0.2319	1	0.3686	0.8398	2	0.1347	0.3524	60	β	64	0.0098	23	0.0790	0.2205	50	0.0010	0.0525
21	μ_{PAO}	7	-0.1255	41	0.0336	0.0850	12	0.0141	0.1117	61	α	78	-0.0007	59	0.0144	0.0378	65	0.0007	0.0460
22	$\eta_{NO3,PAO}$	69	0.0075	71	0.0070	0.0180	21	0.0049	0.0488	62	γ	37	-0.0332	16	0.0904	0.2422	59	0.0009	0.0529
23	b_{PAO}	54	0.0199	72	0.0067	0.0179	54	0.0009	0.1153	63	f	44	-0.0279	47	0.0284	0.0583	35	0.0016	0.0586
24	b_{PP}	30	0.0367	69	0.0083	0.0159	72	0.0005	0.0575	64	λ	24	-0.0468	30	0.0558	0.1326	62	0.0008	0.0448
25	b_{PHA}	34	-0.0349	4	0.1525	0.4475	76	0.0003	0.0563	65	C_E	29	-0.0382	27	0.0607	0.1434	38	0.0014	0.0602
26	K_{PS}	43	-0.0280	62	0.0112	0.0293	52	0.0010	0.0653	66	$i_{N,SI}$	56	0.0182	19	0.0845	0.2256	55	0.0009	0.0580
27	K_{PP}	79	-0.0001	52	0.0198	0.0411	75	0.0004	0.0578	67	$i_{N,SF}$	39	-0.0314	46	0.0287	0.0583	29	0.0021	0.0448
28	K_{MAX}	42	0.0283	53	0.0198	0.0479	71	0.0006	0.0666	68	$i_{N,XI}$	23	0.0469	57	0.0157	0.0240	73	0.0005	0.0438
29	K_{IPP}	41	-0.0287	29	0.0572	0.1721	31	0.0019	0.0907	69	$i_{N,XS}$	33	-0.0360	35	0.0431	0.0962	14	0.0100	0.0785
30	K_{PHA}	72	0.0038	28	0.0579	0.1087	32	0.0019	0.0786	70	$i_{N,BM}$	58	-0.0160	24	0.0771	0.1601	49	0.0011	0.0544
31	$K_{O,PAO}$	14	0.0677	70	0.0077	0.0144	46	0.0012	0.1061	71	$i_{P,SF}$	59	0.0147	34	0.0441	0.0884	45	0.0012	0.0716
32	$K_{NO3,PAO}$	26	0.0386	64	0.0104	0.0204	27	0.0024	0.1058	72	$i_{P,XI}$	22	-0.0479	55	0.0196	0.0276	19	0.0053	0.0646
33	$K_{A,PAO}$	10	-0.0854	78	0.0032	0.0071	26	0.0028	0.0940	73	$i_{P,XS}$	15	0.0648	26	0.0657	0.0974	25	0.0029	0.0509
34	$K_{NH,PAO}$	20	0.0537	68	0.0089	0.0170	60	0.0008	0.0891	74	$i_{P,BM}$	74	-0.0032	33	0.0512	0.0850	74	0.0004	0.0414
35	$K_{P,PAO}$	76	-0.0023	17	0.0901	0.2040	56	0.0009	0.1005	75	$i_{TSS,XI}$	65	0.0097	73	0.0061	0.0116	69	0.0006	0.0489
36	$K_{ALK,PAO}$	77	-0.0011	43	0.0326	0.0706	64	0.0007	0.0922	76	$i_{TSS,XS}$	46	-0.0259	75	0.0052	0.0125	63	0.0008	0.0504
37	μ_{AUT}	18	-0.0618	39	0.0366	0.0825	9	0.0290	0.1866	77	$i_{TSS,BM}$	36	-0.0334	60	0.0125	0.0235	70	0.0006	0.0428
38	b_{AUT}	73	0.0035	49	0.0263	0.0494	61	0.0008	0.1385	78	$i_{TSS,XPHA}$	68	-0.0077	66	0.0099	0.0189	67	0.0006	0.0430
39	$K_{O,A}$	67	0.0088	7	0.1321	0.3673	42	0.0013	0.1497	79	$i_{TSS,XPP}$	71	-0.0047	44	0.0320	0.0833	66	0.0007	0.0435
40	$K_{NH,A}$	70	-0.0074	25	0.0679	0.1167	20	0.0052	0.1534								Σ	0.9813	7.9444

Tabella 16B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $MLSS_{,2}$

		$MLSS_{,2}$																	
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.28)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.28)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	1	-0.2207	51	0.0101	0.0258	3	0.1560	0.7418	41	$K_{ALK,A}$	15	0.0428	55	0.0075	0.0168	63	0.0005	0.1139
2	$\eta_{NO3,HYD}$	19	0.0394	34	0.0262	0.0545	21	0.0014	0.0913	42	$K_{P,A}$	62	0.0100	56	0.0071	0.0165	51	0.0008	0.1387
3	η_{FE}	60	0.0106	25	0.0411	0.0944	60	0.0006	0.0687	43	$K_{H,BAP}$	11	0.0506	58	0.0058	0.0137	59	0.0006	0.1096
4	K_O	59	-0.0120	27	0.0406	0.1223	17	0.0017	0.0877	44	$K_{H,UAP}$	38	0.0267	53	0.0087	0.0150	66	0.0005	0.1202
5	K_{NO3}	5	0.0732	10	0.1146	0.3592	27	0.0011	0.0867	45	$K_{LaT,3}$	54	0.0154	22	0.0454	0.0847	69	0.0005	0.1201
6	K_X	12	0.0474	50	0.0109	0.0249	67	0.0005	0.0827	46	$K_{LaT,4}$	50	0.0194	71	0.0025	0.0035	46	0.0008	0.1078
7	$K_{O,HYD}$	31	-0.0319	59	0.0055	0.0108	75	0.0003	0.0742	47	Y_H	68	0.0067	2	0.1900	0.4310	5	0.0117	0.2151
8	$K_{NO3,HYD}$	39	-0.0267	30	0.0330	0.0751	77	0.0002	0.0731	48	f_{XI}	3	-0.0923	35	0.0231	0.0577	4	0.0144	0.0823
9	μ_H	2	-0.1697	36	0.0212	0.0481	2	0.1717	0.6412	49	Y_{PAO}	72	-0.0050	33	0.0282	0.0773	42	0.0008	0.0690
10	q_{FE}	20	0.0385	8	0.1233	0.2742	48	0.0008	0.0534	50	Y_{PO4}	44	0.0239	39	0.0171	0.0342	61	0.0005	0.0641
11	$\eta_{NO3,H}$	21	-0.0382	49	0.0113	0.0324	22	0.0014	0.0713	51	Y_{PHA}	17	0.0409	63	0.0049	0.0089	70	0.0005	0.0612
12	b_H	76	-0.0028	5	0.1387	0.4148	1	0.1727	0.6840	52	Y_A	32	0.0313	20	0.0535	0.1250	50	0.0008	0.0634
13	K_F	67	-0.0075	29	0.0331	0.0862	79	0.0001	0.0455	53	f_{BAP}	35	0.0286	70	0.0029	0.0051	71	0.0005	0.0612
14	K_{FE}	53	0.0155	16	0.0794	0.2208	76	0.0002	0.0586	54	f_{UAP}	25	-0.0349	57	0.0059	0.0130	68	0.0005	0.0622
15	K_A	43	0.0241	24	0.0421	0.1221	54	0.0006	0.0901	55	F_{SF}	22	-0.0361	64	0.0039	0.0106	55	0.0006	0.0616
16	$K_{NH,H}$	36	0.0272	67	0.0035	0.0064	11	0.0025	0.1434	56	F_{SA}	16	-0.0413	32	0.0285	0.0711	15	0.0020	0.0709
17	K_P	4	0.0750	4	0.1388	0.4347	73	0.0003	0.0670	57	F_{SI}	56	-0.0139	3	0.1469	0.2907	7	0.0046	0.1965
18	$K_{ALK,H}$	70	0.0058	69	0.0030	0.0045	65	0.0005	0.0695	58	F_{XI}	7	-0.0637	21	0.0532	0.1088	13	0.0022	0.1002
19	q_{PHA}	75	-0.0033	14	0.0933	0.2392	26	0.0012	0.0714	59	F_{XH}	6	-0.0719	26	0.0410	0.1214	6	0.0065	0.2043
20	q_{PP}	10	0.0548	7	0.1303	0.2598	9	0.0030	0.0797	60	β	27	-0.0333	12	0.0965	0.2692	37	0.0009	0.0824
21	μ_{PAO}	64	0.0093	37	0.0206	0.0496	64	0.0005	0.0705	61	α	71	-0.0054	65	0.0037	0.0070	38	0.0009	0.0794
22	$\eta_{NO3,PAO}$	55	0.0142	17	0.0692	0.2164	78	0.0002	0.0702	62	γ	65	0.0092	19	0.0588	0.1615	39	0.0009	0.0809
23	b_{PAO}	58	-0.0133	79	0.0007	0.0011	16	0.0017	0.0704	63	f	34	0.0290	38	0.0176	0.0352	44	0.0008	0.0868
24	b_{PP}	23	0.0360	66	0.0035	0.0101	25	0.0012	0.0962	64	λ	78	0.0014	46	0.0129	0.0192	24	0.0012	0.0793
25	b_{PHA}	13	0.0442	43	0.0153	0.0468	72	0.0003	0.0669	65	C_E	48	0.0217	42	0.0165	0.0433	19	0.0016	0.0985
26	K_{PS}	61	-0.0103	74	0.0018	0.0029	56	0.0006	0.0673	66	$i_{N,SI}$	57	-0.0135	72	0.0025	0.0038	32	0.0011	0.0835
27	K_{PP}	52	-0.0178	9	0.1192	0.3728	35	0.0010	0.0901	67	$i_{N,SF}$	26	-0.0334	60	0.0052	0.0109	52	0.0007	0.0753
28	K_{MAX}	63	0.0093	73	0.0024	0.0066	74	0.0003	0.0756	68	$i_{N,XI}$	66	0.0086	47	0.0121	0.0247	41	0.0009	0.0836
29	K_{IPP}	29	0.0323	40	0.0169	0.0519	34	0.0010	0.0831	69	$i_{N,XS}$	73	-0.0044	11	0.1092	0.3054	62	0.0005	0.0750
30	K_{PHA}	24	0.0352	1	0.2340	0.7005	20	0.0015	0.1176	70	$i_{N,BM}$	51	-0.0190	6	0.1346	0.4217	36	0.0010	0.0786
31	$K_{O,PAO}$	30	-0.0322	61	0.0051	0.0102	10	0.0029	0.1464	71	$i_{P,SF}$	46	-0.0226	75	0.0014	0.0032	33	0.0010	0.0849
32	$K_{NO3,PAO}$	42	-0.0252	18	0.0628	0.1814	18	0.0016	0.0948	72	$i_{P,XI}$	37	-0.0267	62	0.0050	0.0094	58	0.0006	0.0822
33	$K_{A,PAO}$	8	-0.0581	48	0.0119	0.0327	23	0.0013	0.1089	73	$i_{P,XS}$	74	-0.0043	23	0.0445	0.1004	40	0.0009	0.0828
34	$K_{NH,PAO}$	77	-0.0026	76	0.0013	0.0025	30	0.0011	0.0887	74	$i_{P,BM}$	41	-0.0261	41	0.0169	0.0375	43	0.0008	0.0841
35	$K_{P,PAO}$	40	-0.0262	15	0.0812	0.2373	14	0.0020	0.1143	75	$i_{TSS,XI}$	79	-0.0006	77	0.0010	0.0024	53	0.0006	0.0851
36	$K_{ALK,PAO}$	45	-0.0234	45	0.0134	0.0276	31	0.0011	0.0985	76	$i_{TSS,XS}$	14	0.0432	78	0.0009	0.0027	28	0.0011	0.0918
37	μ_{AUT}	9	0.0570	13	0.0940	0.2772	8	0.0031	0.1091	77	$i_{TSS,BM}$	33	0.0299	31	0.0315	0.0646	12	0.0022	0.0859
38	b_{AUT}	69	0.0059	68	0.0032	0.0061	49	0.0008	0.0950	78	$i_{TSS,XPHA}$	47	-0.0224	54	0.0084	0.0139	45	0.0008	0.0860
39	$K_{O,A}$	18	-0.0399	52	0.0090	0.0187	57	0.0006	0.1087	79	$i_{TSS,XPP}$	28	-0.0332	44	0.0138	0.0245	29	0.0011	0.0919
40	$K_{NH,A}$	49	-0.0205	28	0.0358	0.0711	47	0.0008	0.1199								Σ	0.6094	8.9734

