



POLITECNICO DI MILANO

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale
Sezione Ambientale

Politecnico di Milano

Corso di laurea magistrale in ingegneria per l'ambiente e il territorio

A.A. 2013-2014



Valutazione della trattabilità dei reflui della stampa tessile digitale
mediante biomassa anammox

Relatore: Prof. Roberto Canziani

Correlatori: dott. ing. Tommaso Lotti,
dott. ing. Davide Scaglione

Federico Niccolini
Matr. 799398



Ringraziamenti

Ringrazio la mia famiglia per il sostegno che ha sempre saputo donarmi costantemente in questi anni, un elenco di ciò che hanno saputo donarmi sarebbe riduttivo e di questo li ringrazio di cuore.

Ringrazio Paolo, caro amico di famiglia, che mi ha aiutato con consigli preziosi nella scelta della tesi e del relatore.

Ringrazio il Prof. Roberto Canziani, l'ing. Tommaso Lotti e l'ing. Davide Scaglione per la competenza, la disponibilità e la pazienza dimostratami durante tutta la preparazione del lavoro. Li ringrazio non solo perché saldi punti di riferimento ma anche per essere riusciti a trasmettermi il loro entusiasmo e ad accogliermi nel loro gruppo di ricerca.

Ringrazio il "team" di laboratorio: Enrico, Laura, Roger per l'aiuto datomi e, in particolare, Glauco per l'introduzione al mondo del laboratorio, la pazienza ed il supporto durante le prove sperimentali che ho svolto.

Ringrazio i miei compagni di laboratorio per la compagnia e la condivisione delle esperienze "sul campo". Grazie Alberto, Davide, Francesca, Lucia e Paolo.

Ringrazio i miei amici che mi hanno accompagnato anche nei momenti difficili, sono stati preziosi elementi di confronto, sprono e sostegno reciproco. In particolare grazie Ettore, Marco, Alessandro, Lorenzo e Alessia.



Sommario

1	Introduzione.....	1
1.1	Inquadramento del problema	1
1.2	Finalità del lavoro.....	4
2	Lavorazioni tipiche della filiera tessile.....	6
3	Processo di stampa digitale.....	8
3.1	Principio di funzionamento	8
3.1.1	Stampa digitale a flusso continuo	8
3.1.2	Stampa digitale del tipo “goccia a richiesta” (o Drop on Demand, DoD)	9
3.2	Tipologia additivi utilizzati.....	9
3.3	Alternative ambientalmente efficienti	11
3.4	Caratteristiche acque di scarico (dati di letteratura)	11
3.4.1	Dati di letteratura	12
3.4.2	Distretto serico comasco	12
4	Metodi di separazione dell’urea.....	13
4.1	Osmosi inversa	14
4.2	Recupero dell’urea; valutazioni delle diverse opzioni tecnologiche.....	14
5	Idrolisi urea	16
5.1	Ureolisi	16
5.2	Inibizione dell’enzima ureasi	17
6	Processi chimico-fisici di riduzione dell’azoto	17
6.1	Strippaggio dell’ammoniaca	17
6.2	Evaporazione e concentrazione	19
6.3	Precipitazione di fosfato di ammonio	19
7	Metodi biologici rimozione azoto.....	20
7.1	Ciclo dell’azoto	20
7.2	Trattamento convenzionale: nitrificazione-denitrificazione	21
7.2.1	Nitrificazione.....	21
7.2.2	Denitrificazione.....	22
7.3	Nitritazione-denitritazione.....	22
7.4	Parziale nitrosazione-ossidazione anaerobica di ammonio (anammox).....	24
7.4.1	Stechiometria e cinetica della reazione anammox	25



7.4.2	Implementazione processo anammox	26
7.4.3	Test di attività anammox	28
7.4.4	Inibizione dell'attività anammox.....	29
8	Progetti di ricerca per rimozione dell'azoto – Considerazioni conclusive	31
8.1	Tecnologie per il trattamento di acque di scarico da processi di stampa digitale: ipotesi preliminari .	32
8.2	Tipologie impiantistiche realizzabili	32
9	Materiali e metodi	33
9.1	Origine della biomassa	33
9.2	Prove manometriche.....	33
9.2.1	Apparato sperimentale utilizzato per le prove manometriche	34
9.2.2	Procedura sperimentale prove manometriche	34
9.2.3	Procedura di elaborazione delle prove manometriche.....	36
9.3	Pretrattamento aerobico	41
9.4	Determinazione di attività ed inibizione dei batteri AOB esposti a reflui da stamperia digitale	41
9.5	Pretrattamento di filtrazione su membrana	42
10	Risultati	42
10.1	Risultati prima prova sperimentale: refluo tessile equalizzato – stamperia Seride.....	42
10.2	Risultati seconda prova sperimentale: refluo tessile equalizzato – stamperia Lipomo	47
10.3	Risultati terza prova sperimentale: refluo tessile equalizzato – stamperia Pinto.....	53
10.4	Risultati quarta prova sperimentale: refluo tessile concentrato – stamperia Seride	59
10.5	Risultati quinta prova sperimentale: refluo tessile concentrato – stamperia Lipomo.....	66
10.6	Risultati sesta prova sperimentale: refluo tessile concentrato – stamperia Pinto	74
11	Discussione	81
11.1	Fattibilità del processo di rimozione autotrofa del carico di azoto da reflui tessili equalizzati da stamperia digitale	81
11.1.1	Biomassa anammox	81
11.1.2	Biomassa AOB esposta a reflui tessili equalizzati da stamperia digitale	86
11.2	Fattibilità del processo di rimozione autotrofa del carico di azoto da reflui tessili concentrati da stamperia digitale	88
11.2.1	Biomassa anammox	88
11.2.2	Biomassa AOB esposta a reflui tessili concentrati da stamperia digitale	96
12	Conclusioni.....	98
12.1	Prove su reflui tessili equalizzati da stamperia digitale	98



