

CAPITOLO 6

LA RESPIROMETRIA DEL FANGO ATTIVO.

6.1 INTRODUZIONE

NELL'AMBITO dello studio dei fanghi attivi, la respirometria rappresenta la tecnica della misura e dell'interpretazione dei fenomeni di consumo dell'ossigeno disciolto nel mezzo extracellulare del sistema biologico, successivamente a introduzione di un substrato esogeno oppure durante l'attività respiratoria endogena, essendo tale consumo la più immediatamente individuabile espressione dell'attività dei microrganismi impiegati nella depurazione biologica.

Le misure respirometriche compiute sui fanghi attivi si basano fondamentalmente sulla rilevazione delle variazioni di concentrazione dell'ossigeno disciolto, all'interno di reattori biologici definiti respirometri e sul calcolo della velocità con cui il consumo è condotto nel tempo e sulla quantità di ossigeno sottratta.

La respirometria, strumento d'indagine dell'attività delle biomasse a fanghi attivi, diventa una tecnica per la quantificazione di un vasto insieme di parametri e costanti cinetiche e stechiometriche, su cui si basa la razionale modellazione del processo depurativo secondo le metodologie finora descritte. Infatti, le sole misure chimico-fisiche di più semplice realizzazione, quali la concentrazione di solidi sospesi totali e SVI, sono insufficienti per la caratterizzazione della funzionalità di un fango attivo, qualora non siano affiancate da valutazioni dirette dei diversi aspetti delle cinetiche di una biomassa.

L'indagine respirometrica si configura come una procedura rapida, rappresentativa perché coinvolge il consorzio microbico dell'impianto biologico, versatile poiché esistono diverse tipologie di tests in funzione delle necessità. È inoltre lo strumento di eccellenza per caratterizzare l'attitudine di un refluo in ingresso alla fase di trattamento biologico alla depurazione da parte del fango attivo con cui è posta in contatto.

L'aspetto che nella respirometria richiede la maggiore attenzione non è tanto la realizzazione pratica dei tests, di fatto facilmente effettuabili soprattutto grazie alla semplicità della strumentazione da impiegare, quanto l'interpretazione dei dati ottenibili, sulla base di un'approfondita comprensione dei modelli matematici descrittivi il processo biologico a fanghi attivi nella sua globalità.

Nei paragrafi a seguire si esporrà inizialmente la teoria fondamentale della respirometria, quindi si passerà alla trattazione applicativa delle metodologie sperimentali applicabili alla valutazione dei parametri cinetici e stechiometrici più importanti e delle informazioni che possono trovare immediata applicazione in successive fasi progettuali e gestionali. Per via respirometrica infatti può essere stimata, sebbene con difficoltà diverse a seconda della grandezza ricercata, un significativo numero di parametri cinetici e stechiometrici, rientranti nelle equazioni dei modelli relativi all'attività dei batteri eterotrofi e autotrofi presenti e operanti nel fango attivo.

Attraverso la respirometria è anche possibile effettuare agevolmente la quantificazione della biomassa attiva eterotrofa presente in un fango attivo nonché il frazionamento, molto importante ai fini modellistici, del carico totale di COD di un substrato complesso nei componenti solubile biodegradabile, solubile non biodegradabile, particolato biodegradabile e particolato non biodegradabile.

Le tecniche di seguito descritte sono ispirate prevalentemente alle pubblicazioni di Spanjers (1995, 1999), Orhon (1994), Ricco (1999), Roš (1993), Banes (2003).

6.2 PRINCIPI DELLA RESPIROMETRIA. BILANCIO DI MATERIA PER L'OSSIGENO DISCIOLTO

La respirometria è la misura della respirazione ovvero del consumo di ossigeno in un sistema biologico. Il consumo di ossigeno è la quantità complessiva di ossigeno utilizzato da una biomassa in un determinato intervallo di tempo. All'interno del fango attivo, il consumo è principalmente imputabile ai fenomeni della respirazione, con cui la biomassa ottiene l'energia necessaria al mantenimento delle funzioni vitali, e della degradazione del substrato, durante la quale l'ossigeno è consumato quale accettore di elettroni per ossidare materia organica, composti azotati e per sintetizzare nuove cellule. Il contributo dovuto alla respirazione è sempre riscontrabile anche in assenza di substrato di origine esogena e rappresenta l'apporto *endogeno* del consumo. Il termine dovuto all'ossidazione di substrato di origine esterna al sistema biologico rappresenta invece il contributo *esogeno* del consumo.

La velocità di consumo dell'ossigeno rappresenta la quantità di ossigeno utilizzata dal sistema biologico nell'unità di tempo ed è molto più elevata quando è dovuta anche all'ossidazione di substrati esogeni. La rimozione dei substrati rapidamente biodegradabili comporta una grande richiesta di ossigeno a breve termine mentre l'ossidazione di substrati lentamente biodegradabili comporta una velocità di consumo di ossigeno bassa, talvolta di poco superiore a quella della sola respirazione endogena. Pertanto, l'aggiunta al fango attivo di miscele di composti a diversi gradi di degradabilità comporta che, al diminuire della quantità di substrato rapidamente degradabile, la velocità di consumo dell'ossigeno progressivamente diminuisca fino a raggiungere, una volta esaurito tutto il substrato esogeno disponibile ed effettivamente degradabile, il valore endogeno.

Il respirometro è l'apparato strumentale per la rilevazione della velocità di respirazione e dell'andamento temporale della concentrazione di ossigeno disciolto all'interno del mezzo extracellulare del

fango attivo. Ogni respirometro è costituito almeno di un bio-reattore contenente il fango attivo, cui si aggiungono substrati e ossigeno molecolare e di un sistema per la misura della concentrazione di ossigeno disciolto. I respirometri possono differire notevolmente fra loro, variando da una semplice bottiglia chiusa per misurazioni manuali ad apparecchiature totalmente automatizzate e possono essere classificati primariamente a seconda che:

- (1) l'ossigeno sia misurato nella fase liquida (mezzo extracellulare del fango attivo) o in quella gassosa
- (2) una corrente di fango attivo fluisca o meno continuamente attraverso il reattore

oppure in relazione al fatto che il bio-reattore sia:

- (3) chiuso, ovvero che la fase liquida non sia in contatto con la fase gassosa
- (4) aperto, ovvero quando il trasferimento con la fase gassosa è rilevante.

Nella maggior parte dei respirometri, l'ossigeno disciolto è misurato direttamente nella fase liquida e non vi è flusso continuo, attraverso il reattore, né di fango attivo né di substrati esogeni (respirometri chiusi o aperti a configurazione "batch"). In questo caso, l'espressione della velocità di consumo dell'ossigeno disciolto è espressa con il seguente bilancio di materia per l'ossigeno all'interno della fase liquida:

$$\frac{d(V_L S_O)}{dt} = V_L \cdot K_{L,a} \cdot (S_O^* - S_O) - V_L r_O(t) \quad [6.1]$$

dove

V_L = volume della fase liquida contenuta nel reattore [L^3]

$K_{L,a}$ = coefficiente di trasferimento globale dell'ossigeno disciolto dalla fase gassosa alla fase liquida [T^{-1}]

S_O^* = concentrazione di saturazione dell'ossigeno disciolto, funzione della temperatura, delle caratteristiche chimiche del mezzo e della pressione della fase gassosa [$M L^{-3}$]

S_O = concentrazione dell'ossigeno disciolto al tempo t [$M L^{-3}$]

$r_O(t)$ = velocità di consumo dell'ossigeno disciolto nella fase liquida o
velocità di respirazione o oxygen uptake rate $[M L^{-3} T^{-1}]$

Nel termine di destra nell'equazione [6.1], il primo addendo rappresenta la quantità di ossigeno entrante nell'unità di tempo per trasferimento dalla fase gassosa a quella liquida mentre il secondo addendo è la velocità del consumo di ossigeno operato dalle biomasse del fango attivo. L'equazione [6.1] può essere semplificata in relazione alla struttura chiusa o aperta del respirometro.

In un respirometro *chiuso*, quando non si fornisce intenzionalmente ossigeno al fango attivo, non vi è alcuno scambio di gas tra la fase acquosa e la fase gassosa soprastante. Nella pratica, questa condizione viene realizzata caricando il bio-reattore respirometrico con fango attivo fino a completo riempimento, in modo da trascurare il volume gassoso e quindi lo scambio gas-liquido. L'assenza di scambio comporta la nullità di K_{La} e l'equazione [6.1] si semplifica nella:

$$\frac{dS_O}{dt} = -r_O(t) \quad [6.2]$$

L'equazione [6.2] è molto importante dal profilo pratico, in quanto sancisce che la velocità puntuale di consumo dell'ossigeno dovuta alla sola respirazione endogena o all'ossidazione di substrati, $r_O(t)$, può essere calcolata semplicemente come derivata temporale della curva di concentrazione dell'ossigeno disciolto nel tempo. Poiché i punti ossigeno disciolto-tempo in fase endogena non ossigenata si dispongono approssimativamente seguendo una retta, $r_O(t) \cong \text{const} = r_{O,\text{end}}$ pertanto $r_O(t)$ può essere assunto come il modulo del coefficiente angolare della retta di regressione dei punti di concentrazione, misurati dopo l'interruzione dell'aerazione, in funzione del tempo:

$$r_O(t) = \left| \frac{dS_O}{dt} \right| \quad [6.2a]$$

Nel respirometro *aperto*, la misura del tasso di respirazione avviene necessariamente in presenza di trasferimento di gas dalla fase aeriforme a quella liquida. Conseguentemente nei calcoli si deve considerare il termine che nell'equazione [6.1] descrive il trasferimento dell'ossigeno dall'aria al mezzo extracellulare del fango attivo. Nel caso di respirometro aperto batch senza entrata né uscita di corrente di materia liquida, durante l'aerazione vale interamente l'equazione [6.1], con la quale è determinabile il tasso di respirazione $r_O(t)$ solo qualora siano noti il termine differenziale (misurabile sperimentalmente) e quello relativo al trasferimento (misurabile attraverso una precedente calibrazione). Poiché sia S_O^* sia $K_{L,a}$ dipendono sensibilmente da fattori ambientali tra cui la temperatura, la pressione atmosferica e la concentrazione della biomassa nel fango attivo, la calibrazione per la misura del trasferimento va verificata regolarmente alle condizioni del test.

Per le considerazioni di cui si discute ora, si ricorre all'andamento della concentrazione di ossigeno disciolto nel tempo riportato in figura 6.1 e ricavabile da test su respirometro aperto (Roš, 1992). In questo test – di cui si riparlerà al paragrafo 6.6 –, tramite iniziale aerazione prolungata del fango attivo, si raggiunge la concentrazione di saturazione dell'ossigeno disciolto in condizione endogena, stazionaria nel tempo e pari a $S_{O,end} < S_O^*$. Durante questa situazione è $dS_O/dt = 0$, quindi vale il bilancio di materia seguente, il quale rappresenta di fatto una definizione del valore, costante almeno in prima approssimazione, della velocità di respirazione endogena:

$$r_{O,end}(t) = K_{L,a} \cdot (S_O^* - S_{O,end}) \quad [6.3]$$

dove

$S_{O,end}$ = solubilità dell'ossigeno disciolto alle condizioni operative [M L⁻³]

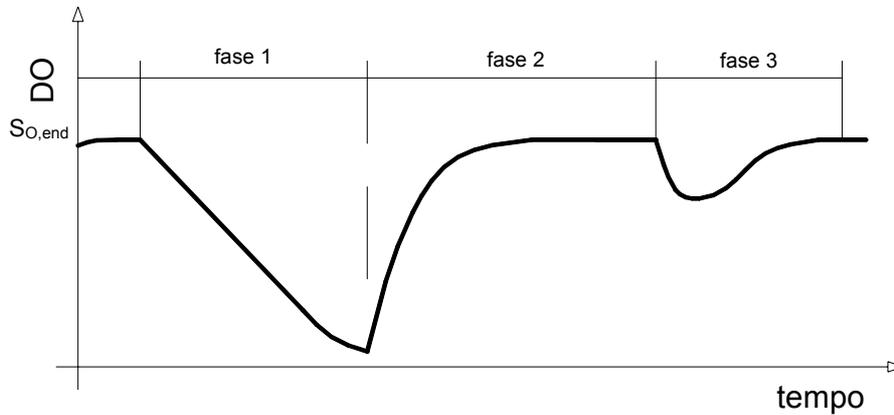


Figura 6.1. Andamento della concentrazione di ossigeno disciolto durante test per la valutazione di $r_{O,ex}$ e di $r_{O,end}$.

Quando l'aerazione viene interrotta, si inizia la diminuzione della concentrazione dell'ossigeno (fase 1) e, poiché il trasferimento gas-liquido diventa trascurabile (ma non nullo), la velocità di consumo dovuto alla sola attività endogena, $r_{O,end}(t)$, è:

$$\frac{dS_O}{dt} = -r_{O,end}(t) \quad [6.4]$$

vale a dire che essa è direttamente ricavabile da regressione lineare dei valori di concentrazione nel tempo, almeno su intervalli di concentrazione superiori approssimativamente a $1 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$.