Tabella 17B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $COD_{TOT,3}$

$COD_{TOT,3}$																		
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.36)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.36)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	13	-0.0649	56	0.0051	0.0157	4	0.0233	0.3208	41	$K_{ALK,A}$	59	0.0117	44	0.0154	0.0475	36	0.0013	0.1355
2	$\eta_{NO3,HYD}$	39	0.0329	37	0.0211	0.0549	34	0.0013	0.1124	42	$K_{P,A}$	11	0.0669	73	0.0006	0.0017	28	0.0014	0.1481
3	η_{FE}	35	-0.0337	42	0.0160	0.0404	52	0.0009	0.1053	43	$K_{H,BAP}$	38	0.0331	24	0.0439	0.1377	39	0.0011	0.1329
4	K_O	71	-0.0041	45	0.0142	0.0343	48	0.0009	0.1206	44	$K_{H,UAP}$	48	-0.0278	50	0.0087	0.0208	19	0.0017	0.1388
5	K_{NO3}	6	0.0854	11	0.1082	0.2922	67	0.0007	0.0958	45	$K_{LaT,3}$	75	0.0027	4	0.1902	0.3632	33	0.0013	0.1412
6	K_X	54	0.0175	35	0.0237	0.0689	44	0.0010	0.1060	46	$K_{LaT,4}$	22	0.0487	70	0.0011	0.0024	20	0.0017	0.1370
7	$K_{O,HYD}$	16	-0.0587	51	0.0083	0.0131	40	0.0011	0.1060	47	Y_H	63	-0.0102	19	0.0586	0.1821	13	0.0042	0.1376
8	$K_{NO3,HYD}$	29	-0.0411	34	0.0264	0.0725	41	0.0011	0.1025	48	f_{XI}	26	-0.0419	65	0.0024	0.0061	23	0.0016	0.1098
9	μ_H	2	-0.3396	36	0.0223	0.0609	1	0.1842	0.5910	49	Y_{PAO}	65	0.0096	29	0.0296	0.0851	73	0.0004	0.1140
10	q_{FE}	58	0.0125	1	0.3574	0.6571	35	0.0013	0.1736	50	Y_{PO4}	45	-0.0300	58	0.0047	0.0122	58	0.0008	0.1118
11	$\eta_{NO3,H}$	36	0.0335	23	0.0478	0.1412	18	0.0018	0.1711	51	Y_{PHA}	72	-0.0040	43	0.0156	0.0347	45	0.0010	0.1121
12	b_H	3	0.1597	38	0.0197	0.0427	3	0.0935	0.5671	52	Y_A	62	0.0104	54	0.0067	0.0195	54	0.0008	0.1162
13	K_F	76	-0.0011	17	0.0629	0.1345	64	0.0007	0.0946	53	f_{BAP}	73	-0.0036	67	0.0019	0.0040	60	0.0008	0.1101
14	K_{FE}	21	0.0526	2	0.2035	0.4756	53	0.0009	0.0995	54	f_{UAP}	33	-0.0363	55	0.0057	0.0102	51	0.0009	0.1100
15	K_A	57	-0.0136	7	0.1419	0.3748	61	0.0008	0.0963	55	F_{SF}	24	-0.0456	79	0.0002	0.0004	78	0.0004	0.1255
16	$K_{NH,H}$	10	0.0671	59	0.0034	0.0075	9	0.0054	0.1738	56	F_{SA}	43	-0.0305	72	0.0008	0.0020	56	0.0008	0.1267
17	K_P	46	0.0298	33	0.0270	0.0810	57	0.0008	0.0987	57	F_{SI}	79	0.0001	10	0.1185	0.3578	37	0.0012	0.1167
18	$K_{ALK,H}$	61	-0.0108	8	0.1323	0.3405	42	0.0011	0.0999	58	F_{XI}	52	-0.0203	41	0.0173	0.0389	14	0.0034	0.1348
19	q_{PHA}	68	-0.0056	26	0.0402	0.1077	46	0.0010	0.0987	59	F_{XH}	8	-0.0780	48	0.0110	0.0331	8	0.0063	0.2136
20	q_{PP}	31	0.0383	27	0.0343	0.0680	43	0.0010	0.0973	60	β	25	-0.0438	57	0.0047	0.0100	7	0.0073	0.1573
21	μ_{PAO}	67	0.0075	31	0.0272	0.0574	63	0.0007	0.1141	61	α	20	0.0539	40	0.0178	0.0482	6	0.0078	0.2159
22	$\eta_{NO3,PAO}$	49	0.0277	62	0.0029	0.0063	17	0.0021	0.1269	62	γ	60	0.0111	32	0.0271	0.0605	50	0.0009	0.1116
23	b_{PAO}	41	-0.0328	21	0.0519	0.1641	47	0.0009	0.1040	63	f	1	-0.3415	52	0.0082	0.0151	2	0.1318	0.2353
24	b_{PP}	42	0.0317	49	0.0099	0.0280	29	0.0014	0.1294	64	λ	15	0.0602	46	0.0121	0.0227	12	0.0042	0.1548
25	b_{PHA}	32	0.0372	5	0.1543	0.3436	26	0.0015	0.1185	65	C_E	5	-0.0977	30	0.0278	0.0643	5	0.0131	0.2667
26	K_{PS}	66	0.0092	74	0.0005	0.0010	38	0.0012	0.1068	66	$i_{N,SI}$	27	0.0416	64	0.0025	0.0062	76	0.0004	0.1274
27	K_{PP}	56	-0.0145	75	0.0005	0.0009	59	0.0008	0.1020	67	$i_{N,SF}$	69	-0.0045	47	0.0117	0.0281	65	0.0007	0.1178
28	K_{MAX}	64	-0.0100	78	0.0003	0.0006	70	0.0006	0.1053	68	$i_{N,XI}$	78	-0.0003	13	0.1025	0.3210	66	0.0007	0.1276
29	K_{IPP}	50	0.0247	61	0.0030	0.0067	22	0.0016	0.1207	69	$i_{N,XS}$	44	-0.0305	14	0.0773	0.2402	75	0.0004	0.1174
30	K_{PHA}	70	0.0045	25	0.0423	0.1203	30	0.0014	0.1284	70	$i_{N,BM}$	51	0.0215	12	0.1049	0.3293	49	0.0009	0.1325
31	$K_{O,PAO}$	34	-0.0358	18	0.0626	0.1974	25	0.0016	0.1396	71	$i_{P,SF}$	18	-0.0562	69	0.0013	0.0037	72	0.0005	0.1346
32	$K_{NO3,PAO}$	55	-0.0153	16	0.0656	0.1965	16	0.0021	0.1245	72	$i_{P,XI}$	30	-0.0411	28	0.0301	0.0591	79	0.0002	0.1224
33	$K_{A,PAO}$	23	0.0458	77	0.0004	0.0010	31	0.0014	0.1271	73	$i_{P,XS}$	28	0.0416	6	0.1425	0.3918	62	0.0007	0.1323
34	$K_{NH,PAO}$	74	0.0027	71	0.0009	0.0019	27	0.0014	0.1221	74	$i_{P,BM}$	17	-0.0573	53	0.0069	0.0162	68	0.0007	0.1205
35	$K_{P,PAO}$	9	-0.0686	22	0.0487	0.1536	15	0.0031	0.1421	75	$i_{TSS,XI}$	19	-0.0543	60	0.0032	0.0070	71	0.0006	0.1217
36	$K_{ALK,PAO}$	47	-0.0281	20	0.0544	0.1373	21	0.0016	0.1245	76	$i_{TSS,XS}$	53	0.0186	66	0.0023	0.0044	55	0.0008	0.1257
37	μ_{AUT}	4	0.1302	9	0.1245	0.3910	11	0.0052	0.1563	77	$i_{TSS,BM}$	77	0.0007	63	0.0027	0.0055	74	0.0004	0.1222
38	b_{AUT}	40	0.0329	76	0.0004	0.0010	24	0.0016	0.1381	78	$i_{TSS,XPHA}$	14	-0.0611	15	0.0697	0.2151	77	0.0004	0.1219
39	$K_{O,A}$	12	-0.0664	68	0.0014	0.0024	32	0.0013	0.1419	79	$i_{TSS,XPP}$	7	0.0812	39	0.0191	0.0523	69	0.0006	0.1234
40	$K_{NH,A}$	37	-0.0334	3	0.1973	0.4647	10	0.0053	0.1865								Σ	0.5633	11.3512