Dopo aver raggiunto il valore di circa 1 mg l^{-1} di ossigeno disciolto, l'aerazione viene ripresa finché la concentrazione si riporta al valore stazionario di saturazione endogena precedentemente raggiunto $S_{O,end}$ (fase 2). La curva di risalita della concentrazione dell'ossigeno verso il tempo ha un andamento monotono a pendenza decrescente, in quanto la velocità di riaerazione si riduce progressivamente all'aumentare della concentrazione. Sostituendo [6.3] in [6.1] si ottiene:

$$\frac{dS_O}{dt} = K_L a \cdot (S_O^* - S_O) - K_L a \cdot (S_O^* - S_{O,end}) \quad [6.5]$$

$$\frac{dS_O}{dt} = K_L a \cdot (S_O - S_{O,end}) \quad [6.6]$$

Dalla [6.6] si ricava l'espressione che permette di determinare $K_L a$ come coefficiente angolare della retta di interpolazione dei valori $(S_{O,end} - S_O(t))$ in funzione del tempo t , dall'istante di inizio della riaerazione:

$$\ln|S_{O,end} - S_O(t)| = -K_L a \cdot t + \text{const} \quad [6.7]$$

Si può notare che per la determinazione del coefficiente di trasferimento globale $K_L a$ non è necessaria la conoscenza della concentrazione assoluta di saturazione dell'ossigeno S_O^* , di difficile stima, poiché è sufficiente valutare la concentrazione $S_{O,end}$.

Il calcolo della velocità di respirazione esogena al netto della respirazione endogena, $r_{O,ex}(t)$, viene compiuto aggiungendo substrato rapidamente degradabile al fango attivo aerato, dopo che si sia nuovamente raggiunta la condizione di stazionarietà dell'ossigeno disciolto (fase 3). Il tratto discendente rilevabile immediatamente dopo l'aggiunta rappresenta l'incremento della velocità di consumo di ossigeno compiuto per la degradazione del substrato. Se il substrato aggiunto non è in concentrazione limitante, la velocità di consumo tende a quella massima e il bilancio di massa [6.1] può essere riscritto considerando anche il consumo imposto dalla presenza di substrato:

$$\frac{dS_O}{dt} = K_L a \cdot (S_O^* - S_O) - (r_{O,end} + r_{O,ex}) \quad [6.8]$$

Sostituendo l'espressione quantificante la velocità di respirazione del fango [6.3] in [6.8] si ottiene:

$$\frac{dS_O}{dt} = K_L a \cdot (S_{O,end} - S_O) - r_{O,ex} \quad [6.9]$$

Come rappresentato in figura 6.1, qualche minuto dopo l'aggiunta di substrato si evidenzierà un punto di minimo relativo nella curva ossigeno disciolto-tempo ($dS_O/dt = 0$). Utilizzando quel valore minimo

di concentrazione dell'ossigeno, $S_{O,\min}$, è possibile calcolare la velocità di respirazione esogena $r_{O,\text{ex}}$, che è la massima raggiungibile:

$$r_{O,\text{ex}} = K_L a \cdot (S_{O,\text{end}} - S_{O,\min}) \quad [6.10]$$

In realtà il valore $S_{O,\min}$ tende a mantenersi per un certo tempo, pertanto la sua stima è generalmente abbastanza semplice e accurata. Qualora l'individuazione della concentrazione di minimo non fosse di chiara lettura, è possibile determinare $r_{O,\text{ex}}$ usando direttamente l'equazione differenziale [6.9], dopo aver calcolato in corrispondenza di un certo $S_O(t)$ il relativo $dS_O(t)/dt$.

All'esaurimento del substrato esogeno si osserva la graduale risalita della curva di concentrazione dell'ossigeno disciolto, fino al raggiungimento dello stesso valore stazionario $S_{O,\text{end}}$ precedente l'aggiunta di substrato.

6.3 APPARATO STRUMENTALE NEI TESTS RESPIROMETRICI

Per l'esecuzione di tutti i test di seguito descritti si fa riferimento all'utilizzo del respirometro chiuso schematizzato in figura 6.2.

Il respirometro chiuso rappresentato in figura è costituito dai seguenti componenti:

- (1) reattore della capacità di 1-2 litri, chiudibile ermeticamente tramite coperchio dotato di aperture per l'introduzione della sonda ossimetrica, dei reagenti e del tubo per la diffusione dell'ossigeno;
- (2) sonda ossimetrica galvanica o polarografica collegata a ossimetro dotato di sistema per la memorizzazione dei dati acquisiti;
- (3) sistema per la termostatazione (tipicamente a 20°C) tramite ricircolo di acqua nell'intercapedine del reattore respirometrico;

- (4) agitatore magnetico rotante a circa 400 rpm per la miscelazione in continuo del campione di fango attivo a mezzo di magnete rotante;
- (5) compressore per l'ossigenazione del campione attraverso microdiffusore poroso.

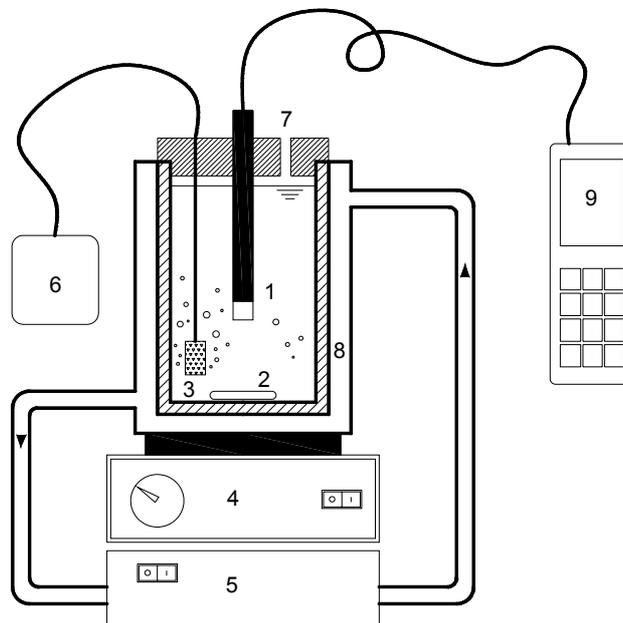


Figura 6.2. Rappresentazione schematica di un respirometro chiuso:
 1) sensore galvanico o polarografico dell'ossigeno disciolto; 2) ancorotta magnetica; 3) diffusore poroso dell'aria; 4) agitatore magnetico; 5) termostato; 6) aeratore; 7) chiusura ermetica con apertura per l'introduzione dei reagenti; 8) intercapedine di termostatazione; 9) ossimetro.

L'esecuzione dei test respirometrici richiede il prelievo di campioni di fango attivo direttamente nel comparto di ossidazione biologica dell'impianto del quale si vogliono studiare le cinetiche biologiche. Il fango attivo prelevato va mantenuto aerato fino all'arrivo in laboratorio e anche successivamente deve essere sottoposto ad aerazione di almeno 6-8 ore, al fine di dar luogo a pressoché completa degradazione del COD e dell'azoto ammoniacale degradabili eventualmente ancora presenti nel mezzo extracellulare.

Per la realizzazione di un test respirometrico con respirometro chiuso, si richiede il volume di fango attivo in grado di massimizzare il rapporto volume fase liquida/volume fase gassosa. Il rispetto di queste condizioni permette di trascurare, durante la fase di non aerazione, il trasferimento di ossigeno dal piccolo volume della fase gassosa al volume di liquido, rendendo superflua la misurazione del coefficiente di trasferimento K_{La} e legittimando il calcolo della velocità di respirazione OUR attraverso i soli dati di concentrazione dell'ossigeno disciolto, con la [6.2a].

La concentrazione del fango attivo introdotto nel respirometro deve essere compresa entro l'intervallo 1.500 – 2.500 mg TSS/l. Concentrazioni di molto superiori altererebbero la lettura dell'ossigeno disciolto da parte della sonda ossimetrica mentre una concentrazione inferiore a 1.000 mg TSS/l ridurrebbe talmente l'attività respiratoria da creare un lentissimo consumo endogeno di ossigeno. Qualora il fango attivo prelevato abbia un'elevata concentrazione di solidi sospesi, si procederà alla corretta diluizione con acqua di rubinetto, in modo da non permettere lo sviluppo di fenomeni di natura osmotica a carico dei batteri.

La valutazione delle cinetiche correlate all'attività degli eterotrofi richiede necessariamente l'inibizione dell'attività della restante parte della popolazione formante la biomassa attiva. L'inibizione viene conseguita aggiungendo il campione di fanghi attivi contenuto nel reattore con 10-12 mg/l di alliltiurea.

La sonda ossimetrica viene immersa verticalmente al centro del volume liquido contenuto nel bio-reattore e in ogni caso a una distanza dal fondo tale da ridurre le interferenze causate nel fluido dal movimento rotatorio dell'ancoretta magnetica.

6.4 DETERMINAZIONE SPERIMENTALE DI PARAMETRI DELLE CINETICHE ETERTROFE

6.4.1 IL RESPIROGRAMMA DEL FANGO ATTIVO

Il respirogramma di un campione di fango attivo è una sequenza continua di valori della velocità di respirazione, r_O , in funzione del tempo.

La valutazione del respirogramma richiede la creazione nel campione miscelato di fango attivo di una successione di fasi di aerazione e non aerazione, al fine di disporre di numerosi tratti di consumo di ossigeno dai quali ottenere, tramite regressione lineare, i valori del tasso di respirazione con l'equazione [6.2] (figura 6.3).

Per la determinazione delle coppie di valori r_O -tempo, si associa a ciascun valore di velocità di consumo il tempo medio del relativo tratto decrescente di ossigeno. La successione delle coppie dei valori r_O -tempo così determinate rappresenta il respirogramma (figura 6.4).

I valori r_O in un respirogramma sono strettamente dipendenti dalle condizioni del fango attivo testato e vanno dai valori molto bassi (circa $0,10 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ min}^{-1}$), registrabili per biomassa in fase endogena pura, a valori anche 8-10 volte maggiori durante la rimozione di substrati rapidamente biodegradabili.

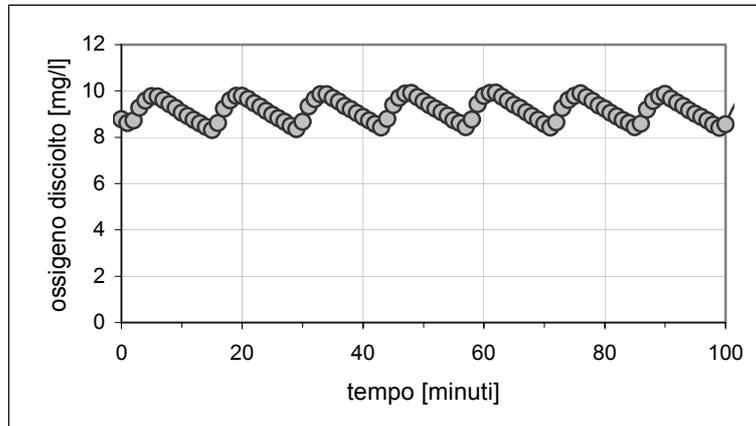


Figura 6.3. Successione sperimentale di valori di concentrazione dell'ossigeno disciolto per la determinazione del respirogramma su fango attivo in condizioni endogene.

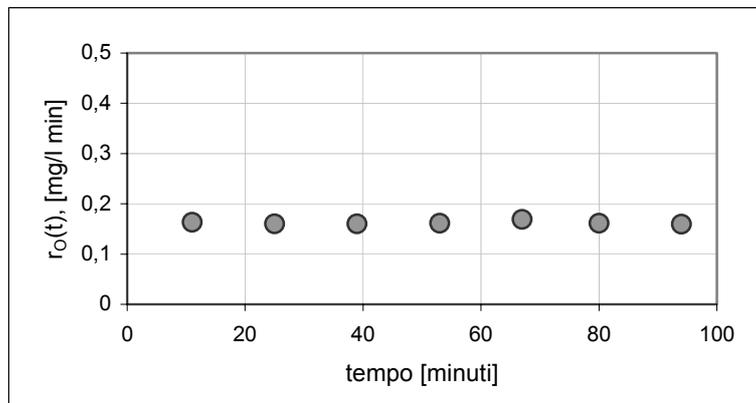


Figura 6.4. Respirogramma con i punti $r_O(t)$ valutati da regressione lineare dei tratti decrescenti del grafico di figura 6.3.

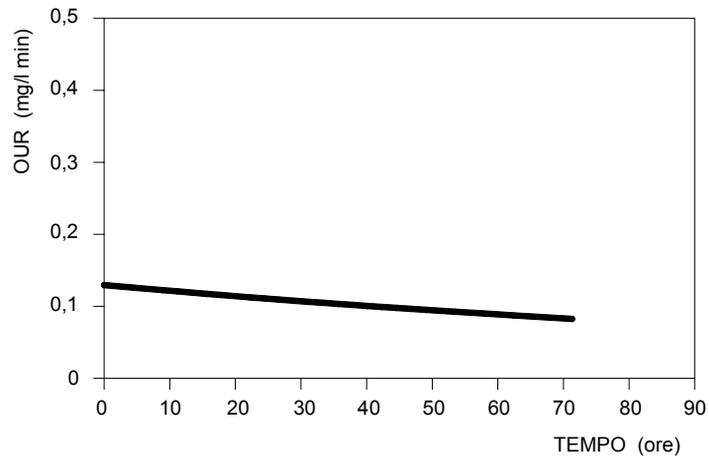


Figura 6.5. Andamento della curva di respirogramma relativa alla pura attività endogena.

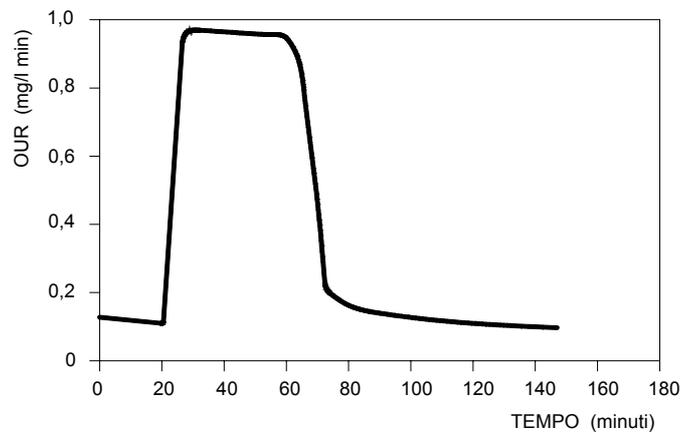


Figura 6.6. Andamento della curva di respirogramma relativa all'ossidazione di un substrato organico rapidamente degradabile.

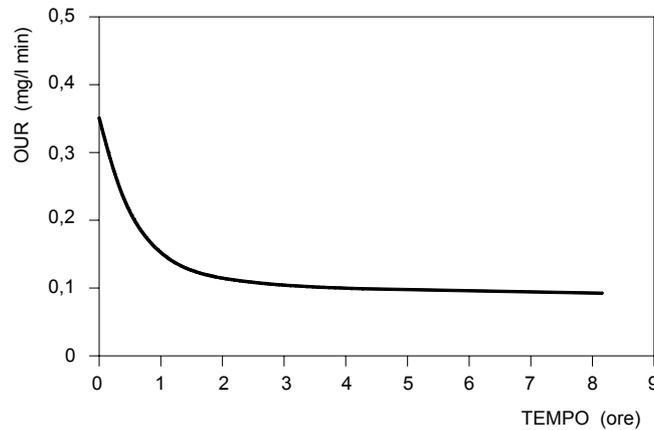


Figura 6.7. Andamento della curva di respirogramma relativa all'ossidazione di un substrato organico lentamente degradabile.

La durata dell'osservazione e della registrazione dei valori di concentrazione di ossigeno disciolto per la determinazione di un respirogramma varia da alcune ore, per lo studio della rimozione di substrati rapidamente biodegradabili, a più giorni per la rappresentazione del decadimento endogeno di una biomassa.

Nei grafici delle figure 6.5-6.7 si riportano tre andamenti tipici della curva di un respirogramma relativo, rispettivamente, a una biomassa in fase puramente endogena, alla rimozione di un substrato rapidamente biodegradabile e a quella di un refluo complesso.

6.4.2 QUANTIFICAZIONE DELLA FRAZIONE ATTIVA ETEROTROFA DELLA BIOMASSA

Per calcolare alcuni parametri cinetici e stechiometrici relativi all'ossidazione carboniosa impiegando le opportune equazioni, è necessario conoscere la quantità di biomassa attiva eterotrofa X_{H0} presente nel fango attivo del campione testato. È infatti noto che i solidi sospesi totali del fango attivo privo di substrati esterni comprendono, in prima approssimazione, non solo una frazione di biomassa attiva capace di ossidare il carbonio e una parte attiva nei confronti dell'azoto ammoniacale ma anche prodotti microbici inerti particolati X_P e, a titolo di esempio, organici inerti e una parte di sospensione finissima di tipo argilloso-limoso, inclusi in X_I , più particolati organici biodegradabili X_S :

$$X_{TOT} = X_I + X_P + X_S + X_H + X_A$$

La valutazione della quantità di biomassa attiva eterotrofa richiede la disponibilità del respirogramma del fango attivo in condizioni puramente endogene. Il fango attivo da sottoporre alla prova deve essere portato in fase endogena tramite pre-aerazione prolungata per molte ore e deve essere inibita l'azione degli autotrofi mediante addizione di 10,0-12,0 mg/l di alliltiourea. La durata minima del test deve essere di 12 ore e, poiché lo scopo del respirogramma è la corretta descrizione del processo di decadimento endogeno della biomassa, nei termini di $r_O(t)$, durate ancora maggiori sono certamente da preferire. Il respirogramma di cui disporre sarà del tipo illustrato in alto in figura 6.5.

In un reattore batch contenente campione di fango attivo ben pre-aerato e privo di substrato esterno, la velocità di consumo dell'ossigeno è descritta dall'equazione [2.19]:

$$\frac{dS_O}{dt} = -(1 - f_{EX}) \cdot b_H X_H \quad [2.19]$$

L'andamento della concentrazione biomassica nel tempo è ottenibile per integrazione dell'equazione differenziale [2.19], da $t_i = 0$ a $t_f = t$:

$$X_H(t) = X_{H0} e^{-b_H t} \quad [6.11]$$

nella quale X_{H0} è la concentrazione incognita di biomassa attiva eterotrofa, presente nel reattore respirometrico batch all'inizio del test. Il valore di $X_H(t)$ fornito dalla [6.11] è sostituito in [2.19]. Impiegando la definizione di $r_O(t)$ espressa da [6.4] e passando ai logaritmi si ottiene:

$$\frac{dS_O}{dt} = -(1 - f_{EX}) \cdot b_H X_{H0} e^{-b_H t} \quad [6.12]$$

$$\ln(r_{O,end}) = \ln[(1 - f_{EX}) \cdot b_H X_{H0}] - b_H t \quad [6.13]$$

L'equazione [6.12] esprime, nei termini di una funzione esponenziale decrescente, la relazione intercorrente tra la velocità di consumo dell'ossigeno e il tempo per una biomassa eterotrofa in condizioni endogene ed è pertanto l'equazione teorica del respirogramma endogeno.

Disponendo su grafico i valori sperimentali $r_O(t)$, valutati come descritto precedentemente, in funzione del tempo e operando una regressione lineare secondo l'equazione [6.13], si ottiene una retta la cui pendenza è proprio il coefficiente di decadimento endogeno degli eterotrofi, b_H . La conoscenza di quest'ultimo parametro permette successivamente di determinare X_{H0} . Infatti, per $t = 0$ l'equazione [6.13] diventa:

$$r_O(t_0) = (1 - f_{EX}) \cdot b_H X_{H0} \quad [6.14]$$

dove $r_O(t_0)$ è una grandezza facilmente valutabile dal respirogramma disposto su scala semi-logaritmica, quale intercetta della regressione lineare operata sulla base dell'equazione [6.13]. I valori di $r_O(t_0)$ e di b_H

così determinati permettono il calcolo della concentrazione di biomassa attiva inizialmente presente nel reattore X_{H0} , assumendo per f_{EX} il valore 0,2:

$$X_{H0} = \frac{r_O(t_0)}{b_H(1-f_{EX})} \quad [6.15]$$

L'equazione [6.15] fornisce una concentrazione X_{H0} espressa come [mg COD l⁻¹] poiché OUR è una variazione temporale di concentrazione di ossigeno. Per convertire l'unità di misura di X_{H0} da mg COD/l alla più diffusa unità mg VSS/l si utilizza l'equivalenza:

$$1 \text{ g VSS} \equiv (1,42 \div 1,48) \text{ g COD.}$$

La conoscenza della concentrazione di solidi sospesi totali presente nel fango attivo contenuto nel respirometro a inizio prova, X_{T0} , permette il successivo calcolo della percentuale di eterotrofi contenuta nella frazione solida sospesa di un fango attivo.

6.4.3 MISURA DI PARAMETRI CINETICI E STECIOMETRICI CON TEST RESPIROMETRICO A DEOSSIGENAZIONE

Il test a deossigenazione del sistema permette la rapida quantificazione dei parametri cinetici della rimozione eterotrofa b_H , k_d , $\mu_{max,H}$ e del più importante parametro stechiometrico della modellizzazione del fango attivo, Y_H . L'esecuzione di questo test varia leggermente a seconda che i parametri da stimare siano b_H e k_d (esecuzione in condizione puramente endogena), $\mu_{max,H}$ (test con aggiunta di una quantità non limitante di substrato organico rapidamente degradabile) oppure Y_H (test con aggiunta di una quantità limitante di substrato organico).

Per la stima di ciascuna delle costanti appena definite, il test ha inizio portando la concentrazione dell'ossigeno disciolto nel fango attivo contenuto nel reattore a livelli di saturazione endogena. Il fango

attivo deve essere sempre sottoposto a prolungata pre-erazione prima dell'inizio di ogni prova e addizionato con 10-12 mg/l di allitiourea. La frequenza di registrazione dei valori misurati di concentrazione dell'ossigeno disciolto deve essere di 30-60 secondi.

Dopo aver mantenuto per qualche minuto l'ossigeno disciolto al valore di saturazione, l'aerazione viene interrotta e la diminuzione va monitorata per 8-10 minuti. La continuazione del test è funzione dei parametri ricercati, come di seguito descritto:

(1) Per la quantificazione di b_H e k_d il test procede senza variazioni fino ad esaurimento dell'ossigeno disciolto nel bio-reattore batch. L'andamento tipico dell'ossigeno nel tempo è riportato nel grafico di figura 6.8.

(2) Per la misura del coefficiente stechiometrico di produzione Y_H si aggiunge in unica soluzione una concentrazione limitante $S \ll K_S$ di substrato rapidamente degradabile. Il carico fornito dal substrato deve essere nella pratica dell'ordine di 10,0 mg COD/l e comunque si deve rispettare, all'istante dell'aggiunta di substrato, la condizione $S_0/X_0 < 0,05$ dove S_0 è la concentrazione di COD/l di origine esterna presente nel campione respirometrico al momento dell'aggiunta e X_0 è la concentrazione della biomassa nel fango attivo (da esprimere pure come COD/l, moltiplicando il valore sperimentale di VSS/l per il consueto fattore di conversione $VSS \rightarrow COD$ pari a $1,42 \div 1,48$). L'osservanza di questa condizione permette di ipotizzare che durante l'esecuzione di brevi test respirometrici la concentrazione di biomassa si mantenga costante. L'andamento tipico dell'ossigeno disciolto nel tempo durante questo test è osservabile in figura 6.9.

(3) Per la misura della velocità massima di crescita $\mu_{H,max}$ si aggiunge in unica soluzione una quantità non limitante di substrato rapidamente degradabile $S \gg K_S$ (carico organico fornito superiore a 200 mg COD/l). L'andamento tipico dell'ossigeno disciolto nel tempo in questo test è descritto nel grafico di figura 6.10.

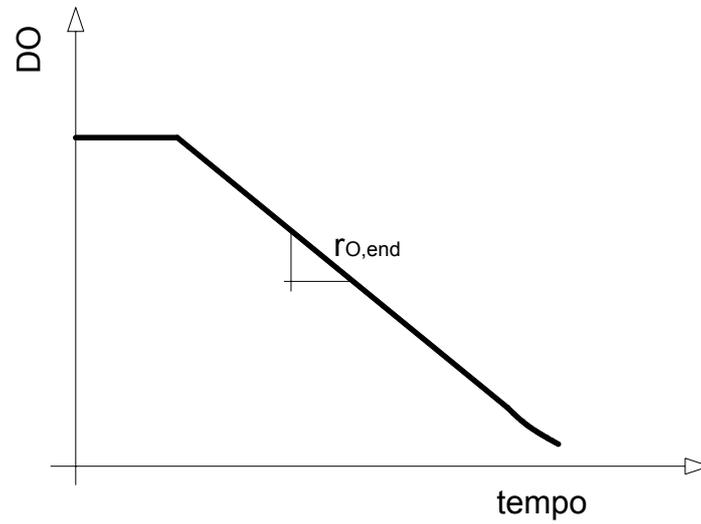


Figura 6.8. Test per la valutazione di b_H e k_d .

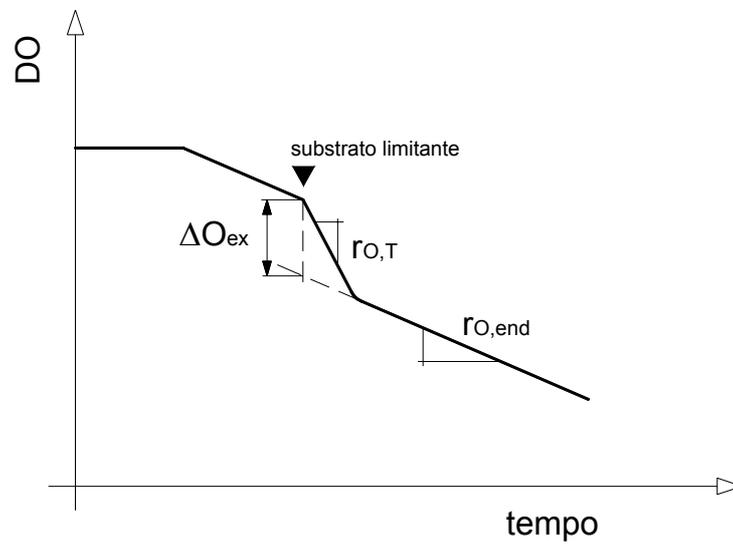


Figura 6.9. Test per la valutazione di Y_H .