Tabella 18B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $COD_{SOL,3}$

$COD_{SOL,3}$																			
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.36)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.36)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	13	-0.0649	57	0.0052	0.0159	4	0.0237	0.3186	41	$K_{ALK,A}$	60	0.0120	44	0.0154	0.0477	36	0.0012	0.1334
2	$\eta_{NO3,HYD}$	38	0.0332	37	0.0206	0.0551	34	0.0012	0.1101	42	$K_{P,A}$	12	0.0666	74	0.0007	0.0018	30	0.0014	0.1472
3	η_{FE}	36	-0.0334	43	0.0155	0.0393	52	0.0009	0.1035	43	$K_{H,BAP}$	37	0.0332	25	0.0440	0.1376	40	0.0011	0.1310
4	K_O	71	-0.0041	45	0.0139	0.0332	47	0.0009	0.1180	44	$K_{H,UAP}$	49	-0.0281	50	0.0087	0.0209	20	0.0017	0.1370
5	K_{NO3}	6	0.0849	11	0.1084	0.2928	66	0.0006	0.0942	45	$K_{LaT,3}$	74	0.0031	4	0.1890	0.3603	32	0.0013	0.1394
6	K_X	55	0.0171	35	0.0236	0.0689	44	0.0010	0.1044	46	$K_{LaT,4}$	23	0.0491	70	0.0011	0.0024	21	0.0016	0.1354
7	$K_{O,HYD}$	17	-0.0581	52	0.0083	0.0131	39	0.0011	0.1048	47	Y_H	51	-0.0233	19	0.0597	0.1832	16	0.0029	0.1354
8	$K_{NO3,HYD}$	30	-0.0406	32	0.0267	0.0724	41	0.0011	0.1009	48	f_{XI}	15	-0.0601	72	0.0010	0.0019	13	0.0034	0.1102
9	μ_H	1	-0.3448	36	0.0221	0.0608	1	0.1896	0.5963	49	Y_{PAO}	66	0.0090	28	0.0307	0.0887	74	0.0004	0.1116
10	q_{FE}	59	0.0120	1	0.3578	0.6579	33	0.0013	0.1710	50	Y_{PO4}	46	-0.0289	58	0.0044	0.0111	59	0.0007	0.1095
11	$\eta_{NO3,H}$	41	0.0320	23	0.0479	0.1414	19	0.0018	0.1685	51	Y_{PHA}	73	-0.0036	42	0.0165	0.0365	45	0.0009	0.1096
12	b_H	3	0.1599	38	0.0204	0.0431	3	0.0946	0.5669	52	Y_A	64	0.0097	51	0.0086	0.0228	55	0.0008	0.1137
13	K_F	75	-0.0018	17	0.0631	0.1356	65	0.0007	0.0933	53	f_{BAP}	72	-0.0036	69	0.0012	0.0026	61	0.0007	0.1078
14	K_{FE}	21	0.0530	2	0.2039	0.4768	51	0.0009	0.0981	54	f_{UAP}	32	-0.0373	56	0.0056	0.0101	53	0.0009	0.1080
15	K_A	58	-0.0136	7	0.1404	0.3701	60	0.0007	0.0949	55	F_{SF}	25	-0.0451	79	0.0002	0.0004	78	0.0004	0.1230
16	$K_{NH,H}$	10	0.0680	60	0.0034	0.0075	9	0.0056	0.1725	56	F_{SA}	45	-0.0303	71	0.0011	0.0027	56	0.0008	0.1243
17	K_P	44	0.0304	34	0.0262	0.0806	57	0.0008	0.0976	57	F_{SI}	78	0.0010	10	0.1203	0.3599	37	0.0012	0.1143
18	$K_{ALK,H}$	61	-0.0116	8	0.1322	0.3402	42	0.0010	0.0988	58	F_{XI}	52	-0.0219	40	0.0183	0.0397	15	0.0030	0.1312
19	q_{PHA}	70	-0.0047	26	0.0407	0.1077	50	0.0009	0.0974	59	F_{XH}	8	-0.0797	48	0.0107	0.0319	8	0.0064	0.2086
20	q_{PP}	31	0.0394	27	0.0358	0.0690	43	0.0010	0.0960	60	β	26	-0.0438	55	0.0065	0.0150	7	0.0070	0.1532
21	μ_{PAO}	68	0.0052	31	0.0272	0.0574	62	0.0007	0.1124	61	α	22	0.0530	41	0.0179	0.0484	6	0.0076	0.2107
22	$\eta_{NO3,PAO}$	48	0.0283	59	0.0035	0.0080	18	0.0020	0.1243	62	γ	62	0.0109	33	0.0265	0.0608	49	0.0009	0.1099
23	b_{PAO}	39	-0.0328	21	0.0519	0.1641	46	0.0009	0.1027	63	f	2	-0.3382	53	0.0075	0.0144	2	0.1308	0.2339
24	b_{PP}	42	0.0313	49	0.0099	0.0280	31	0.0013	0.1266	64	λ	16	0.0601	46	0.0123	0.0228	12	0.0042	0.1534
25	b_{PHA}	33	0.0366	5	0.1532	0.3405	26	0.0014	0.1153	65	C_E	5	-0.0970	30	0.0278	0.0644	5	0.0129	0.2647
26	K_{PS}	65	0.0096	76	0.0005	0.0009	38	0.0011	0.1057	66	$i_{N,SI}$	28	0.0412	63	0.0025	0.0062	76	0.0004	0.1265
27	K_{PP}	57	-0.0149	65	0.0017	0.0046	58	0.0008	0.1001	67	$i_{N,SF}$	67	-0.0054	47	0.0118	0.0282	67	0.0006	0.1176
28	K_{MAX}	63	-0.0099	78	0.0003	0.0006	70	0.0006	0.1039	68	$i_{N,XI}$	79	-0.0001	13	0.1022	0.3207	64	0.0007	0.1272
29	K_{IPP}	50	0.0253	62	0.0032	0.0068	23	0.0016	0.1201	69	$i_{N,XS}$	43	-0.0310	14	0.0779	0.2419	75	0.0004	0.1170
30	K_{PHA}	69	0.0051	24	0.0440	0.1268	28	0.0014	0.1279	70	$i_{N,BM}$	53	0.0212	12	0.1056	0.3317	48	0.0009	0.1317
31	$K_{O,PAO}$	34	-0.0363	18	0.0626	0.1974	25	0.0015	0.1383	71	$i_{P,SF}$	18	-0.0557	67	0.0013	0.0037	72	0.0005	0.1336
32	$K_{NO3,PAO}$	56	-0.0152	16	0.0660	0.1963	17	0.0021	0.1238	72	$i_{P,XI}$	27	-0.0414	29	0.0303	0.0593	79	0.0002	0.1218
33	$K_{A,PAO}$	24	0.0454	75	0.0005	0.0013	29	0.0014	0.1272	73	$i_{P,XS}$	29	0.0412	6	0.1428	0.3916	63	0.0007	0.1317
34	$K_{NH,PAO}$	76	0.0017	73	0.0009	0.0020	27	0.0014	0.1206	74	$i_{P,BM}$	19	-0.0556	54	0.0068	0.0161	69	0.0006	0.1202
35	$K_{P,PAO}$	9	-0.0688	22	0.0487	0.1535	14	0.0031	0.1418	75	$i_{TSS,XI}$	20	-0.0539	61	0.0032	0.0069	71	0.0006	0.1212
36	$K_{ALK,PAO}$	47	-0.0285	20	0.0545	0.1374	22	0.0016	0.1239	76	$i_{TSS,XS}$	54	0.0180	64	0.0023	0.0044	54	0.0008	0.1252
37	μ_{AUT}	4	0.1321	9	0.1250	0.3927	10	0.0055	0.1562	77	$i_{TSS,BM}$	77	0.0011	66	0.0017	0.0028	73	0.0004	0.1218
38	b_{AUT}	40	0.0324	77	0.0004	0.0010	24	0.0016	0.1365	78	$i_{TSS,XPHA}$	14	-0.0604	15	0.0692	0.2147	77	0.0004	0.1214
39	$K_{O,A}$	11	-0.0670	68	0.0012	0.0023	35	0.0012	0.1414	79	$i_{TSS,XPP}$	7	0.0803	39	0.0191	0.0523	68	0.0006	0.1230
40	$K_{NH,A}$	35	-0.0342	3	0.1951	0.4597	11	0.0054	0.1856								Σ	0.5678	11.2360