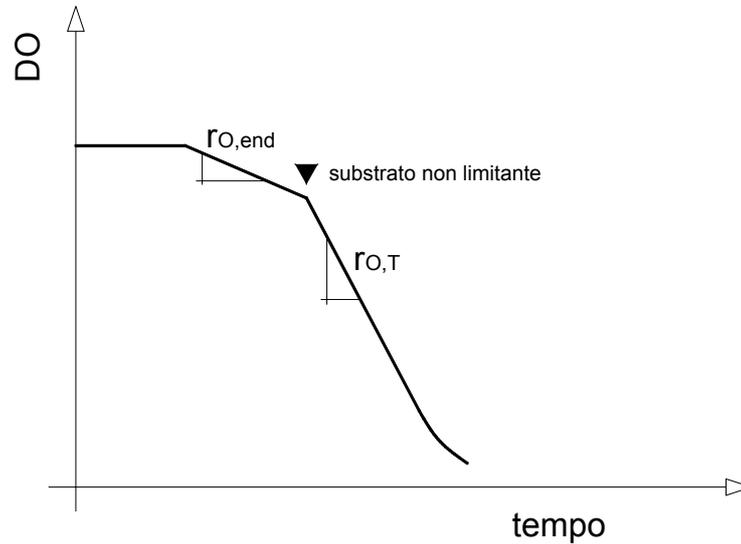


Figura 6.10. Test per la valutazione di $\mu_{H,max}$.

6.4.4 DETERMINAZIONE DI b_H E k_d

Il calcolo di b_H e, conseguentemente, di k_d si basa sulla misura della velocità di consumo endogeno, $r_{O,end}$, da valutarsi attraverso regressione lineare dei punti relativi alla fase di consumo dell'ossigeno disciolto, essendo valido, per il respirometro chiuso, quanto espresso dalla [6.4]. Noto $r_{O,end}$, si passa al calcolo del coefficiente di decadimento endogeno degli eterotrofi tramite l'equazione [2.19], dovendo essere già nota la frazione attiva eterotrofa X_H del fango attivo testato, la quale va espressa come concentrazione di COD, mediante moltiplicazione del valore sperimentale di concentrazione di VSS per il consueto fattore di conversione incluso nell'intervallo 1,42÷1,48.

$$b_H = \frac{r_{O,end}}{(1 - f_{EX})X_H} \quad [6.16]$$

La conoscenza di b_H e della concentrazione totale di solidi sospesi nel fango attivo, X_T , permette la determinazione del coefficiente di decadimento endogeno globale della biomassa, k_d , sulla base della relazione [2.18], di seguito richiamata:

$$k_d = \frac{X_H}{X_T} (1 - f_{EX}) \cdot b_H \quad [2.18]$$

6.4.5 DETERMINAZIONE DI Y_H

Il calcolo di Y_H richiede la valutazione della quantità di ossigeno ΔO_T consumato per la sola degradazione del substrato organico rapidamente degradabile introdotto nel sistema biologico, al netto quindi dell'ossigeno consumato, nell'intervallo di tempo medesimo, dalla respirazione endogena. In riferimento al grafico di figura 6.9, si osserva che l'aggiunta substrato induce improvviso aumento della velocità di consumo dell'ossigeno, identificabile con la variazione di pendenza della retta interpolante i punti sperimentali. La differenza tra la concentrazione di ossigeno relativa all'istante di aggiunta del substrato e quella corrispondente alla fine della degradazione del substrato stesso rappresenta la concentrazione totale, ΔO_T , di ossigeno consumato durante la fase esogena. Tale quantità comprende non solo l'ossigeno effettivamente necessario all'ossidazione del substrato organico ma anche il contributo ΔO_{end} legato alla respirazione endogena, infatti:

$$\Delta O_T = \Delta O_{ex} + \Delta O_{end} \quad [6.17]$$

La quantità ΔO_{end} è stimabile conoscendo la velocità di respirazione endogena $r_{O,end}$, valutabile graficamente o per regressione lineare dei punti di concentrazione dell'ossigeno relativi alla sola fase endogena, e dalla durata complessiva della fase di consumo del substrato introdotto, Δt :

$$\Delta O_{\text{end}} = r_{O,\text{end}} \cdot \Delta t \quad [6.18]$$

ΔO_T è parimenti determinabile quando sia nota la velocità di respirazione relativa all'ossidazione del substrato esterno $r_{O,T}$ (valutabile graficamente o per regressione lineare dei punti di concentrazione dell'ossigeno relativi alla sola fase di degradazione del substrato esterno) e la durata complessiva della fase di consumo dello stesso substrato:

$$\Delta O_T = r_{O,T} \cdot \Delta t \quad [6.19]$$

In un respirogramma, la concentrazione di substrato rapidamente biodegradabile, inizialmente aggiunta al campione di fango attivo, può essere espressa nei termini della seguente relazione:

$$S_S(t_i) = \frac{1}{1 - Y_H} \int_{t_i}^{t_f} r_{O,\text{ex}}(t) dt \quad [6.20]$$

dove

$S_S(t_i)$ = concentrazione inizialmente aggiunta di substrato rapidamente biodegradabile [mg COD l⁻¹]

t_i = istante di aggiunta del substrato

t_f = istante in cui è graficamente osservabile la fine della degradazione del substrato

Dalla [6.20] si ricava il coefficiente di produzione degli eterotrofi Y_H sapendo che l'integrale della funzione $r_{O,\text{ex}}(t)$ sull'intervallo temporale di degradazione ($t_f - t_i$) è la quantità di ossigeno puramente esogeno, ΔO_{ex} , consumato dalle biomasse presenti nel campione di fango attivo e calcolabile come differenza tra le due quantità note ΔO_T e ΔO_{end} , essendo sempre $\Delta O_T > \Delta O_{\text{end}}$ poiché $r_{O,T}(t) > r_{O,\text{end}}$:

$$Y_H = 1 - \frac{\int_{t_i}^{t_f} r_{O,\text{ex}}(t) dt}{S_S(t_i)} = 1 - \frac{\Delta O_{\text{ex}}}{S_S(t_i)} \quad [6.21]$$

Si osserva che la quantità ΔO_{ex} consumata immettendo una certa S_S è *indipendente* dalla concentrazione del fango attivo dal quale si ricava il grafico del tipo di figura 6.9. Infatti da un fango attivo a più alta concentrazione in VSS scaturisce una maggiore velocità di consumo dell'ossigeno rispetto a un fango attivo più diluito, ma il valore di ΔO_{ex} non può variare in quanto rappresenta una quantità stechiometrica strettamente associata a S_S ed è sempre ottenuto sottraendo il consumo totale del contributo endogeno, che è, al contrario, funzione della concentrazione delle biomasse attive.

6.4.6 DETERMINAZIONE DI $\mu_{max,H}$

La valutazione sperimentale di $\mu_{max,H}$ richiede la conoscenza della velocità massima di consumo di ossigeno per l'ossidazione del substrato da test ad aerazione interrotta, eseguito con immissione di quantità non limitante di substrato (grafico di figura 6.10). Come desumibile dalla figura 1.2 che interpreta l'equazione [1.5], quando la concentrazione del substrato presente nel volume di fango attivo supera una certa soglia, funzione delle proprietà cinetiche dello stesso fango attivo, la degradazione del substrato avviene con una velocità che si avvicina a quella massima. La concentrazione di substrato che permette la degradazione a questa velocità è detta quantità non limitante e, come sic è già osservato, è tale che $S_S \gg K_S$. Durante la rimozione di una quantità di substrato non limitante, la velocità di consumo dell'ossigeno raggiunge un valore $r_{O,T}$ maggiore o al limite uguale al valore $r_{O,T}$ rilevabile con l'impiego del medesimo substrato aggiunto in quantità limitante (grafico di figura 6.9).

Durante l'ossidazione, la velocità di consumo esogeno dell'ossigeno disciolto al netto del contributo endogeno, per la degradazione del carbonio organico, è definita dalla seguente equazione:

$$r_{O,ex}(t) = \mu_{max,H} \frac{1 - Y_H}{Y_H} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH} + S_O} X_H \quad [6.22]$$

Se nel volume di fango attivo nel reattore sono presenti una sufficientemente alta quantità di ossigeno disciolto ($> 2 \text{ mg/l}$) e un eccesso di substrato tale che $S \gg K_S$, vale $[S/(K_S + S)] \rightarrow 0$ e $[S_O/(K_{OH} + S_O)] \rightarrow 0$. L'equazione [6.22] si semplifica nell'espressione che permette il calcolo di $\mu_{H,\max}$:

$$\mu_{\max,H} = r_{O,\text{ex}} \frac{Y_H}{(1 - Y_H) \cdot X_H} \quad [6.23]$$

6.4.7 DETERMINAZIONE DI Y_H DA RESPIROGRAMMA

Il coefficiente di produzione degli eterotrofi, Y_H , è accuratamente determinabile, oltre da test ad aerazione interrotta, a partire da un respirogramma del fango attivo, strutturalmente analogo a quello di figura 6.6. In questo caso, la scelta della concentrazione di substrato organico da fornire al fango attivo prescinde da osservazioni sulla velocità di consumo dell'ossigeno ottenibile, in quanto si ricerca la sola quantificazione dell'ossigeno consumato ΔO_{ex} per l'ossidazione di S_S . Per queste ragioni, è sufficiente aggiungere la quantità capace di rendere agevole la misura di ΔO_{ex} senza prolungare eccessivamente la durata del test e tutto ciò, generalmente, è rispettato per $S_S \in [50; 100] \text{ mg COD l}^{-1}$. La durata complessiva del test deve essere tale da consentire non solo la completa ossidazione del substrato carbonioso ma anche la visualizzazione di una sufficientemente estesa coda endogena finale, la cui interpolazione e il conseguente prolungamento fino all'istante di inizio test permetta di separare accuratamente il picco respiratorio esogeno dal plateau endogeno.

Il calcolo di Y_H segue le equazioni [6.20] e [6.21]; la stima di ΔO_{ex} avviene diversamente, in quanto legata a:

$$\Delta O_{\text{ex}} = \int_{t_i}^{t_f} r_{O,\text{ex}}(t) dt \quad [6.24]$$

come pure a:

$$\Delta O_T = \Delta O_{ex} + \Delta O_{end} \quad [6.17]$$

pertanto la porzione esogena della curva $r_O(t)$ va preventivamente depurata dei valori di plateau endogeno $r_{O,end}(t)$.

6.4.8 DETERMINAZIONE SIMULTANEA DI K_S E $\mu_{max,H}$

La costante di semisaturazione per i substrati carboniosi solubili K_S è stimabile da respirogramma del fango attivo. L'equazione cinetica utilizzata per la determinazione di K_S è l'espressione della velocità di consumo del substrato solubile rapidamente degradabile [2.29]:

$$\frac{dS_S}{dt} = -\frac{\mu_{max,H}}{Y_H} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} X_H \quad [2.29]$$

Si ricerca la correlazione tra il principale dato desumibile da respirogramma – il consumo di ossigeno $\Delta O_T = \Delta O_{end} + \Delta O_{ex}$ – e la grandezza differenziale dS_S/dt – definita da equazione – . Si considera la correlazione tra il consumo dell'accettore di elettroni ossigeno al consumo del donatore di elettroni substrato solubile:

$$S_S(t_i) = \frac{1}{1 - Y_H} \int_{t_i}^{t_f} r_{O,ex}(t) dt \quad [6.20]$$

che permette la conoscenza, ad ogni istante, della concentrazione di S_S ancora presente nel sistema:

$$S_S(t) = S_S(t_i) - \frac{1}{1 - Y_H} \int_{t_i}^t r_{O,ex}(t) dt \quad [6.20a]$$

e che consente di definire:

$$\frac{dS_S}{dt} = -\frac{1}{1 - Y_H} r_{O,ex}(t) = \frac{1}{1 - Y_H} \cdot \frac{dS_O}{dt} \quad [6.25]$$

Alle differenze finite, tra i due istanti t_1 e t_2 appartenenti al picco esogeno del respirogramma, con $t_1 < t_2$:

$$S_2 - S_1 = \frac{r_{O,ex}(t_1, t_2)}{1 - Y_H} (t_2 - t_1) \quad [6.26]$$

Ma $[r_{O,ex}(t_1, t_2) \cdot (t_2 - t_1)]$ è la quantità di ossigeno impiegato, tra gli istanti t_1 e t_2 , per l'ossidazione di parte di S_S , al netto del consumo di ossigeno per la respirazione endogena. Parimenti, $(S_2 - S_1)$ è la superficie della curva $\gamma = dS_S/dt = f(t)$, compresa sempre tra gli istanti t_1 e t_2 .