Tabella 19B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{NH4,3}$

$S_{NH4,3}$																			
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.62)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.62)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	28	-0.0303	19	0.0746	0.1564	30	0.00028	0.0078	41	$K_{ALK,A}$	5	0.0707	18	0.0774	0.2340	25	0.00053	0.0284
2	$\eta_{NO3,HYD}$	29	-0.0303	5	0.1404	0.4347	72	0.00002	0.0032	42	$K_{P,A}$	60	-0.0103	52	0.0100	0.0273	24	0.00059	0.0311
3	η_{FE}	35	-0.0260	35	0.0207	0.0478	57	0.00003	0.0032	43	$K_{H,BAP}$	45	-0.0204	38	0.0188	0.0507	43	0.00010	0.0242
4	K_O	49	-0.0163	24	0.0365	0.0802	70	0.00002	0.0041	44	$K_{H,UAP}$	75	0.0029	29	0.0254	0.0565	45	0.00009	0.0242
5	K_{NO3}	43	0.0210	20	0.0742	0.2072	74	0.00001	0.0035	45	$K_{LaT,3}$	33	0.0273	12	0.1054	0.2803	41	0.00010	0.0239
6	K_X	34	-0.0271	17	0.0784	0.2256	47	0.00006	0.0033	46	$K_{LaT,4}$	73	-0.0059	61	0.0039	0.0082	39	0.00011	0.0239
7	$K_{O,HYD}$	24	-0.0311	25	0.0310	0.0628	54	0.00003	0.0033	47	Y_H	22	-0.0342	8	0.1215	0.3726	27	0.00043	0.0271
8	$K_{NO3,HYD}$	67	-0.0079	15	0.0933	0.2722	55	0.00003	0.0033	48	f_{XI}	70	0.0072	40	0.0168	0.0511	44	0.00010	0.0191
9	μ_H	47	0.0178	14	0.1010	0.2980	23	0.00069	0.0162	49	Y_{PAO}	40	0.0231	71	0.0013	0.0026	26	0.00050	0.0148
10	q_{FE}	15	-0.0519	6	0.1351	0.3295	75	0.00001	0.0010	50	Y_{PO4}	50	-0.0159	28	0.0274	0.0757	31	0.00025	0.0196
11	$\eta_{NO3,H}$	17	-0.0459	46	0.0130	0.0342	78	0.00001	0.0009	51	Y_{PHA}	79	0.0003	31	0.0227	0.0678	76	0.00001	0.0065
12	b_H	63	-0.0090	23	0.0568	0.1399	4	0.00435	0.0638	52	Y_A	41	-0.0221	7	0.1249	0.3345	46	0.00008	0.0067
13	K_F	39	0.0239	54	0.0067	0.0112	37	0.00011	0.0048	53	f_{BAP}	51	0.0156	68	0.0015	0.0030	79	0.00001	0.0066
14	K_{FE}	6	-0.0671	1	0.2281	0.6603	28	0.00040	0.0111	54	f_{UAP}	56	-0.0122	69	0.0014	0.0021	77	0.00001	0.0065
15	K_A	48	-0.0174	22	0.0637	0.1914	8	0.00249	0.2175	55	F_{SF}	31	-0.0291	63	0.0035	0.0108	49	0.00005	0.0073
16	$K_{NH,H}$	19	0.0383	56	0.0056	0.0112	19	0.00098	0.1507	56	F_{SA}	55	0.0126	9	0.1136	0.3585	63	0.00002	0.0096
17	K_P	32	0.0287	50	0.0104	0.0227	38	0.00011	0.0072	57	F_{SI}	3	-0.0857	66	0.0018	0.0039	53	0.00004	0.0083
18	$K_{ALK,H}$	53	0.0145	59	0.0042	0.0102	36	0.00012	0.0072	58	F_{XI}	42	-0.0218	78	0.0004	0.0007	7	0.00251	0.1261
19	q_{PHA}	21	0.0343	37	0.0197	0.0526	32	0.00019	0.0076	59	F_{XH}	44	0.0206	44	0.0142	0.0441	40	0.00010	0.0084
20	q_{PP}	57	0.0118	2	0.1666	0.4934	14	0.00129	0.0162	60	β	71	0.0062	16	0.0913	0.2824	61	0.00002	0.0057
21	μ_{PAO}	7	-0.0661	65	0.0024	0.0061	2	0.00858	0.1021	61	α	13	-0.0566	72	0.0011	0.0026	59	0.00003	0.0057
22	$\eta_{NO3,PAO}$	12	0.0590	33	0.0213	0.0650	34	0.00017	0.0110	62	γ	36	0.0258	4	0.1466	0.4607	68	0.00002	0.0057
23	b_{PAO}	8	0.0651	76	0.0008	0.0011	6	0.00263	0.0444	63	f	66	-0.0081	51	0.0103	0.0314	56	0.00003	0.0059
24	b_{PP}	26	-0.0308	64	0.0030	0.0058	11	0.00153	0.1527	64	λ	54	-0.0131	32	0.0220	0.0630	65	0.00002	0.0052
25	b_{PHA}	78	-0.0008	60	0.0040	0.0089	29	0.00029	0.0202	65	C_E	58	-0.0116	48	0.0108	0.0295	71	0.00002	0.0050
26	K_{PS}	14	-0.0550	77	0.0006	0.0012	3	0.00549	0.0668	66	$i_{N,SI}$	25	0.0310	53	0.0097	0.0289	73	0.00002	0.0051
27	K_{PP}	59	-0.0109	43	0.0158	0.0410	20	0.00097	0.1072	67	$i_{N,SF}$	61	-0.0100	30	0.0251	0.0631	50	0.00005	0.0051
28	K_{MAX}	77	-0.0013	75	0.0009	0.0024	33	0.00019	0.0247	68	$i_{N,XI}$	11	0.0591	67	0.0016	0.0041	58	0.00003	0.0056
29	K_{IPP}	64	0.0088	58	0.0049	0.0142	13	0.00144	0.0968	69	$i_{N,XS}$	74	-0.0045	10	0.1121	0.3495	35	0.00016	0.0068
30	K_{PHA}	18	-0.0426	13	0.1052	0.3066	18	0.00109	0.0630	70	$i_{N,BM}$	72	-0.0062	3	0.1587	0.4824	60	0.00002	0.0060
31	$K_{O,PAO}$	27	0.0306	55	0.0063	0.0195	15	0.00128	0.1466	71	$i_{P,SF}$	46	-0.0180	70	0.0013	0.0033	51	0.00004	0.0065
32	$K_{NO3,PAO}$	76	-0.0014	79	0.0003	0.0006	16	0.00125	0.0976	72	$i_{P,XI}$	69	0.0075	45	0.0139	0.0323	42	0.00010	0.0080
33	$K_{A,PAO}$	23	0.0329	74	0.0009	0.0027	17	0.00118	0.0877	73	$i_{P,XS}$	30	-0.0292	57	0.0056	0.0098	48	0.00005	0.0057
34	$K_{NH,PAO}$	62	0.0097	73	0.0011	0.0032	10	0.00163	0.1072	74	$i_{P,BM}$	10	-0.0635	41	0.0167	0.0412	52	0.00004	0.0060
35	$K_{P,PAO}$	65	-0.0085	49	0.0106	0.0225	21	0.00083	0.1196	75	$i_{TSS,XI}$	16	-0.0505	47	0.0114	0.0352	67	0.00002	0.0063
36	$K_{ALK,PAO}$	52	0.0150	42	0.0165	0.0468	12	0.00144	0.0860	76	$i_{TSS,XS}$	9	-0.0641	62	0.0038	0.0118	62	0.00002	0.0063
37	μ_{AUT}	1	-0.5862	11	0.1103	0.3377	1	0.60567	0.9054	77	$i_{TSS,BM}$	20	-0.0361	21	0.0684	0.1944	66	0.00002	0.0063
38	b_{AUT}	38	0.0242	34	0.0209	0.0596	22	0.00069	0.0242	78	$i_{TSS,XPHA}$	37	-0.0252	39	0.0174	0.0540	69	0.00002	0.0063
39	$K_{O,A}$	2	0.0915	36	0.0201	0.0545	9	0.00245	0.0319	79	$i_{TSS,XPP}$	68	-0.0078	26	0.0296	0.0891	64	0.00002	0.0063
40	$K_{NH,A}$	4	0.0851	27	0.0280	0.0506	5	0.00337	0.0310								Σ	0.6598	3.4035

Tabella 20B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{NO3,3}$

$S_{NO3,3}$																			
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.51)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.51)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	48	-0.0191	14	0.0908	0.2290	9	0.0115	0.1660	41	$K_{ALK,A}$	10	-0.0740	25	0.0576	0.1268	79	0.00067	0.1094
2	$\eta_{NO3,HYD}$	40	-0.0254	2	0.1734	0.4545	14	0.0073	0.1649	42	$K_{P,A}$	59	0.0100	29	0.0497	0.1110	54	0.00173	0.1708
3	η_{FE}	52	-0.0154	22	0.0595	0.1514	25	0.0032	0.0967	43	$K_{H,BAP}$	72	0.0039	65	0.0175	0.0354	51	0.00197	0.1123
4	K_O	5	-0.1903	36	0.0421	0.0858	4	0.0752	0.2920	44	$K_{H,UAP}$	57	-0.0111	30	0.0494	0.0936	45	0.00227	0.1493
5	K_{NO3}	24	0.0415	1	0.1753	0.5089	10	0.0084	0.3138	45	$K_{LaT,3}$	42	-0.0247	5	0.1536	0.2501	29	0.00290	0.1394
6	K_X	44	0.0235	33	0.0444	0.1107	77	0.0007	0.1509	46	$K_{LaT,4}$	66	-0.0067	45	0.0322	0.0477	31	0.00273	0.1458
7	$K_{O,HYD}$	70	-0.0044	39	0.0386	0.0770	60	0.0016	0.1520	47	Y_H	2	0.2669	8	0.1294	0.2535	5	0.06392	0.1556
8	$K_{NO3,HYD}$	20	0.0499	15	0.0807	0.1630	66	0.0013	0.1986	48	f_{XI}	11	0.0722	37	0.0418	0.0741	11	0.00834	0.0641
9	μ_H	4	-0.2501	13	0.0958	0.2138	1	0.2083	0.4965	49	Y_{PAO}	35	0.0310	7	0.1336	0.3363	71	0.00095	0.1122
10	q_{FE}	36	0.0308	12	0.0971	0.2131	53	0.0019	0.0699	50	Y_{PO4}	55	0.0129	18	0.0722	0.1837	57	0.00167	0.1287
11	$\eta_{NO3,H}$	9	-0.0805	55	0.0255	0.0568	7	0.0169	0.0982	51	Y_{PHA}	69	0.0044	38	0.0386	0.0776	64	0.00139	0.1029
12	b_H	3	0.2589	47	0.0314	0.0579	3	0.1057	0.3434	52	Y_A	73	0.0030	9	0.1092	0.2076	40	0.00234	0.1253
13	K_F	17	-0.0527	73	0.0110	0.0217	47	0.0021	0.1217	53	f_{BAP}	26	-0.0401	76	0.0052	0.0130	46	0.00219	0.1013
14	K_{FE}	25	0.0407	10	0.1032	0.2178	63	0.0015	0.1033	54	f_{UAP}	53	0.0130	53	0.0268	0.0591	65	0.00130	0.0979
15	K_A	45	0.0232	19	0.0717	0.2095	23	0.0033	0.1332	55	F_{SF}	22	-0.0441	68	0.0162	0.0370	12	0.00810	0.0852
16	$K_{NH,H}$	47	-0.0216	48	0.0312	0.0764	18	0.0049	0.1789	56	F_{SA}	8	-0.1073	27	0.0524	0.0858	8	0.01266	0.0872
17	K_P	58	-0.0103	20	0.0712	0.1202	67	0.0012	0.0991	57	F_{SI}	12	0.0716	6	0.1497	0.3008	58	0.00166	0.1099
18	$K_{ALK,H}$	41	-0.0248	74	0.0094	0.0205	32	0.0027	0.1192	58	F_{XI}	74	0.0029	42	0.0364	0.1013	49	0.00204	0.0888
19	q_{PHA}	51	-0.0154	31	0.0482	0.0691	50	0.0020	0.1011	59	F_{XH}	28	0.0391	70	0.0117	0.0264	19	0.00428	0.1008
20	q_{PP}	39	-0.0254	16	0.0802	0.1668	59	0.0016	0.1205	60	β	75	0.0027	46	0.0320	0.0575	73	0.00091	0.0819
21	μ_{PAO}	23	0.0417	69	0.0128	0.0319	15	0.0054	0.1646	61	α	30	0.0342	59	0.0210	0.0360	69	0.00109	0.0831
22	$\eta_{NO3,PAO}$	18	-0.0501	56	0.0248	0.0588	39	0.0024	0.1540	62	γ	56	0.0127	4	0.1537	0.4809	72	0.00093	0.0825
23	b_{PAO}	38	-0.0264	67	0.0163	0.0438	20	0.0043	0.1208	63	f	13	0.0712	58	0.0222	0.0402	76	0.00073	0.0870
24	b_{PP}	37	0.0291	43	0.0345	0.0613	22	0.0039	0.1932	64	λ	49	0.0170	41	0.0372	0.0612	78	0.00071	0.0705
25	b_{PHA}	32	0.0336	17	0.0764	0.2166	44	0.0023	0.1602	65	C_E	63	-0.0078	23	0.0594	0.1170	74	0.00089	0.0825
26	K_{PS}	16	0.0576	66	0.0172	0.0466	17	0.0050	0.1503	66	$i_{N,SI}$	61	0.0099	40	0.0379	0.0710	75	0.00083	0.0918
27	K_{PP}	60	0.0100	32	0.0445	0.1310	30	0.0029	0.1505	67	$i_{N,SF}$	14	0.0688	34	0.0440	0.0750	13	0.00758	0.0582
28	K_{MAX}	76	0.0026	79	0.0028	0.0062	38	0.0025	0.1269	68	$i_{N,XI}$	7	-0.1222	62	0.0192	0.0377	26	0.00318	0.1022
29	K_{IPP}	67	0.0062	64	0.0188	0.0435	56	0.0017	0.1828	69	$i_{N,XS}$	6	0.1624	26	0.0558	0.1240	6	0.04107	0.1902
30	K_{PHA}	29	0.0345	21	0.0650	0.1700	27	0.0030	0.1824	70	$i_{N,BM}$	46	0.0220	24	0.0593	0.1635	16	0.00519	0.1528
31	$K_{O,PAO}$	27	-0.0400	54	0.0259	0.0565	28	0.0029	0.1677	71	$i_{P,SF}$	62	0.0092	75	0.0055	0.0146	62	0.00149	0.1288
32	$K_{NO3,PAO}$	65	0.0073	60	0.0203	0.0464	37	0.0025	0.1913	72	$i_{P,XI}$	54	-0.0130	57	0.0238	0.0515	61	0.00152	0.1370
33	$K_{A,PAO}$	68	0.0059	77	0.0043	0.0102	68	0.0011	0.1747	73	$i_{P,XS}$	31	0.0337	61	0.0195	0.0305	34	0.00261	0.1374
34	$K_{NH,PAO}$	43	-0.0237	35	0.0436	0.1021	21	0.0040	0.1928	74	$i_{P,BM}$	15	0.0580	63	0.0191	0.0347	36	0.00261	0.1427
35	$K_{P,PAO}$	78	-0.0022	52	0.0268	0.0745	42	0.0023	0.1598	75	$i_{TSS,XI}$	50	0.0158	71	0.0115	0.0217	48	0.00206	0.1555
36	$K_{ALK,PAO}$	77	0.0024	44	0.0330	0.0757	41	0.0023	0.1535	76	$i_{TSS,XS}$	33	0.0335	78	0.0037	0.0073	24	0.00330	0.1665
37	μ_{AUT}	1	0.3805	3	0.1690	0.3945	2	0.1928	0.4095	77	$i_{TSS,BM}$	79	0.0011	11	0.1027	0.2256	52	0.00194	0.1377
38	b_{AUT}	71	0.0041	72	0.0110	0.0269	70	0.0010	0.1150	78	$i_{TSS,XPHA}$	34	0.0321	51	0.0279	0.0607	33	0.00262	0.1444
39	$K_{O,A}$	19	-0.0500	49	0.0300	0.0545	55	0.0017	0.1251	79	$i_{TSS,XPP}$	64	0.0073	28	0.0522	0.1076	35	0.00261	0.1444
40	$K_{NH,A}$	21	-0.0446	50	0.0295	0.0539	43	0.0023	0.1374								Σ	0.9147	11.4962