Per determinare K_S occorrerà quindi eseguire l'interpolazione, secondo l'equazione [2.29], dei punti, sperimentalmente desumibili, dS_S/dt da associare a $S_S(t)$. Nella pratica, si seguirà la seguente procedura:

- (1) $\forall r_{O,ex}(t_i, t_j)$ si associa $\Delta S_S(t_i, t_j)/\Delta t = r_{O,ex}(t_i, t_j)/(1 - Y_H)$, sulla base della [6.25];
- (2) $\forall \Delta S_S(t_i, t_j)/\Delta t$ si associa la quantità $S_S(t_i, t_j)$ in modo da ottenere una numerosa serie di coppie $[\Delta S_S(t_i, t_j)/\Delta t; S_S(t_i, t_j)]$;
- (3) disponendo su grafico tutti i punti $[\Delta S_S(t_i, t_j)/\Delta t; S_S(t_i, t_j)]$ disponibili si otterrà l'andamento descritto in figura 6.11. Tale andamento non rispecchia altro se non l'equazione di Monod, ovvero l'aumento della velocità di rimozione di un substrato al crescere della sua concentrazione nel sistema biologico;
- (4) i punti disponibili sul grafico di figura 6.11 sono quelli della funzione definita in [2.29], all'interno della quale si considerano costanti e note preventivamente le quantità Y_H e X_H ;
- (5) l'interpolazione dei punti $[\Delta S_S(t_i, t_j)/\Delta t; S_S(t_i, t_j)]$ secondo la curva [2.29] permette l'immediata valutazione simultanea dei parametri K_S e $\mu_{max, H}$.

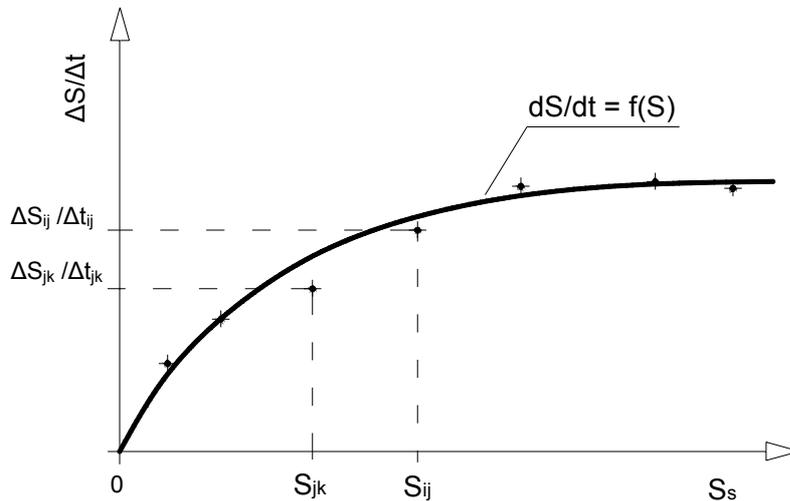


Figura 6.11. Grafico per la determinazione di K_S .

6.5 DETERMINAZIONE SPERIMENTALE DI PARAMETRI DELLE CINETICHE AUTOTROFE

6.5.1 DETERMINAZIONE DI Y_A

La valutazione del coefficiente di produzione della biomassa autotrofa Y_A necessita del respirogramma ottenuto dall'ossidazione di substrato ammoniacale.

Il fango attivo da sottoporre alla prova deve essere portato in fase endogena tramite pre-aerazione prolungata per molte ore e non deve essere inibita l'azione degli autotrofi mediante addizione di alliltiurea.

La durata minima del test deve essere tale da consentire non solo la completa ossidazione dell'ammoniaca in quanto si deve permettere la visualizzazione di una sufficientemente estesa coda endogena finale, la cui interpolazione e il conseguente prolungamento fino all'istante di inizio test permetta di separare accuratamente il picco respiratorio

esogeno dal plateau endogeno. Il respirogramma di cui dispone ha la struttura illustrata in figura 6.12.

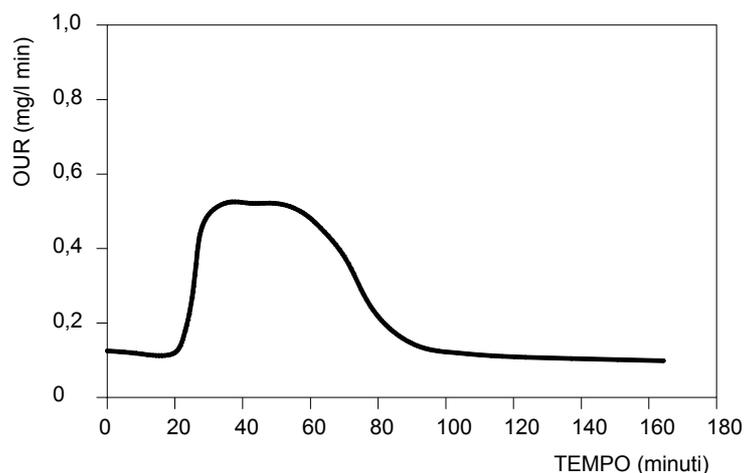


Figura 6.12. Andamento della curva di respirogramma relativa all'ossidazione di un substrato ammoniacale.

Per la costruzione del respirogramma valgono le procedure generali di cui al paragrafo 6.4.1, dovendo in questo caso, dopo l'ottenimento di un certo numero di punti iniziali di respirazione endogena, aggiungere al campione di fango attivo una quantità di substrato ammoniacale. In genere, i composti più utilizzati sono l'ammoniaca e il cloruro d'ammonio, in concentrazioni S_{NH} dell'ordine dei 4-6 mg $N(NH_4^+)$ per litro di fango attivo. L'aggiunta del substrato ammoniacale genera nel fango attivo un'immediata risposta che, nel respirogramma, si visualizza in un più o meno marcato picco respiratorio esogeno. In genere, fanghi attivi dotati di buona efficienza di nitrificazione presentano valori di $r_{O,T}(t)$ maggiori di circa 3-4 volte $r_{O,end}$.

In un bioreattore respirometrico batch, la differenza tra la concentrazione di substrato ammoniacale solubile immessa in modalità batch $S_{NH}(0)$ e la concentrazione dello stesso substrato al generico

istante temporale t , successivo all'immissione di $S_{\text{NH}}(0)$, è espressa nei termini della seguente equazione:

$$\begin{aligned} S_{\text{NH}}(t) - S_{\text{NH}}(0) &= -\frac{1}{4,57 - Y_A} \int_0^t r_{\text{O,ex}} dt = \\ &= -\frac{1}{4,57 - Y_A} \Delta O_{\text{ex}}(t) \end{aligned} \quad [6.27]$$

dove

$S_{\text{NH}}(t)$ = concentrazione di substrato ammoniacale ancora presente nel fango attivo all'istante t [$\text{mg N}(\text{NH}_4^+) \text{l}^{-1}$]

$S_{\text{NH}}(0)$ = concentrazione di substrato ammoniacale aggiunta a $t = 0$ in modalità batch [$\text{mg N}(\text{NH}_4^+) \text{l}^{-1}$]

$\Delta O_{\text{ex}}(t)$ = quantità complessiva di ossigeno, consumato relativamente alla sola ossidazione del substrato esterno, tra l'istante $t = 0$ e l'istante $t > 0$ [$\text{mg O}_2 \text{l}^{-1} \text{min}^{-1}$]

La [6.27] deriva dall'equazione che correla velocità di nitrificazione alla velocità di consumo dell'ossigeno disciolto, per la sola ossidazione del substrato ammoniacale esterno:

$$\frac{dS_{\text{NH}}}{dt} = -\frac{1}{4,57 - Y_A} r_{\text{O,ex}}(t) \quad [3.16a]$$

Il coefficiente di produzione degli autotrofi Y_A è ricavabile a partire da [6.25], sapendo che l'integrale di $r_{\text{O,ex}}(t)$ sulla durata della completa ossidazione del substrato ammoniacale è pari alla quantità di ossigeno puramente esogeno, ΔO_{ex} , il quale, nel respirogramma, è l'area della superficie sottesa al solo picco respiratorio esogeno, depurato del plateau endogeno.

$$Y_A = 4,57 - \frac{\int_0^{t_f} r_{\text{O,ex}} dt}{S_{\text{NH}}(0)} = 4,57 - \frac{\Delta O_{\text{ex}}}{S_{\text{NH}}(0)} \quad [6.28]$$

dove

t_i = istante di aggiunta del substrato ammoniacale

t_f = istante in cui è graficamente osservabile la fine della degradazione del substrato.

Si osserva che il ΔO_{ex} indotto dall'introduzione di una concentrazione S_{NH} è ancora indipendente dalla concentrazione del fango attivo, in quanto rappresenta una quantità stechiometrica di ossigeno strettamente associata a S_{NH} ed è ottenuto sottraendo il consumo dovuto alla respirazione endogena che è, al contrario, funzione della concentrazione delle biomasse attive.

In tutte le appena viste equazioni della nitrificazione aventi analogia con quelle dell'ossidazione eterotrofa, il valore 4,57 che sostituisce il valore 1,0 corrisponde ovviamente ai grammi di ossigeno richiesti per l'ossidazione di un grammo di azoto ammoniacale.

6.5.2 DETERMINAZIONE DI $\mu_{max,A}$

Il calcolo di $\mu_{max,A}$ avviene svolgendo un test analogo a quello utilizzabile per la stima di $\mu_{max,H}$ e si fonda sulla conoscenza della massima velocità possibile di consumo dell'ossigeno per l'ossidazione del substrato ammoniacale solubile. Il test va pertanto eseguito con immissione di quantità non limitante di substrato ammoniacale ($S_{NH} \gg K_{NH}$). Continua inoltre a verificarsi un andamento dell'ossigeno disciolto simile a quello di cui al grafico di figura 6.10. Nel caso delle cinetiche di nitrificazione, la condizione di concentrazione di substrato non limitante può essere raggiunta già con l'introduzione di 20,0-30,0 mg $N(NH_4^+)$ per litro di fango attivo.

Anche per l'ossidazione dei composti ammoniacali, continua a valere l'interpretazione dell'andamento di μ_A come funzione della concentrazione di azoto ammoniacale, ricordando che ora si adotta la forma dell'equazione di Monod espressa in [3.9].

Durante il processo di nitrificazione di un substrato ammoniacale, il consumo esogeno dell'ossigeno disciolto è definito dalla seguente equazione:

$$r_{O,ex} = \mu_{max,A} \frac{4,57 - Y_A}{Y_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} X_A \quad [6.29]$$

Se nel volume del reattore sono presenti una sufficientemente alta quantità di ossigeno disciolto ($> 2 \text{ mg/l}$) e un eccesso di substrato tale che $S_{NH} \gg K_{NH}$, si ha $[S_{NH}/(K_{NH} + S_{NH})] \rightarrow 0$ e contemporaneamente, per quanto riguarda l'ossigeno disciolto, $[S_O/(K_{OA} + S_O) \rightarrow 0]$. L'equazione [6.29] si semplifica nell'espressione che permette di calcolare rapidamente $\mu_{max,A}$, avendo misurato dal grafico sperimentale del test respirometrico la velocità $r_{O,ex}$:

$$\mu_{max,A} = r_{O,ex} \cdot \frac{Y_A}{(4,57 - Y_A) X_A} \quad [6.30]$$

Si riporta in figura 6.13 l'andamento dell'ossigeno disciolto in seguito a immissione nel fango attivo di una concentrazione non limitante di ammonio cloruro. Si osserverà una somiglianza con l'analogo grafico ottenibile dall'immissione di concentrazioni $S_S \gg K_S$ di substrato carbonioso solubile (figura 6.10).

La stima sperimentale della velocità massima di crescita autotrofa è quindi veloce come la valutazione dell'analogo coefficiente per la biomassa eterotrofa. Tuttavia, l'accuratezza della valutazione di $\mu_{max,A}$ è strettamente dipendente dal valore della concentrazione X_A da inserire nell'equazione [6.28].

Se per la stima di $\mu_{max,H}$ si può contare su un valore di concentrazione degli eterotrofi X_H misurabile facilmente da respirogramma endogeno (paragrafo 6.4.2), nel caso delle popolazioni autotrofe non è più disponibile un test così semplice per la quantificazione della concentrazione di biomassa autotrofa attiva sospesa nel fango attivo. Il valore X_A da utilizzare dovrà allora essere stimato

sperimentalmente a mezzo di altre soluzioni sicuramente di maggior complessità o, al più, scelto con cautela dalla letteratura disponibile.