Tabella 21B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $MLSS_{,3}$

		$MLSS_{,3}$																	
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.27)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.27)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	1	-0.2826	49	0.0105	0.0255	3	0.1519	0.7396	41	$K_{ALK,A}$	14	0.0561	55	0.0074	0.0157	62	0.0005	0.1127
2	$\eta_{NO3,HYD}$	17	0.0535	34	0.0264	0.0551	22	0.0013	0.0914	42	$K_{P,A}$	63	0.0131	56	0.0071	0.0167	50	0.0007	0.1372
3	η_{FE}	55	0.0191	26	0.0407	0.0930	51	0.0007	0.0693	43	$K_{H,BAP}$	11	0.0665	57	0.0056	0.0137	59	0.0006	0.1085
4	K_O	61	-0.0147	27	0.0406	0.1223	16	0.0017	0.0879	44	$K_{H,UAP}$	38	0.0350	53	0.0087	0.0151	66	0.0005	0.1191
5	K_{NO3}	5	0.0962	10	0.1150	0.3612	26	0.0012	0.0870	45	$K_{LaT,3}$	54	0.0198	23	0.0434	0.0814	68	0.0005	0.1189
6	K_X	12	0.0603	51	0.0099	0.0228	71	0.0004	0.0794	46	$K_{LaT,4}$	50	0.0255	73	0.0019	0.0023	46	0.0008	0.1068
7	$K_{O,HYD}$	30	-0.0417	58	0.0054	0.0107	72	0.0004	0.0790	47	Y_H	68	0.0109	2	0.1903	0.4312	5	0.0123	0.2152
8	$K_{NO3,HYD}$	36	-0.0353	31	0.0318	0.0733	73	0.0004	0.0779	48	f_{XI}	3	-0.1162	35	0.0213	0.0544	4	0.0127	0.0806
9	μ_H	2	-0.2201	36	0.0205	0.0466	2	0.1647	0.6384	49	Y_{PAO}	74	-0.0062	32	0.0280	0.0791	41	0.0009	0.0683
10	q_{FE}	20	0.0503	8	0.1243	0.2764	52	0.0007	0.0577	50	Y_{PO4}	44	0.0312	41	0.0164	0.0325	63	0.0005	0.0632
11	$\eta_{NO3,H}$	19	-0.0505	50	0.0105	0.0317	19	0.0016	0.0760	51	Y_{PHA}	16	0.0535	63	0.0040	0.0066	69	0.0005	0.0603
12	b_H	60	-0.0148	5	0.1383	0.4137	1	0.1733	0.6877	52	Y_A	32	0.0413	20	0.0522	0.1240	49	0.0007	0.0626
13	K_F	69	-0.0095	29	0.0324	0.0853	79	0.0001	0.0456	53	f_{BAP}	34	0.0380	71	0.0024	0.0038	70	0.0004	0.0605
14	K_{FE}	53	0.0200	16	0.0789	0.2203	77	0.0002	0.0579	54	f_{UAP}	23	-0.0457	59	0.0054	0.0129	67	0.0005	0.0617
15	K_A	43	0.0319	25	0.0407	0.1192	55	0.0006	0.0894	55	F_{SF}	31	-0.0414	64	0.0037	0.0098	65	0.0005	0.0612
16	$K_{NH,H}$	41	0.0337	68	0.0028	0.0054	11	0.0025	0.1488	56	F_{SA}	21	-0.0500	33	0.0273	0.0683	15	0.0018	0.0704
17	K_P	4	0.0979	4	0.1392	0.4361	75	0.0003	0.0662	57	F_{SI}	57	-0.0180	3	0.1467	0.2908	7	0.0045	0.1957
18	$K_{ALK,H}$	70	0.0080	69	0.0026	0.0042	64	0.0005	0.0687	58	F_{XI}	7	-0.0823	21	0.0520	0.1069	14	0.0020	0.0993
19	q_{PHA}	76	-0.0042	14	0.0933	0.2392	27	0.0012	0.0708	59	F_{XH}	6	-0.0949	24	0.0410	0.1214	6	0.0064	0.2024
20	q_{PP}	9	0.0715	7	0.1300	0.2607	9	0.0030	0.0790	60	β	25	-0.0444	12	0.0951	0.2658	37	0.0009	0.0818
21	μ_{PAO}	67	0.0116	37	0.0199	0.0492	60	0.0005	0.0698	61	α	72	-0.0073	66	0.0034	0.0065	38	0.0009	0.0786
22	$\eta_{NO3,PAO}$	56	0.0188	17	0.0691	0.2165	78	0.0002	0.0693	62	γ	66	0.0120	19	0.0589	0.1616	39	0.0009	0.0802
23	b_{PAO}	59	-0.0168	79	0.0005	0.0008	17	0.0016	0.0697	63	f	35	0.0372	38	0.0171	0.0343	44	0.0008	0.0863
24	b_{PP}	22	0.0479	65	0.0035	0.0108	24	0.0012	0.0959	64	λ	78	0.0014	46	0.0132	0.0198	25	0.0012	0.0788
25	b_{PHA}	13	0.0583	43	0.0141	0.0429	74	0.0003	0.0661	65	C_E	48	0.0282	42	0.0163	0.0431	20	0.0016	0.0978
26	K_{PS}	62	-0.0138	77	0.0010	0.0018	56	0.0006	0.0665	66	$i_{N,SI}$	58	-0.0173	70	0.0025	0.0039	31	0.0011	0.0826
27	K_{PP}	52	-0.0237	9	0.1189	0.3720	34	0.0010	0.0894	67	$i_{N,SF}$	27	-0.0436	60	0.0053	0.0110	53	0.0007	0.0748
28	K_{MAX}	64	0.0129	72	0.0022	0.0066	76	0.0003	0.0746	68	$i_{N,XI}$	65	0.0121	47	0.0119	0.0242	42	0.0008	0.0823
29	K_{IPP}	29	0.0421	39	0.0167	0.0517	35	0.0010	0.0826	69	$i_{N,XS}$	73	-0.0063	11	0.1093	0.3054	61	0.0005	0.0741
30	K_{PHA}	24	0.0457	1	0.2319	0.6957	21	0.0015	0.1167	70	$i_{N,BM}$	51	-0.0253	6	0.1343	0.4218	36	0.0009	0.0774
31	$K_{O,PAO}$	28	-0.0424	62	0.0044	0.0088	10	0.0029	0.1444	71	$i_{P,SF}$	47	-0.0290	74	0.0012	0.0027	33	0.0010	0.0843
32	$K_{NO3,PAO}$	42	-0.0329	18	0.0628	0.1822	18	0.0016	0.0942	72	$i_{P,XI}$	37	-0.0351	61	0.0044	0.0093	57	0.0006	0.0813
33	$K_{A,PAO}$	8	-0.0767	48	0.0118	0.0326	23	0.0013	0.1084	73	$i_{P,XS}$	75	-0.0054	22	0.0440	0.0994	40	0.0009	0.0820
34	$K_{NH,PAO}$	77	-0.0030	75	0.0011	0.0023	29	0.0011	0.0877	74	$i_{P,BM}$	39	-0.0346	40	0.0166	0.0370	43	0.0008	0.0833
35	$K_{P,PAO}$	40	-0.0343	15	0.0827	0.2422	13	0.0020	0.1138	75	$i_{TSS,XI}$	79	-0.0008	76	0.0010	0.0023	54	0.0007	0.0840
36	$K_{ALK,PAO}$	45	-0.0306	45	0.0136	0.0274	30	0.0011	0.0981	76	$i_{TSS,XS}$	15	0.0543	78	0.0008	0.0022	32	0.0010	0.0908
37	μ_{AUT}	10	0.0711	13	0.0941	0.2771	8	0.0030	0.1085	77	$i_{TSS,BM}$	33	0.0383	30	0.0320	0.0656	12	0.0022	0.0853
38	b_{AUT}	71	0.0076	67	0.0032	0.0057	47	0.0008	0.0941	78	$i_{TSS,XPHA}$	46	-0.0293	54	0.0079	0.0133	45	0.0008	0.0854
39	$K_{O,A}$	18	-0.0514	52	0.0091	0.0189	58	0.0006	0.1078	79	$i_{TSS,XPP}$	26	-0.0437	44	0.0138	0.0245	28	0.0011	0.0914
40	$K_{NH,A}$	49	-0.0256	28	0.0339	0.0673	48	0.0008	0.1190								Σ	0.5965	8.9412