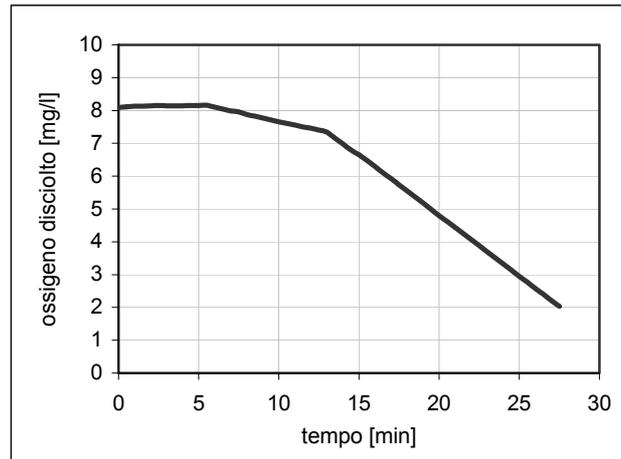


Figura 6.13. Andamento dell'ossigeno disciolto nel tempo in seguito a introduzione di 30,0 mg $N(NH_4^+)/l$.

6.5.3 DETERMINAZIONE SIMULTANEA DI K_{NH} e $\mu_{max,A}$

Il procedimento è del tutto analogo a quello di paragrafo 6.4.8, con la differenza che ora ci si avvale della determinazione sperimentale delle coppie di punti ($\Delta S_{NH}/\Delta t$; S_{NH}), da interpolare secondo la curva definita dall'equazione [3.13]:

$$-\frac{dS_{NH}}{dt} = \frac{\mu_{max,A}}{Y_A} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_A \quad [3.13]$$

Per la correlazione tra la velocità di consumo dell'ossigeno, fornita dal respirogramma del fango attivo e quella di ossidazione del substrato ammoniacale si utilizza ancora la:

$$\frac{dS_O}{dt} = (4,57 - Y_A) \frac{dS_{NH}}{dt} \quad [3.16]$$

È ovviamente indispensabile la preventiva valutazione delle grandezze Y_A e X_A .

6.6 MISURA SPERIMENTALE DEL COEFFICIENTE DI TRASFERIMENTO DELL'OSSIGENO

Come esposto al paragrafo 6.2, il coefficiente globale di trasferimento dell'ossigeno disciolto dalla fase gassosa a quella liquida, K_{La} , si valuta costruendo, in condizioni dinamiche, la curva ossigeno disciolto-tempo conseguente alla deossigenazione del sistema e alla sua successiva riaerazione. La curva che si ottiene è del tipo riportato nella seguente figura 6.14.

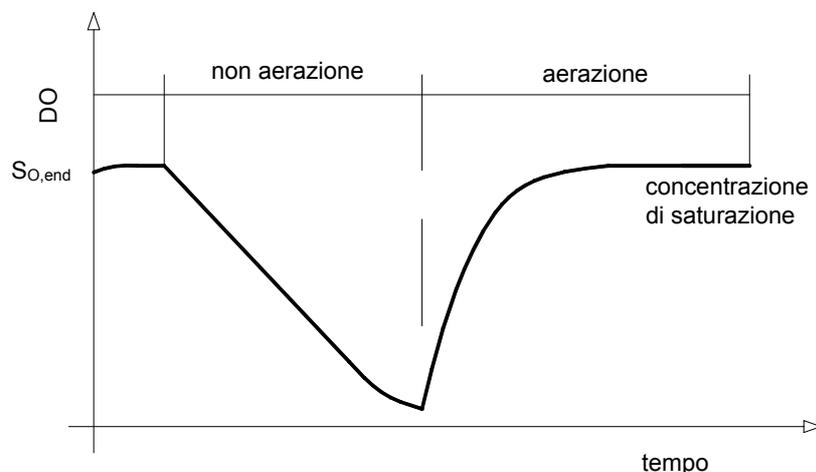


Figura 6.14. Andamento della curva ossigeno disciolto-tempo nel test per la valutazione di K_{La} .

Per il calcolo del coefficiente K_{La} si considera il solo tratto di curva relativo alla riaerazione e, in particolare, il suo tratto iniziale lineare e più lontano al valore stazionario della concentrazione di saturazione dovuta alla sola attività endogena $S_{O,end}$, il cui valore, funzione tra l'altro della temperatura e della concentrazione del fango attivo, va misurato il più accuratamente possibile. Durante la fase di riaerazione vale l'equazione [6.6]:

$$\frac{dS_O}{dt} = K_{La} \cdot (S_O(t) - S_{O,end}) \quad [6.6]$$

dove

$S_O(t)$ = concentrazione puntuale di ossigeno disciolto durante l'aerazione

$S_{O,end}$ = solubilità di ossigeno disciolto, nella condizione di stazionarietà determinata dal solo metabolismo endogeno e dalle condizioni operative

Integrando [6.6] si ottiene l'equazione [6.31], da cui si calcola direttamente K_{La} :

$$\ln|S_{O,end} - S_O(t)| = -K_{La} \cdot t + \text{const} \quad [6.31]$$

L'equazione [6.31] è del tipo lineare $y = mx + q$ perciò, disponendo i punti sperimentali su grafico avente $\ln(S_{O,end} - S_O(t))$ sull'asse delle ordinate e il tempo sull'asse delle ascisse e operando una regressione lineare, si ottiene l'equazione di una retta, il cui coefficiente angolare è proprio K_{La} . L'andamento tipico dei punti sperimentali $\ln(S_{O,end} - S_O(t))$ in funzione del tempo t per un fango attivo è riportato nel grafico seguente:

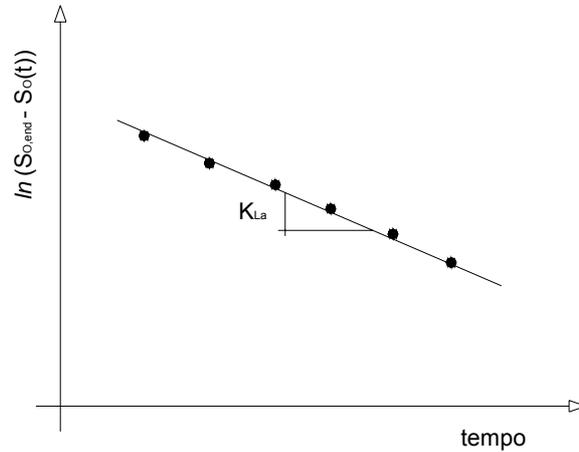


Figura 6.15. Determinazione di K_{La} .

A rigore, K_{La} potrebbe essere misurato anche in condizioni stazionarie nel respirometro dove sia raggiunto l'equilibrio tra l'ossigeno introdotto e la velocità di respirazione del fango (velocità di respirazione endogena) con conseguente $dS_O/dt = 0$ e $S_O(t) \equiv S_{O,end} = const$. In condizione stazionaria si sa valere:

$$r_{O,end}(t) = K_{La} \cdot (S_O^* - S_{O,end}) \quad [6.3]$$

dalla quale K_{La} potrebbe essere determinato, conoscendo preventivamente sia la concentrazione di saturazione dell'ossigeno disciolto, S_O^* , sia la solubilità dell'ossigeno nelle condizioni operative $S_{O,end}$, nel modo:

$$K_{La} = \left(\frac{r_{O,end}}{S_O^* - S_{O,end}} \right) \quad [6.3a]$$

tuttavia la reale difficoltà a misurare accuratamente $S_{O,end}$ e soprattutto S_O^* comporta il più vantaggioso ricorso alle appena trattate procedure effettuate in condizioni dinamiche, per le quali si richiede la sola conoscenza di $S_{O,end}$.

6.7 IL FRAZIONAMENTO DEL COD INFLUENTE

Come trattato al capitolo 2, il COD totale di un refluo si compone di diverse componenti, ciascuna delle quali si caratterizza per una propria velocità di ossidazione da parte delle biomasse del fango attivo. La distinzione delle varie componenti avviene seguendo sia criteri fisici sia considerazioni relative alla biodegradabilità.

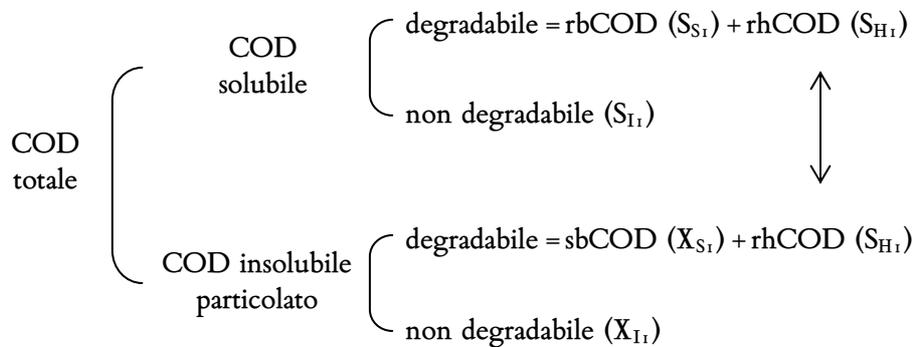


Figura 6.16. Componenti del COD delle acque reflue.

Il COD è in primo luogo suddivisibile nelle componenti solubile e insolubile, a loro volta frazionabili nelle componenti biodegradabile e non biodegradabile. La frazione solubile biodegradabile, cui appartengono piccole molecole organiche come acidi volatili, glucidi semplici, amminoacidi e alcoli, è chiamata COD Rapidamente Biodegradabile (rbCOD derivante da S_S) mentre la frazione insolubile biodegradabile, comprendente molecole complesse quali proteine, polisaccaridi e lipidi su cui si manifesta inizialmente la sola idrolisi enzimatica, è definita COD Lentamente Biodegradabile (sbCOD derivante da X_S). Comune alle frazioni solubile e insolubile del COD è una componente detta COD Rapidamente Idrolizzabile, ovvero

materia degradabile non prontamente bio-ossidata ma facilmente idrolizzabile ad opera dei batteri del fango attivo.

Se la distinzione fisica tra frazioni solubili e insolubili è ovvia, quella tra biodegradabilità rapida e lenta si basa sul tempo necessario alla degradazione. Infatti, una piccola quantità (< 100 mg COD/l) di substrato rapidamente biodegradabile viene rimossa dal fango attivo entro un'ora e qualora la stessa concentrazione di un diverso substrato subisca la rimozione in un tempo che va da qualche ora a un giorno circa, quest'ultimo nutriente è classificato come lentamente biodegradabile.

6.7.1 METODI PER IL FRAZIONAMENTO DEL COD: VALUTAZIONE DI rbCOD

In un qualunque refluo, noti il COD totale e il COD solubile, misurabile previa filtrazione attraverso membrana porosa da $0,45 \mu\text{m}$, si può effettuare la quantificazione di rbCOD impiegando un breve test respirometrico, analogo a quello dal quale deriva il grafico di figura 6.9 per la valutazione di Y_H , con l'unica differenza della sostituzione del substrato rapidamente degradabile con refluo complesso. La quantità di refluo da aggiungere in unica soluzione al campione contenuto nel respirometro è quella che fornisce al fango attivo un carico di 5-15 mg COD l^{-1} ; ovviamente si richiede l'inibizione della respirazione autotrofa.

Il test consiste nel portare la concentrazione di ossigeno disciolto nel campione di fango attivo a livello di saturazione costante per qualche minuto. Successivamente si interrompe l'aerazione e si procede alla misurazione del conseguente consumo endogeno di ossigeno disciolto alla consueta frequenza di 30 secondi, per non più di 10 minuti. Si immette quindi istantaneamente il refluo nella quantità sopra indicata, continuando il monitoraggio della concentrazione di ossigeno disciolto finché questo non sia prossimo ad esaurimento. La curva

tipica dell'ossigeno disciolto nel tempo durante la degradazione di un refluo, nel test di cui si tratta, è illustrata nel grafico di figura 6.16.

La valutazione di rbCOD si basa sulla misura, effettuabile direttamente per via grafica, della quantità di ossigeno $\Delta O_{ex,ww}$ utilizzato dalle biomasse eterotrofe per la sola ossidazione del carbonio organico apportato dal refluo e quindi depurato del contributo dovuto alla respirazione endogena.

L'ipotesi fondamentale, su cui si regge il presente metodo di valutazione di rbCOD, consiste nell'assumere che la biomassa possa degradare la frazione rapidamente biodegradabile contenuta in un refluo seguendo le stesse modalità con essa cui ossida l'acetato di sodio, substrato rapidamente biodegradabile per eccellenza in respirometria. rbCOD è pertanto calcolato a partire dal ΔO_{ex} utilizzando la *curva di calibrazione* tra consumo di ossigeno e rbCOD apportato. Tale curva esprime la correlazione matematica tra la quantità di substrato rapidamente biodegradabile fornita in unica soluzione al fango attivo (espressa come concentrazione di COD) e il rispettivo consumo teorico di ossigeno necessario per l'ossidazione.

La relazione tra la richiesta di ossigeno e COD consumato è strettamente dipendente dal tipo di fango attivo e possiede una discreta stabilità nel tempo e dovrebbe essere determinata almeno una volta prima di procedere al frazionamento del COD del refluo. La determinazione della curva di calibrazione richiede la disponibilità di almeno 4 punti sperimentali di consumo di ossigeno in funzione della quantità di acetato (come COD) aggiunto. Ogni punto viene determinato nel seguente modo.

Il campione di fanghi attivi pre-aerato è posto nel respirometro alla concentrazione di circa 2.000 mg VSS/l e addizionato di alliltiourea nella concentrazione di 10-12 mg/l. Ottenuto il livello costante di saturazione dell'ossigeno disciolto per alcuni minuti, l'aerazione è interrotta e dopo 5-10 minuti si introduce la quantità di soluzione di acetato di sodio in grado di fornire al campione respirometrico un

carico di COD compreso tra 5,0 e 15,0 mg COD/l. La misura dell'ossigeno disciolto nel campione procede dall'inizio del test fino a quasi completo esaurimento dello stesso ossigeno. La quantità di soluzione di substrato da somministrare va determinata sapendo che un grammo di acetato di sodio fornisce esattamente 0,78 g di COD. Questo procedimento va ripetuto per almeno 4 concentrazioni diverse di acetato di sodio nel campione. Di volta in volta si determina, graficamente o a partire dall'equazione [6.17], la quantità $\Delta O_{ex,ac}$ associata alla concentrazione di acetato come COD fornito al campione testato. La curva di regressione lineare dei punti sperimentali di consumo di ossigeno $\Delta O_{ex,ac}$ (y , come mg O_2/l) in funzione della quantità di acetato COD_{ac} (x , come mg COD/l) è sempre del tipo $y = mx$. Un intervallo tipico per m ottenuto con fanghi attivi da impianto di trattamento municipale è $0,25 \div 0,33$.

Noto quindi $\Delta O_{ex,ww}$ e ricavato il corrispondente valore di COD come acetato (COD_{ac}) dalla curva di calibrazione, si ricava immediatamente la concentrazione rbCOD del refluo:

$$rbCOD = \frac{COD_{ac} \cdot V_{tot}}{V_{ref}} \quad [6.32]$$

dove

rbCOD = concentrazione della frazione di COD rapidamente biodegradabile contenuta nel refluo testato [mg COD/l]

COD_{ac} = valore ottenuto dalla conversione del consumo di ossigeno provocato dal refluo ΔO_{ex} [mg O_2/l] in COD come acetato [mg COD/l] dalla curva di calibrazione. In generale può valere $COD_{ac} \cong \Delta O_{ex}/0,29$

V_{tot} = somma del volume di fango attivo presente nel respirometro e di refluo aggiunto [l]

V_{ref} = volume di refluo aggiunto [l].

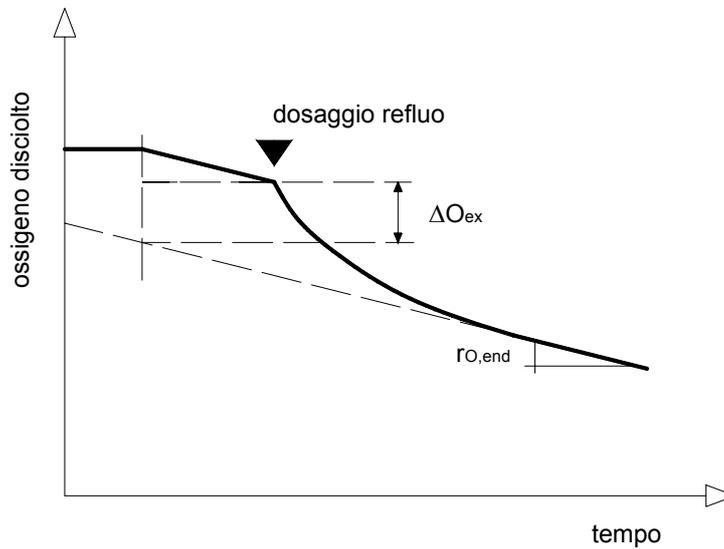


Figura 6.16. Curva ossigeno disciolto-tempo dal test per la determinazione di $rbCOD$.

6.7.2 METODI PER IL FRAZIONAMENTO DEL COD: VALUTAZIONE DI $(sb+rh)COD$ E DEL COD BIODEGRADATO TOTALE

Dopo aver valutato $rbCOD$ si passa alla seconda fase della caratterizzazione del COD dei reflui. Questa fase richiede l'esecuzione del respirogramma del refluo su una biomassa pre-aerata, che preferibilmente provenga dallo stesso impianto di trattamento del refluo di cui si esegue il frazionamento. Il respirogramma va ricavato mantenendo il campione di fanghi attivi contenuti nel respirometro a temperatura costante e seguendo le procedure di validità generale per l'esecuzione di ogni respirogramma (paragrafo 6.4.1). In particolare, il test per l'ottenimento del respirogramma di un refluo per la valutazione dell'attività chemoeterotrofa prevede:

(1) l'utilizzo di un volume di fanghi attivi pre-aerati, di concentrazione compresa entro 2-3 g VSS/l, addizionati di alliltiourea e agitati con continuità;

(2) la misura della concentrazione di COD del refluo da aggiungere al fango attivo in opportuna concentrazione;

(3) l'aggiunta, in modalità batch, al campione di fanghi attivi di un volume di refluo in funzione del carico di COD posseduto da quest'ultimo e comunque in grado di fornire al volume complessivamente contenuto nel respirometro (fango attivo più refluo) una concentrazione iniziale di almeno 50 mg COD/l e rispettando, in ogni caso, la condizione $S_0/X_0 < 0,05$ (punto 2 del paragrafo 6.4.3). Generalmente, il volume di reflui di origine civile necessario all'ottenimento di un respirometro è di circa 150-300 ml per litro di fango attivo;

(4) il monitoraggio e la registrazione delle concentrazioni di ossigeno disciolto con frequenza di almeno 30-60 secondi, dall'istante dell'aggiunta del refluo fino al riottenimento della condizione endogena nel fango attivo. Il respirogramma per il frazionamento di un refluo deve contenere numerosi punti di OUR endogeno di coda: questi punti andranno infatti interpolati con la funzione esponenziale per ricostruire l'andamento del decadimento endogeno delle biomasse, come meglio specificato in seguito. Di norma, la misura della concentrazione di ossigeno disciolto in un respirogramma ottenuto da dosaggio di reflui di origine civile prosegue per almeno 10 ore.

La tipica curva del respirogramma ottenuto per un refluo di origine civile, visibile in figura 6.7, ha andamento decrescente, con velocità iniziali di consumo maggiori perchè provocate dall'ossidazione delle componenti più facilmente degradabili del refluo. È durante questa prima fase a maggiore pendenza che si ha il consumo di ossigeno dovuto all'ossidazione di rbCOD. La pendenza diminuisce progressivamente durante l'idrolisi di rhCOD e l'ossidazione delle frazioni più lentamente biodegradabili (sbCOD), per assumere, a

partire da alcune ore successivamente all'introduzione del refluo, l'andamento debolmente decrescente proprio della fase di respirazione endogena delle biomasse. I punti sperimentali di quest'ultimo tratto finale endogeno possono essere interpolati con l'equazione [6.12], ottenendo una funzione esponenziale decrescente del tipo $y = a \cdot e^{-t}$, dove y è la velocità di consumo dell'ossigeno disciolto e t è il tempo. Con quest'ultima equazione si può disegnare una curva di decadimento endogeno che andrà prolungata fino all'istante di inizio test e sarà sempre soggiacente alla curva sperimentale del respirogramma del refluo. L'area compresa tra queste due curve rappresenta tutto l'ossigeno ΔO_{ex} consumato dalla biomassa per la completa ossidazione di tutti i componenti biodegradabili, esprimibili complessivamente come concentrazione di COD, ΔS_B , assommante a sé le frazioni rbCOD, rhCOD e sbCOD. La misura di ΔO_{ex} può essere compiuta graficamente o analiticamente, utilizzando le coordinate di tutti i punti r_O disponibili su respirogramma. Tale quantità è fondamentale per poter valutare il COD biodegradabile contenuto nel refluo, ΔS_B , con l'espressione seguente che permette la conversione ossigeno consumato-COD fornito:

$$\Delta S_B = \Delta O_{ex} \cdot \frac{1}{1 - Y_H} \cdot \frac{V_{ref} + V_{fg}}{V_{ref}} \quad [6.33]$$

dove

ΔS_B = concentrazione di tutta la frazione effettivamente biodegradata contenuta nel refluo testato [mg COD/l]

ΔO_{ex} = quantità di ossigeno consumato per unità di volume di fango attivo per l'ossidazione di ΔS_B e compresa tra la curva del respirogramma del refluo e la curva endogena ottenuta per interpolazione dei punti di coda [mg O₂/l]

Y_H = coefficiente di resa o di crescita della biomassa eterotrofa, da determinare con il tests di cui paragrafi 6.4.5 e 6.4.7, [mg COD/mg COD]

V_{ref} = volume di refluo aggiunto per ottenere il respirogramma [l]

V_{fg} = volume di fanghi attivi presente nel respirometro precedentemente all'aggiunta di refluo [1]

Determinati $rbCOD$ attraverso test ad aerazione interrotta e ΔS_B dal respirogramma del refluo, è possibile quantificare la quantità ($sbCOD + rhCOD$) per semplice differenza tra la concentrazione di COD complessivamente biodegradato e la frazione rapidamente biodegradabile inclusa in quest'ultimo:

$$(sbCOD + rhCOD) = \Delta S_B - rbCOD \quad [6.34]$$

Le quantità ΔS_B , $rbCOD$, ($sbCOD + rhCOD$) sono sempre espresse come concentrazione di COD per volume di refluo.

In figura 6.17 è rappresentata la delimitazione dell'area di ossigeno ΔO_{ex} consumato dalle biomasse eterotrofe per la sola rimozione di tutte le frazioni di COD biodegradabile apportate con l'aggiunta esterna di refluo, al netto quindi del consumo di ossigeno determinato dalla respirazione endogena. In figura 6.18 sono individuati, all'interno della superficie di area ΔO_{ex} , i pesi medi delle diverse frazioni di COD rapidamente e lentamente biodegradabile e rapidamente idrolizzabile.

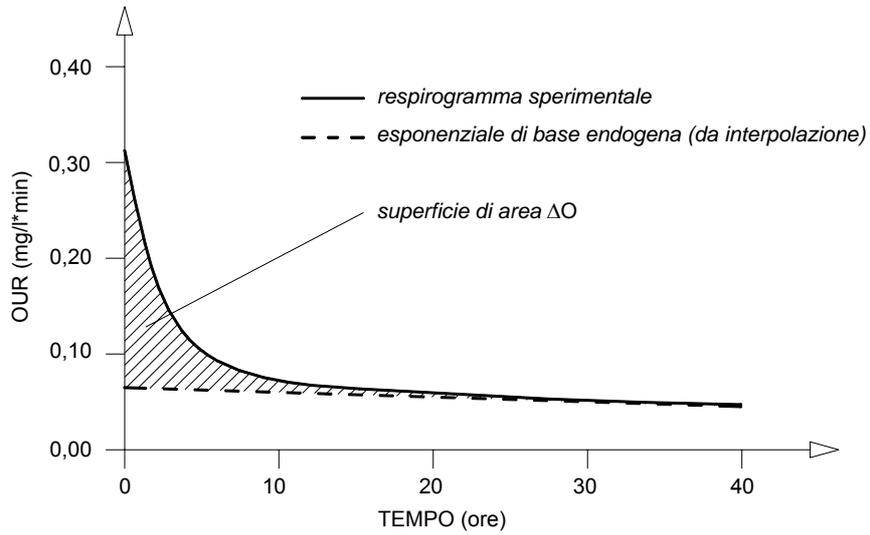


Figura 6.17. Andamento della curva del respirogramma per refluo civile.

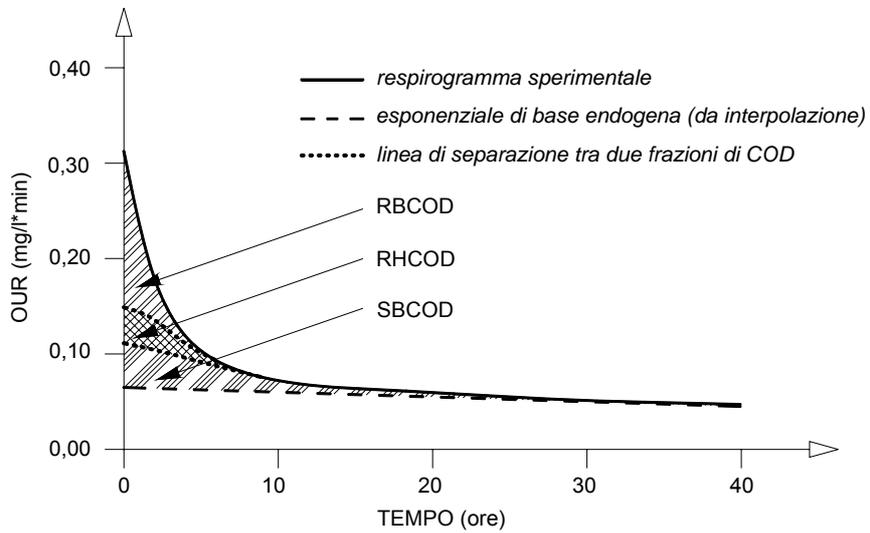


Figura 6.18. Delimitazione delle diverse frazioni costituenti ΔO .