Tabella 22B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{NH4,5}$

$S_{NH4,5}$																			
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.39)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.39)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	22	-0.0366	19	0.0764	0.1605	31	0.00019	0.0072	41	$K_{ALK,A}$	9	0.0624	18	0.0792	0.2404	26	0.00048	0.0293
2	$\eta_{NO3,HYD}$	51	-0.0177	5	0.1410	0.4372	78	0.00001	0.0031	42	$K_{P,A}$	40	-0.0226	53	0.0078	0.0203	24	0.00060	0.0319
3	η_{FE}	33	-0.0280	34	0.0210	0.0488	76	0.00001	0.0031	43	$K_{H,BAP}$	36	-0.0265	38	0.0190	0.0516	41	0.00010	0.0251
4	K_O	38	-0.0245	24	0.0372	0.0819	72	0.00002	0.0040	44	$K_{H,UAP}$	66	0.0091	28	0.0248	0.0568	44	0.00010	0.0250
5	K_{NO3}	60	0.0128	20	0.0737	0.2051	70	0.00002	0.0035	45	$K_{LaT,3}$	39	0.0239	12	0.1046	0.2824	40	0.00010	0.0248
6	K_X	26	-0.0324	17	0.0798	0.2297	47	0.00005	0.0034	46	$K_{LaT,4}$	67	0.0085	61	0.0037	0.0080	38	0.00010	0.0248
7	$K_{O,HYD}$	59	-0.0143	25	0.0316	0.0644	53	0.00003	0.0033	47	Y_H	21	-0.0410	8	0.1205	0.3701	28	0.00034	0.0279
8	$K_{NO3,HYD}$	71	-0.0054	15	0.0937	0.2765	55	0.00003	0.0033	48	f_{XI}	70	0.0060	41	0.0169	0.0521	45	0.00010	0.0196
9	μ_H	46	0.0208	14	0.1015	0.3035	22	0.00080	0.0171	49	Y_{PAO}	48	0.0182	72	0.0009	0.0016	25	0.00053	0.0151
10	q_{FE}	17	-0.0477	6	0.1352	0.3310	73	0.00001	0.0010	50	Y_{PO4}	31	-0.0298	27	0.0266	0.0776	30	0.00023	0.0185
11	$\eta_{NO3,H}$	18	-0.0445	45	0.0127	0.0342	74	0.00001	0.0009	51	Y_{PHA}	79	0.0001	36	0.0204	0.0610	75	0.00001	0.0067
12	b_H	73	-0.0045	23	0.0579	0.1426	4	0.00434	0.0667	52	Y_A	41	-0.0221	7	0.1209	0.3269	46	0.00007	0.0069
13	K_F	50	0.0178	54	0.0067	0.0114	43	0.00010	0.0046	53	f_{BAP}	65	0.0094	70	0.0012	0.0025	79	0.00001	0.0068
14	K_{FE}	12	-0.0556	1	0.2297	0.6640	27	0.00039	0.0107	54	f_{UAP}	72	-0.0046	75	0.0008	0.0010	77	0.00001	0.0067
15	K_A	52	-0.0177	22	0.0615	0.1845	6	0.00257	0.2239	55	F_{SF}	25	-0.0332	63	0.0024	0.0071	49	0.00004	0.0075
16	$K_{NH,H}$	16	0.0492	56	0.0056	0.0114	19	0.00102	0.1555	56	F_{SA}	76	0.0023	9	0.1139	0.3595	56	0.00003	0.0099
17	K_P	28	0.0312	51	0.0103	0.0232	37	0.00011	0.0069	57	F_{SI}	4	-0.0762	66	0.0016	0.0033	54	0.00003	0.0085
18	$K_{ALK,H}$	53	0.0174	59	0.0041	0.0104	36	0.00011	0.0070	58	F_{XI}	29	-0.0311	78	0.0004	0.0006	7	0.00253	0.1280
19	q_{PHA}	24	0.0335	37	0.0197	0.0533	33	0.00017	0.0073	59	F_{XH}	32	0.0283	44	0.0144	0.0447	42	0.00010	0.0087
20	q_{PP}	47	0.0193	2	0.1662	0.4939	15	0.00122	0.0163	60	β	64	0.0094	16	0.0909	0.2826	59	0.00002	0.0058
21	μ_{PAO}	6	-0.0667	65	0.0020	0.0048	2	0.00883	0.1057	61	α	13	-0.0527	71	0.0009	0.0022	60	0.00002	0.0058
22	$\eta_{NO3,PAO}$	11	0.0589	32	0.0214	0.0656	34	0.00017	0.0105	62	γ	27	0.0316	4	0.1475	0.4634	67	0.00002	0.0059
23	b_{PAO}	5	0.0724	76	0.0007	0.0010	5	0.00262	0.0455	63	f	58	-0.0156	50	0.0105	0.0322	57	0.00003	0.0061
24	b_{PP}	37	-0.0248	64	0.0024	0.0046	11	0.00154	0.1545	64	λ	49	-0.0179	30	0.0222	0.0645	69	0.00002	0.0053
25	b_{PHA}	62	0.0107	62	0.0030	0.0062	29	0.00029	0.0193	65	C_E	56	-0.0166	49	0.0110	0.0302	68	0.00002	0.0052
26	K_{PS}	7	-0.0628	77	0.0005	0.0012	3	0.00561	0.0691	66	$i_{N,SI}$	30	0.0304	52	0.0097	0.0296	71	0.00002	0.0053
27	K_{PP}	74	-0.0045	43	0.0156	0.0404	20	0.00094	0.1074	67	$i_{N,SF}$	69	-0.0064	29	0.0235	0.0642	52	0.00004	0.0052
28	K_{MAX}	78	-0.0008	74	0.0009	0.0025	32	0.00019	0.0249	68	$i_{N,XI}$	15	0.0519	67	0.0013	0.0033	58	0.00003	0.0057
29	K_{IPP}	68	0.0076	58	0.0048	0.0144	13	0.00143	0.0988	69	$i_{N,XS}$	63	-0.0107	10	0.1135	0.3546	35	0.00016	0.0069
30	K_{PHA}	20	-0.0443	13	0.1028	0.3006	18	0.00112	0.0655	70	$i_{N,BM}$	45	-0.0209	3	0.1599	0.4892	61	0.00002	0.0061
31	$K_{O,PAO}$	43	0.0212	55	0.0063	0.0196	17	0.00121	0.1462	71	$i_{P,SF}$	61	-0.0114	68	0.0012	0.0030	50	0.00004	0.0067
32	$K_{NO3,PAO}$	75	0.0035	79	0.0003	0.0007	14	0.00127	0.1000	72	$i_{P,XI}$	54	0.0174	47	0.0116	0.0283	39	0.00010	0.0082
33	$K_{A,PAO}$	23	0.0345	73	0.0009	0.0028	16	0.00122	0.0910	73	$i_{P,XS}$	34	-0.0274	57	0.0049	0.0096	48	0.00005	0.0059
34	$K_{NH,PAO}$	57	0.0162	69	0.0012	0.0033	10	0.00170	0.1085	74	$i_{P,BM}$	8	-0.0626	42	0.0165	0.0417	51	0.00004	0.0062
35	$K_{P,PAO}$	77	0.0012	46	0.0122	0.0256	21	0.00083	0.1224	75	$i_{TSS,XI}$	14	-0.0520	48	0.0111	0.0341	65	0.00002	0.0064
36	$K_{ALK,PAO}$	44	0.0211	40	0.0170	0.0481	12	0.00147	0.0883	76	$i_{TSS,XS}$	10	-0.0611	60	0.0037	0.0116	63	0.00002	0.0064
37	μ_{AUT}	1	-0.5607	11	0.1092	0.3336	1	0.59120	0.9070	77	$i_{TSS,BM}$	19	-0.0444	21	0.0663	0.1879	62	0.00002	0.0064
38	b_{AUT}	42	0.0217	33	0.0211	0.0606	23	0.00060	0.0248	78	$i_{TSS,XPHA}$	35	-0.0268	39	0.0177	0.0550	66	0.00002	0.0064
39	$K_{O,A}$	2	0.0869	35	0.0208	0.0567	9	0.00223	0.0326	79	$i_{TSS,XPP}$	55	-0.0167	26	0.0302	0.0910	64	0.00002	0.0064
40	$K_{NH,A}$	3	0.0842	31	0.0218	0.0424	8	0.00252	0.0310								Σ	0.99	3.46