6.8 TOSSICOLOGIA DEL FANGO ATTIVO

ACCANTO alla valutazione delle cinetiche, è importante effettuare tests di tossicità per valutare i potenziali effetti di specifiche sostanze sui sistemi biotici del fango attivo. Infatti, i modelli finora visti non sono in grado di determinare gli effetti tossici di matrici complesse e, in ogni caso, per qualunque impianto di trattamento biologico, occorre accertarsi che la corrente reflua sia effettivamente disponibile per la degradazione microbica e priva di composti tossici che impediscono o prevengono anche la rimozione dei composti organici biodegradabili.

In quest'ambito, la respirometria tossicologica può determinare, attraverso brevi tests senza acclimatazione, il punto di tossicità acuta per un substrato o un refluo aggiunto ma può includere test per la valutazione della tossicità cronica, con valutazione dell'adattabilità del fango attivo al substrato fornitogli. Le grandezze più diffusamente valutate dalla respirometria tossicologica sono:

(i) *Concentrazione massima tollerata di tossico (MATC)*. È la concentrazione del composto tossico che può essere presente senza causare significativo danno all'attività delle biomasse. La MATC è valutata da un test respirometrico a lungo termine.

(ii) *Concentrazione cronica (Chronic Value, ChV)*. È la media geometrica del NOEC (Concentrazione di non effetto, quindi la massima concentrazione di tossico per la quale i valori dei parametri misurati non differiscono statisticamente in modo significativo dai valori di controllo) e del LOEC (Concentrazione di minimo effetto, la minima concentrazione di tossico per la quale i valori dei parametri misurati differiscono statisticamente in modo significativo dai valori di controllo).

Rientrano nello studio della tossicità sul fango attivo le considerazioni relative agli inibitori enzimatici, di cui al capitolo 1. I due principali tipi di inibizione enzimatica (competitiva e non competitiva) possono essere distinte attraverso gli effetti dell'inibitore sulle

cinetiche di reazione dell'enzima. La valutazione respirometrica della tossicità è subordinata alla teoria dell'inibizione enzimatica e, in pratica, si suddivide la tipologia di tests in due classi: tests di tossicità sulla velocità di respirazione endogena e tests sulla velocità di consumo dell'ossigeno esogena (o di respirazione esogena).

6.8.1 TEST DI TOSSICITÀ SULLA RESPIRAZIONE ENDOGENA

L'impatto su una biomassa aerobica dell'addizione di una concentrazione di sostanza tossica provoca, in primo luogo, il rallentamento dell'attività enzimatica e del tenore della respirazione. In altri termini, ciò equivale a un minore utilizzo di ossigeno ovvero a una diminuzione della velocità di consumo dello stesso, rispetto alle situazioni di buona degradabilità di substrati semplici non inibenti. Questo coinvolgimento diretto delle modalità di consumo di ossigeno in situazioni di inibizione tossica permette di stabilire che le conseguenze della presenza di un composto tossico sui fanghi attivi possono ragionevolmente essere studiate anche per via respirometrica, la quale, rispetto a complesse valutazioni di carattere enzimologico, unisce affidabilità alla semplicità esecutiva.

Quando la sospensione di fango attivo presente nel reattore respirometrico è in fase endogena, si verifica un consumo di ossigeno per la respirazione del fango, $r_{O,end}$. La procedura per la determinazione della tossicità sul fango avviene come segue:

- (1) si determina $r_{O,end}$ del fango attivo nel sistema in deossigenazione;
- (2) si risatura in ossigeno la sospensione di fango attivo;
- (3) al raggiungimento della concentrazione di equilibrio, $S_{O,end}$, si aggiunge una certa concentrazione di intossicante;
- (4) dopo un tempo appropriato (usualmente un'ora) si ridetermina $r_{O,end}$, il quale, causa l'addizione di tossico, è normalmente inferiore al primitivo valore.

(5) la percentuale di inibizione, I , di $r_{O,end}$ è quindi valutata come segue:

$$I = \frac{r_{O,end} - r_{O,end}'}{r_{O,end}} \cdot 100 \quad [6.35]$$

dove

$r_{O,end}'$ = velocità di respirazione endogena dopo l'aggiunta di composto tossico [$M L^{-3} T^{-1}$].

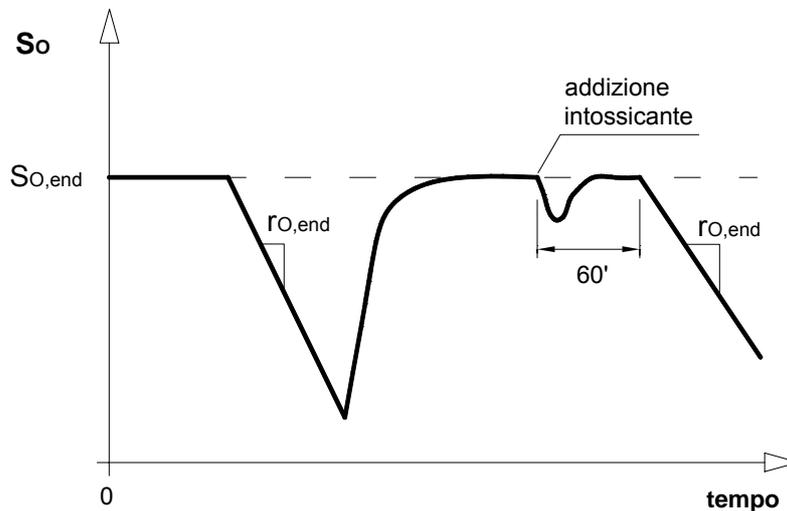


Figura 6.19. Test per la valutazione della tossicità sulla velocità di consumo endogeno dell'ossigeno.

6.8.2 TEST RESPIROMETRICO PER LA VALUTAZIONE DELL'INIBIZIONE ETEROTROFA

Alcuni composti contenuti nei reflui possono provocare, se presenti oltre una certa concentrazione, una tossicità nei confronti delle biomasse sospese nel fango attivo, con la conseguenza di peggiorarne la

normale attività biodegradativa nei confronti dell'intero refluo. L'azione tossica di questi composti può esplicarsi anche solo nei confronti di alcune popolazioni di microrganismi del fango attivo, le quali, come risposta, possono nel tempo acclimatarsi ad una concentrazione di tossico o possono ridursi in seguito alla crescita selettiva, all'interno della biomassa, di specie microbiche meno indebolite dalla presenza di quel tossico. Se la riduzione delle specie microbiche o della loro attività operata da un tossico dovesse essere importante, l'intero processo biologico di un impianto di trattamento sarebbe compromesso.

Il veloce metodo di seguito riportato è adatto ad esaminare la tossicità a breve termine, quindi nell'arco di alcune ore. Per la valutazione dell'inibizione a lungo termine, è invece necessario porre il fango attivo a contatto con la sostanza tossica per un tempo prossimo all'età del fango. Il test respirometrico si basa sull'esecuzione di una successione di prove effettuate immettendo concentrazioni crescenti di sostanza ritenuta inibente e, separatamente, di substrato di controllo solubile rapidamente biodegradabile. Da ciascuna prova si misura la massima velocità di consumo di ossigeno sviluppata.

Usando un composto rapidamente biodegradabile, un aumento della sua concentrazione nel fango attivo non riduce la velocità di consumo dell'ossigeno. Al contrario, l'equazione di Monod [1.7] afferma che quanto più aumenta la concentrazione di substrato tanto più ne aumenta la velocità di scomparsa, dS/dt , e quindi anche $r_O(t)$, che è direttamente proporzionale alla velocità di ossidazione del substrato, come osservabile dall'equazione [6.20], espressa ora nella seguente forma, sempre in riferimento alle cinetiche eterotrofe di ossidazione di substrato carbonioso solubile:

$$\frac{dS_s}{dt} = \frac{1}{1 - Y_H} \cdot r_{O,ex}(t) \quad [6.36]$$

Un composto tossico, invece, induce una inibizione dell'attività bio-ossidativa tanto maggiore quanto più consistente è la sua presenza

nel fango attivo. Per questo motivo, l'inibizione è rilevata in questo test osservando la diminuzione di $r_O(t)$ all'aumentare della concentrazione di tossico fornita al campione di fanghi attivi.

Una *curva di inibizione* riferita a un substrato sospetto di tossicità è una successione di valori R_i funzione della concentrazione di composto inibente nel respirometro, dove R_i è definito dall'equazione [6.37] e varia da 0, cui corrisponde totale inibizione, a 1 nel caso in cui non si verifica apprezzabile tossicità. Valori di poco superiori a 1 indicano una velocità di consumo superiore a quella manifestabile con il substrato facilmente biodegradabile.

$$R_i = \frac{r_{O,tot}(S_{toss})}{r_{O,tot}(S_S)} \quad [6.37]$$

dove

$r_{O,tot}$ = massima velocità di consumo di ossigeno, sempre calcolabile come definito al paragrafo 6.2, equazioni [6.2] e [6.2a]

S_{toss} = concentrazione di composto tossico introdotta

$r_{O,tot}$ = massima velocità di consumo dell'ossigeno disciolto in seguito a introduzione di una concentrazione S_S di substrato solubile rapidamente biodegradabile uguale alla concentrazione S_{toss} .

L'ottenimento di una curva sperimentale di inibizione richiede lo svolgimento delle seguenti operazioni:

(1) Preaerazione di un campione di fango attivo e aggiunta di inibitore della nitrificazione (alliltiourea alla consueta concentrazione).

(2) Immissione del volume desiderato di campione di fango attivo nel respirometro, rispettando globalmente quanto precisato al paragrafo 6.3.

(3) Misura della concentrazione di ossigeno disciolto nel campione di fango attivo, inizio dell'aerazione fino a raggiungimento e a mantenimento della concentrazione di saturazione dell'ossigeno $S_{O,end}$.

(4) All'istante dell'interruzione dell'aerazione, dosaggio di una quantità $S_{S,1}$ relativamente bassa di substrato solubile rapidamente biodegradabile (ad esempio 10 mg COD/l di acetato di sodio o acidi organici a catena corta).

(5) Calcolo di un primo valore del tasso di respirazione $r_{O,tot\ i}(S_{S,1})$.

(6) Prosecuzione dei tests ripetendo i passi (2), (3) e (4), immettendo concentrazioni via via crescenti (ad esempio del doppio) di substrato rapidamente degradabile, al fine di disporre di una sequenza di almeno 5 punti di $r_{O,tot\ i}(S_{S,i})$.

(7) Ripetizione dei passi (1)-(5), utilizzando il composto tossico alle stesse concentrazioni di COD usate per l'acetato di sodio, ottenendo una sequenza di almeno 5 punti $r_{O,tot\ i}(S_{toss,i})$.

(8) Per ciascuna coppia di valori $[r_{O,tot\ i}(S_{S,i}) ; r_{O,tot\ i}(S_{toss,i})]$, ottenuta necessariamente con la medesima concentrazione di COD, determinare R_i come definito dalla [6.37].

(9) Costruzione della curva di inibizione ponendo, su grafico cartesiano, in ordinate le quantità R_i funzioni della relativa concentrazione di tossico, come COD.

Le curve di inibizione ottenibili possono essere fatte rientrare nelle cinque classi di seguito definite e rappresentate in figura 6.20.

CURVA 1. Assenza di intossicazione. - Al crescere della concentrazione, la velocità di consumo dell'ossigeno aumenta più della corrispondente velocità ottenuta con substrato solubile.

CURVA 2. Assenza di intossicazione. - Al crescere della concentrazione di tossico, i valori di r_O riscontrati sono costantemente uguali ai corrispondenti valori rilevati con substrato solubile.

CURVA 3. Presenza di intossicazione oltre una soglia. L'inibizione appare solo oltre il superamento di una soglia di concentrazione di tossico, misurabile al punto di massimo della curva.

CURVA 4. Presenza di intossicazione. - L'inibizione aumenta più che proporzionalmente con la concentrazione del tossico.

CURVA 5. Presenza di forte intossicazione. - L'inibizione si manifesta anche per basse concentrazioni del composto tossico.

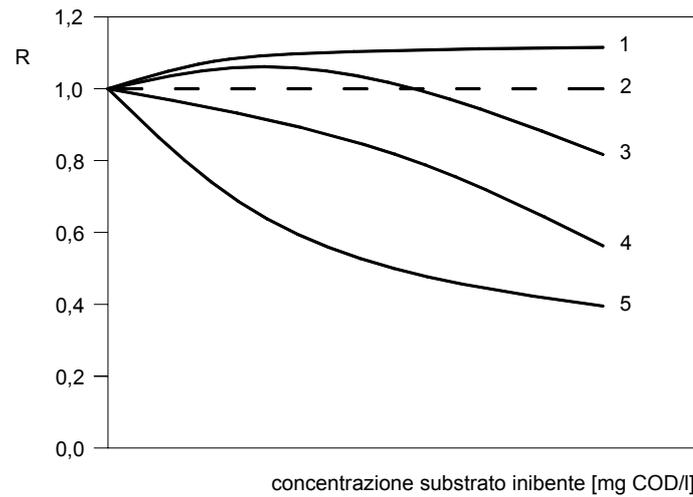


Figura 6.20. Grafico delle curve di R_i da tests respirometrici per la valutazione dell'inibizione degli eterotrofi.