Tabella 23B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{NO3,5}$

		$S_{NO3,5}$																
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.49)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.49)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	60	-0.0125	14	0.0926	0.2337	9	0.0105	0.1633	41	$K_{ALK,A}$	12	-0.0677	24	0.0599	0.1340	79	0.00067	0.1083
2	$\eta_{NO3,HYD}$	30	-0.0344	2	0.1746	0.4568	14	0.0069	0.1620	42	$K_{P,A}$	51	0.0184	31	0.0473	0.1084	55	0.00172	0.1701
3	η_{FE}	58	-0.0140	23	0.0603	0.1530	25	0.0032	0.0952	43	$K_{H,BAP}$	67	0.0074	65	0.0177	0.0364	52	0.00195	0.1112
4	K_O	5	-0.1945	36	0.0439	0.0893	4	0.0772	0.2918	44	$K_{H,UAP}$	56	-0.0157	29	0.0516	0.0968	44	0.00227	0.1480
5	K_{NO3}	20	0.0466	1	0.1771	0.5140	11	0.0083	0.3114	45	$K_{LaT,3}$	46	-0.0230	4	0.1543	0.2536	30	0.00287	0.1383
6	K_X	43	0.0271	32	0.0459	0.1149	78	0.0007	0.1494	46	$K_{LaT,4}$	53	-0.0168	46	0.0317	0.0470	31	0.00271	0.1446
7	$K_{O,HYD}$	55	-0.0160	38	0.0392	0.0778	60	0.0016	0.1505	47	Y_H	2	0.2780	8	0.1296	0.2533	5	0.06302	0.1529
8	$K_{NO3,HYD}$	18	0.0476	16	0.0840	0.1698	66	0.0013	0.1969	48	f_{XI}	10	0.0763	37	0.0419	0.0734	10	0.00837	0.0634
9	μ_H	4	-0.2469	12	0.0994	0.2222	1	0.2018	0.4841	49	Y_{PAO}	29	0.0347	7	0.1340	0.3340	71	0.00094	0.1112
10	q_{FE}	41	0.0280	13	0.0986	0.2169	51	0.0020	0.0732	50	Y_{PO4}	47	0.0229	18	0.0748	0.1883	56	0.00165	0.1278
11	$\eta_{NO3,H}$	9	-0.0829	54	0.0260	0.0576	7	0.0176	0.1022	51	Y_{PHA}	71	0.0045	39	0.0388	0.0758	64	0.00137	0.1019
12	b_H	3	0.2535	45	0.0320	0.0589	3	0.1053	0.3440	52	Y_A	76	0.0028	9	0.1069	0.2030	43	0.00230	0.1241
13	K_F	19	-0.0473	71	0.0114	0.0223	45	0.0022	0.1256	53	f_{BAP}	28	-0.0349	75	0.0056	0.0147	46	0.00216	0.1003
14	K_{FE}	34	0.0327	10	0.1059	0.2221	61	0.0015	0.1066	54	f_{UAP}	64	0.0086	52	0.0266	0.0584	65	0.00129	0.0976
15	K_A	48	0.0227	20	0.0698	0.2029	23	0.0034	0.1361	55	F_{SF}	24	-0.0411	68	0.0150	0.0364	12	0.00778	0.0843
16	$K_{NH,H}$	39	-0.0291	48	0.0313	0.0764	18	0.0050	0.1812	56	F_{SA}	8	-0.1002	28	0.0518	0.0855	8	0.01221	0.0861
17	K_P	59	-0.0129	19	0.0730	0.1238	67	0.0012	0.1010	57	F_{SI}	14	0.0645	6	0.1493	0.2999	59	0.00162	0.1098
18	$K_{ALK,H}$	42	-0.0272	74	0.0094	0.0205	32	0.0027	0.1214	58	F_{XI}	63	0.0086	42	0.0360	0.1009	50	0.00202	0.0890
19	q_{PHA}	54	-0.0160	30	0.0494	0.0715	48	0.0021	0.1028	59	F_{XH}	26	0.0353	69	0.0121	0.0272	19	0.00432	0.1004
20	q_{PP}	36	-0.0321	15	0.0840	0.1732	57	0.0016	0.1219	60	β	79	0.0008	49	0.0308	0.0559	73	0.00089	0.0818
21	μ_{PAO}	22	0.0431	70	0.0114	0.0277	15	0.0057	0.1695	61	α	37	0.0314	59	0.0213	0.0363	70	0.00107	0.0828
22	$\eta_{NO3,PAO}$	17	-0.0513	56	0.0252	0.0600	39	0.0024	0.1573	62	γ	65	0.0081	5	0.1542	0.4832	72	0.00091	0.0823
23	b_{PAO}	32	-0.0329	67	0.0166	0.0449	20	0.0043	0.1238	63	f	11	0.0762	57	0.0227	0.0412	76	0.00071	0.0866
24	b_{PP}	44	0.0245	43	0.0353	0.0630	22	0.0040	0.1971	64	λ	49	0.0203	40	0.0383	0.0628	77	0.00070	0.0703
25	b_{PHA}	45	0.0242	17	0.0787	0.2241	41	0.0023	0.1636	65	C_E	75	-0.0037	25	0.0595	0.1171	74	0.00087	0.0824
26	K_{PS}	15	0.0634	66	0.0173	0.0477	17	0.0050	0.1527	66	$i_{N,SI}$	61	0.0098	41	0.0380	0.0714	75	0.00082	0.0914
27	K_{PP}	70	0.0054	33	0.0451	0.1329	29	0.0030	0.1516	67	$i_{N,SF}$	13	0.0664	34	0.0442	0.0778	13	0.00742	0.0580
28	K_{MAX}	78	0.0011	79	0.0027	0.0061	36	0.0026	0.1293	68	$i_{N,XI}$	7	-0.1192	64	0.0188	0.0374	26	0.00316	0.1020
29	K_{IPP}	68	0.0074	61	0.0197	0.0456	54	0.0017	0.1867	69	$i_{N,XS}$	6	0.1719	26	0.0581	0.1308	6	0.04137	0.1903
30	K_{PHA}	25	0.0353	21	0.0678	0.1736	28	0.0030	0.1868	70	$i_{N,BM}$	27	0.0349	22	0.0614	0.1724	16	0.00519	0.1528
31	$K_{O,PAO}$	33	-0.0327	53	0.0262	0.0565	27	0.0031	0.1722	71	$i_{P,SF}$	74	0.0039	76	0.0055	0.0148	63	0.00147	0.1287
32	$K_{NO3,PAO}$	73	0.0040	60	0.0202	0.0461	38	0.0026	0.1948	72	$i_{P,XI}$	50	-0.0201	58	0.0225	0.0501	62	0.00151	0.1370
33	$K_{A,PAO}$	72	0.0042	77	0.0043	0.0102	68	0.0011	0.1786	73	$i_{P,XS}$	35	0.0322	63	0.0192	0.0311	37	0.00256	0.1375
34	$K_{NH,PAO}$	40	-0.0286	35	0.0440	0.1033	21	0.0041	0.1979	74	$i_{P,BM}$	16	0.0575	62	0.0197	0.0364	35	0.00258	0.1428
35	$K_{P,PAO}$	62	-0.0094	50	0.0304	0.0856	42	0.0023	0.1626	75	$i_{TSS,XI}$	52	0.0171	73	0.0112	0.0209	49	0.00205	0.1558
36	$K_{ALK,PAO}$	77	-0.0019	44	0.0339	0.0766	40	0.0024	0.1565	76	$i_{TSS,XS}$	38	0.0312	78	0.0037	0.0071	24	0.00327	0.1664
37	μ_{AUT}	1	0.3549	3	0.1669	0.3892	2	0.1768	0.4038	77	$i_{TSS,BM}$	66	0.0078	11	0.1003	0.2182	53	0.00192	0.1382
38	b_{AUT}	69	0.0057	72	0.0113	0.0282	69	0.0011	0.1150	78	$i_{TSS,XPHA}$	31	0.0333	51	0.0283	0.0617	34	0.00259	0.1447
39	$K_{O,A}$	21	-0.0458	47	0.0314	0.0565	58	0.0016	0.1250	79	$i_{TSS,XPP}$	57	0.0144	27	0.0533	0.1099	33	0.00260	0.1447
40	$K_{NH,A}$	23	-0.0426	55	0.0259	0.0478	47	0.0021	0.1371								Σ	0.99	11.53

Tabella 24B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $CTN_{,5}$

$TN_{,5}$																			
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.47)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.47)	rank.	μ^*	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	62	-0.0047	47	0.0271	0.0595	18	0.0045	0.1551	41	$K_{ALK,A}$	78	-0.0007	21	0.0609	0.1221	51	0.00164	0.0902
2	$\eta_{NO3,HYD}$	14	-0.0618	46	0.0279	0.0640	12	0.0061	0.1661	42	$K_{P,A}$	74	-0.0017	31	0.0387	0.0891	34	0.00266	0.1462
3	η_{FE}	21	-0.0458	25	0.0473	0.1239	26	0.0037	0.0995	43	$K_{H,BAP}$	31	-0.0345	62	0.0186	0.0337	47	0.00179	0.0906
4	K_O	5	-0.1648	34	0.0357	0.0702	4	0.0525	0.2222	44	$K_{H,UAP}$	68	-0.0033	24	0.0473	0.0883	41	0.00217	0.1212
5	K_{NO3}	22	0.0451	13	0.0907	0.2613	13	0.0060	0.2174	45	$K_{LaT,3}$	56	0.0095	1	0.2387	0.4730	35	0.00261	0.1125
6	K_X	45	-0.0177	27	0.0454	0.1202	79	0.0005	0.1134	46	$K_{LaT,4}$	47	-0.0144	49	0.0262	0.0371	37	0.00254	0.1185
7	$K_{O,HYD}$	36	-0.0312	48	0.0268	0.0628	63	0.0012	0.1150	47	Y_H	3	0.2128	9	0.1091	0.2152	5	0.04844	0.1275
8	$K_{NO3,HYD}$	20	0.0510	14	0.0907	0.1988	71	0.0010	0.1510	48	f_{XI}	11	0.0730	30	0.0394	0.0735	11	0.00649	0.0597
9	μ_H	1	-0.3589	11	0.0951	0.1822	1	0.3584	0.7144	49	Y_{PAO}	18	0.0556	2	0.1844	0.5040	39	0.00232	0.1112
10	q_{FE}	34	-0.0323	16	0.0886	0.1514	46	0.0018	0.0601	50	Y_{PO4}	71	0.0021	19	0.0663	0.1590	50	0.00165	0.1279
11	$\eta_{NO3,H}$	7	-0.1174	51	0.0255	0.0543	8	0.0105	0.0743	51	Y_{PHA}	64	0.0040	26	0.0456	0.0957	67	0.00111	0.0907
12	b_H	2	0.2943	33	0.0376	0.1003	3	0.1167	0.3669	52	Y_A	26	-0.0398	18	0.0720	0.1622	40	0.00219	0.1108
13	K_F	35	-0.0314	71	0.0122	0.0197	49	0.0017	0.0825	53	f_{BAP}	33	-0.0332	77	0.0046	0.0109	48	0.00179	0.0915
14	K_{FE}	42	-0.0220	3	0.1750	0.4416	69	0.0011	0.0807	54	f_{UAP}	67	-0.0034	53	0.0246	0.0528	68	0.00109	0.0890
15	K_A	54	-0.0102	64	0.0166	0.0261	72	0.0010	0.1031	55	F_{SF}	19	-0.0541	69	0.0125	0.0316	14	0.00577	0.0822
16	$K_{NH,H}$	8	0.1076	36	0.0345	0.0710	7	0.0145	0.1817	56	F_{SA}	12	-0.0669	4	0.1584	0.3825	9	0.00895	0.0753
17	K_P	40	0.0233	22	0.0563	0.1032	54	0.0016	0.1198	57	F_{SI}	46	-0.0147	5	0.1548	0.2928	57	0.00150	0.1024
18	$K_{ALK,H}$	58	-0.0089	43	0.0299	0.0591	29	0.0033	0.1408	58	F_{XI}	75	0.0016	40	0.0325	0.0869	16	0.00479	0.1443
19	q_{PHA}	38	0.0288	20	0.0614	0.1024	32	0.0027	0.1213	59	F_{XH}	10	0.0808	50	0.0256	0.0573	22	0.00407	0.0806
20	q_{PP}	53	-0.0119	7	0.1442	0.3669	20	0.0042	0.1442	60	β	23	0.0435	8	0.1137	0.3026	77	0.00065	0.0656
21	μ_{PAO}	44	-0.0179	67	0.0128	0.0202	36	0.0025	0.1464	61	α	28	-0.0381	44	0.0284	0.0572	74	0.00078	0.0672
22	$\eta_{NO3,PAO}$	51	0.0124	29	0.0420	0.1014	59	0.0014	0.1596	62	γ	39	0.0287	76	0.0049	0.0136	76	0.00066	0.0667
23	b_{PAO}	25	0.0400	56	0.0221	0.0489	58	0.0014	0.1101	63	f	9	0.1000	66	0.0130	0.0251	61	0.00137	0.0714
24	b_{PP}	32	-0.0334	38	0.0335	0.0563	28	0.0034	0.1909	64	λ	66	0.0035	63	0.0171	0.0239	78	0.00057	0.0568
25	b_{PHA}	43	0.0184	17	0.0777	0.1977	44	0.0020	0.1777	65	C_E	72	-0.0019	28	0.0449	0.0947	75	0.00078	0.0644
26	K_{PS}	69	0.0031	65	0.0160	0.0391	17	0.0047	0.1427	66	$i_{N,SI}$	15	0.0599	45	0.0281	0.0530	60	0.00140	0.0731
27	K_{PP}	49	0.0133	23	0.0519	0.1464	24	0.0039	0.1458	67	$i_{N,SF}$	13	0.0631	41	0.0311	0.0627	10	0.00666	0.0491
28	K_{MAX}	61	-0.0050	78	0.0030	0.0065	38	0.0025	0.1330	68	$i_{N,XI}$	16	-0.0569	61	0.0192	0.0333	33	0.00268	0.0807
29	K_{IPP}	41	0.0228	58	0.0208	0.0428	25	0.0039	0.2121	69	$i_{N,XS}$	6	0.1233	15	0.0904	0.2363	6	0.02803	0.1299
30	K_{PHA}	57	0.0089	6	0.1535	0.3367	15	0.0051	0.1823	70	$i_{N,BM}$	55	0.0101	10	0.1059	0.3211	31	0.00287	0.0936
31	$K_{O,PAO}$	73	0.0017	52	0.0247	0.0480	21	0.0041	0.2752	71	$i_{P,SF}$	63	-0.0045	74	0.0060	0.0136	66	0.00114	0.0751
32	$K_{NO3,PAO}$	70	0.0021	59	0.0201	0.0412	42	0.0021	0.1975	72	$i_{P,XI}$	77	-0.0008	39	0.0329	0.0778	73	0.00090	0.0788
33	$K_{A,PAO}$	17	0.0557	79	0.0028	0.0077	70	0.0011	0.1915	73	$i_{P,XS}$	50	-0.0132	54	0.0244	0.0451	52	0.00161	0.0816
34	$K_{NH,PAO}$	79	0.0000	32	0.0377	0.0889	23	0.0040	0.2718	74	$i_{P,BM}$	59	0.0086	60	0.0200	0.0338	53	0.00160	0.0840
35	$K_{P,PAO}$	76	0.0013	55	0.0234	0.0529	65	0.0012	0.1495	75	$i_{TSS,XI}$	30	-0.0375	73	0.0106	0.0182	62	0.00125	0.0945
36	$K_{ALK,PAO}$	52	0.0122	35	0.0349	0.0731	43	0.0020	0.1608	76	$i_{TSS,XS}$	37	-0.0290	75	0.0056	0.0090	45	0.00189	0.1017
37	μ_{AUT}	4	-0.1914	12	0.0945	0.2249	2	0.1440	0.3426	77	$i_{TSS,BM}$	24	-0.0412	37	0.0344	0.0578	64	0.00117	0.0838
38	b_{AUT}	29	0.0376	70	0.0122	0.0333	30	0.0029	0.0991	78	$i_{TSS,XPHA}$	65	-0.0038	72	0.0113	0.0203	55	0.00156	0.0877
39	$K_{O,A}$	27	0.0390	42	0.0306	0.0586	27	0.0036	0.1106	79	$i_{TSS,XPP}$	60	-0.0078	57	0.0216	0.0552	56	0.00154	0.0877
40	$K_{NH,A}$	48	0.0140	68	0.0127	0.0286	19	0.0044	0.1197								Σ	0.9559	10.5142

Tabella 25B Coefficienti di sensitività e ranking (rank.) dei parametri relativi alla ASG per $S_{PO,5}$

		$S_{PO,5}$																	
		SRC		Morris			E-FAST					SRC		Morris			E-FAST		
No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.23)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}	No. par.	symbol	rank.	β_i (R^2=0.23)	rank.	$\mu*$	σ	rank.	S_i	S_{Ti}
1	K_H	61	0.0108	13	0.1146	0.2281	10	0.0140	0.1404	41	$K_{ALK,A}$	48	-0.0186	51	0.0341	0.0651	59	0.0009	0.0637
2	$\eta_{NO3,HYD}$	34	-0.0359	59	0.0292	0.0741	21	0.0042	0.1224	42	$K_{P,A}$	78	0.0011	73	0.0078	0.0164	45	0.0013	0.0771
3	η_{FE}	8	-0.0894	21	0.0886	0.1694	16	0.0066	0.0822	43	$K_{H,BAP}$	14	0.0627	46	0.0389	0.1031	56	0.0009	0.0588
4	K_O	44	-0.0235	61	0.0246	0.0398	24	0.0035	0.1478	44	$K_{H,UAP}$	53	-0.0149	62	0.0246	0.0580	43	0.0014	0.0697
5	K_{NO3}	9	-0.0884	3	0.2021	0.6146	28	0.0028	0.1047	45	$K_{LaT,3}$	15	-0.0565	22	0.0849	0.2099	50	0.0011	0.0659
6	K_X	55	-0.0145	55	0.0328	0.0772	65	0.0008	0.0603	46	$K_{LaT,4}$	39	-0.0294	74	0.0071	0.0103	67	0.0007	0.0662
7	$K_{O,HYD}$	24	-0.0439	64	0.0192	0.0389	60	0.0009	0.0765	47	Y_H	30	-0.0393	20	0.0906	0.2263	17	0.0065	0.0655
8	$K_{NO3,HYD}$	13	0.0636	34	0.0552	0.1245	68	0.0007	0.0911	48	f_{XI}	3	-0.1288	16	0.0983	0.2347	8	0.0170	0.0667
9	μ_H	2	0.1692	25	0.0767	0.1863	2	0.1064	0.2137	49	Y_{PAO}	45	-0.0226	23	0.0834	0.2245	14	0.0089	0.0739
10	q_{FE}	63	-0.0101	6	0.1865	0.4608	33	0.0019	0.0423	50	Y_{PO4}	73	0.0049	14	0.1029	0.2818	53	0.0010	0.0763
11	$\eta_{NO3,H}$	75	-0.0035	71	0.0130	0.0250	77	0.0004	0.0437	51	Y_{PHA}	77	0.0013	4	0.1982	0.5228	72	0.0006	0.0523
12	b_H	27	-0.0428	60	0.0252	0.0719	9	0.0145	0.1223	52	Y_A	74	0.0040	5	0.1915	0.5389	48	0.0012	0.0677
13	K_F	69	-0.0069	70	0.0143	0.0266	32	0.0020	0.0645	53	f_{BAP}	66	-0.0090	44	0.0415	0.0890	47	0.0012	0.0562
14	K_{FE}	18	-0.0505	8	0.1708	0.4195	46	0.0013	0.0586	54	f_{UAP}	43	0.0236	53	0.0335	0.0734	74	0.0006	0.0519
15	K_A	59	0.0118	56	0.0318	0.0803	44	0.0013	0.0587	55	F_{SF}	51	-0.0166	78	0.0042	0.0062	23	0.0039	0.0550
16	$K_{NH,H}$	19	-0.0493	75	0.0059	0.0089	13	0.0098	0.1056	56	F_{SA}	21	-0.0474	68	0.0157	0.0364	11	0.0128	0.0683
17	K_P	20	-0.0479	17	0.0966	0.2987	62	0.0008	0.0621	57	F_{SI}	11	-0.0728	9	0.1555	0.3706	66	0.0007	0.0666
18	$K_{ALK,H}$	62	0.0106	67	0.0167	0.0480	40	0.0015	0.0705	58	F_{XI}	36	-0.0334	39	0.0495	0.0885	25	0.0035	0.0918
19	q_{PHA}	46	-0.0197	37	0.0518	0.1034	7	0.0270	0.1176	59	F_{XH}	72	0.0052	57	0.0311	0.0509	15	0.0069	0.0830
20	q_{PP}	47	0.0192	2	0.2130	0.3682	3	0.0812	0.2352	60	β	29	-0.0401	33	0.0570	0.1206	71	0.0006	0.0480
21	μ_{PAO}	6	-0.1084	15	0.0994	0.2267	27	0.0031	0.0711	61	α	56	-0.0139	29	0.0709	0.1781	61	0.0008	0.0505
22	$\eta_{NO3,PAO}$	49	-0.0184	49	0.0347	0.0971	63	0.0008	0.0892	62	γ	79	-0.0007	63	0.0218	0.0589	69	0.0006	0.0470
23	b_{PAO}	7	0.1057	45	0.0389	0.1213	4	0.0330	0.1171	63	f	22	-0.0462	35	0.0551	0.0866	64	0.0008	0.0580
24	b_{PP}	76	0.0023	28	0.0716	0.1762	30	0.0021	0.0664	64	λ	41	-0.0266	18	0.0960	0.1319	73	0.0006	0.0474
25	b_{PHA}	71	-0.0053	76	0.0048	0.0110	54	0.0010	0.0649	65	C_E	35	-0.0339	43	0.0425	0.0777	75	0.0006	0.0495
26	K_{PS}	38	0.0294	36	0.0542	0.1306	55	0.0009	0.0527	66	$i_{N,SI}$	64	-0.0098	24	0.0773	0.1765	57	0.0009	0.0597
27	K_{PP}	31	-0.0389	19	0.0946	0.2221	52	0.0011	0.0427	67	$i_{N,SF}$	42	0.0240	77	0.0048	0.0086	70	0.0006	0.0415
28	K_{MAX}	12	-0.0727	54	0.0334	0.0751	18	0.0051	0.0570	68	$i_{N,XI}$	57	-0.0139	48	0.0352	0.0553	58	0.0009	0.0684
29	K_{IPP}	25	-0.0439	47	0.0354	0.0717	37	0.0016	0.0822	69	$i_{N,XS}$	60	0.0117	11	0.1405	0.3723	51	0.0011	0.0653
30	K_{PHA}	68	0.0071	10	0.1449	0.3429	76	0.0005	0.1413	70	$i_{N,BM}$	32	0.0377	7	0.1788	0.5232	31	0.0021	0.0698
31	$K_{O,PAO}$	70	0.0061	65	0.0186	0.0496	20	0.0045	0.1728	71	$i_{P,SF}$	26	0.0430	30	0.0684	0.1526	5	0.0320	0.0943
32	$K_{NO3,PAO}$	54	0.0145	52	0.0338	0.0836	38	0.0016	0.1063	72	$i_{P,XI}$	4	-0.1281	32	0.0598	0.1515	6	0.0275	0.0953
33	$K_{A,PAO}$	28	-0.0414	50	0.0343	0.0797	19	0.0045	0.0927	73	$i_{P,XS}$	1	0.2315	26	0.0762	0.1342	1	0.1480	0.2352
34	$K_{NH,PAO}$	40	-0.0290	72	0.0104	0.0238	39	0.0016	0.1203	74	$i_{P,BM}$	5	0.1198	38	0.0517	0.0915	12	0.0109	0.0936
35	$K_{P,PAO}$	67	0.0074	1	0.2288	0.6078	78	0.0004	0.0791	75	$i_{TSS,XI}$	16	0.0535	79	0.0011	0.0019	35	0.0017	0.0977
36	$K_{ALK,PAO}$	23	-0.0444	69	0.0153	0.0338	79	0.0003	0.0932	76	$i_{TSS,XS}$	37	-0.0312	66	0.0173	0.0503	29	0.0028	0.1135
37	μ_{AUT}	10	-0.0776	12	0.1204	0.3541	26	0.0032	0.1077	77	$i_{TSS,BM}$	17	-0.0534	42	0.0430	0.0828	41	0.0015	0.0864
38	b_{AUT}	58	-0.0134	27	0.0737	0.1661	42	0.0014	0.0634	78	$i_{TSS,XPHA}$	33	0.0364	41	0.0466	0.1088	34	0.0018	0.0890
39	$K_{O,A}$	52	0.0150	40	0.0480	0.0852	49	0.0011	0.0580	79	$i_{TSS,XPP}$	65	-0.0091	58	0.0310	0.0600	36	0.0016	0.0885
40	$K_{NH,A}$	50	0.0171	31	0.0605	0.1351	22	0.0039	0.0693								Σ	0.6618	6.6429