12.2	Prove su reflui tessili concentrati da stamperia digitale.....	99
12.3	Considerazioni finali.....	100
13	Sviluppi futuri.....	101
14	Bibliografia.....	102
15	Sitografia.....	107
16	Appendice.....	109



Sommaro delle figure

Fig. 1.1 - Ripartizione delle aziende del distretto serico comasco per classe di fatturato nel 2011. Elaborazione svolta da SMI su AIDA/registro imprese (sito AA.VV., 2012).	1
Fig. 1.2 - Analisi trimestrale dell'export del settore tessile-abbigliamento nel periodo 2008-2012 (SMI su ISTAT Coeweb, sito AA.VV., 2012).	2
Fig. 1.3 - Quota percentuale sulle esportazioni nel 2012 rapportata alla variazione percentuale del periodo 2008-2012 (fonte SMI su UNCTAD, sito AA.VV., 2014).	2
Fig. 1.4 - Rappresentazione delle fasi e delle tempistiche necessarie alla stampa di una nuova linea di prodotti (Gupta, 2001).	4
Fig. 2.1 - Rappresentazione dello schema delle lavorazioni tipiche di una filiera di finissaggio tessile.	6
Fig. 7.1 - Ciclo dell'azoto (Van Hulle et al., 2010).	20
Fig. 7.2 - Nitrificazione-denitrificazione biologica "via nitrito" (Scaglione, 2012).	23
Fig. 7.3 - Minimo SRT per AOB, NOB in funzione della temperatura (Hellings et al., 1998).	24
Fig. 7.4 - Trasformazione anammox rapportata al ciclo dell'azoto (Lotti et al., 2011).	25
Fig. 7.5 - Schema semplificato del catabolismo anammox. I riquadri romboidali rappresentano i substrati, i quadrati, invece, gli intermedi di reazione e, infine, i cerchi indicano i prodotti (Lotti et al., 2015).	25
Fig. 9.1 - andamento tipico per test di attività anammox (Scaglione et al., 2009).	37
Fig. 9.2 - a tratto continuo la retta di regressione per la determinazione del metabolismo eterotrofo, a tratto punteggiato la curva di misure manometriche sperimentali con origine degli assi coincidente con l'istante di iniezione, tratteggiata la curva di pressione originata da metabolismo solo anammox.	39
Fig. 9.3 - andamento tipico del rateo di produzione di N ₂ [mmol/min] in funzione del tempo della prova oxitop. Dopo una prima fase di assestamento derivante dall'iniezione dei substrati (evidenziata in verde) si individua un plateau corrispondente alla massima attività batterica anammox (individuato in rosso).	39
Fig. 10.1 - attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Seride.	46
Fig. 10.2 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Seride.	47
Fig. 10.3 - attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Lipomo.	51
Fig. 10.4 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Lipomo.	52
Fig. 10.5 - attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Pinto.	57
Fig. 10.6 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Pinto.	58
Fig. 10.7 - attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui concentrati da stamperia Seride.	65
Fig. 10.8 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui concentrati da stamperia Seride.	65
Fig. 10.9 - attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui concentrati della stamperia Lipomo.	71
Fig. 10.10 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui concentrati della stamperia Lipomo.	72
Fig. 10.11 - attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui concentrati della stamperia Pinto.	79
Fig. 10.12 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui concentrati della stamperia Pinto.	79
Fig. 11.1 - confronto delle concentrazioni di TKN e NH ₄ ⁺ -N per il refluo tessile equalizzato tal quale proveniente dalle diverse stamperie digitali considerate.	84
Fig. 11.2 - confronto delle concentrazioni di TKN e NH ₄ ⁺ -N per il refluo tessile equalizzato sottoposto a pretrattamento biologico proveniente dalle diverse stamperie digitali considerate.	84



Fig. 11.3 – confronto dell’attività specifica anammox SAA per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.	85
Fig. 11.4 – confronto dell’inibizione percentuale della biomassa anammox per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.....	85
Fig. 11.5 – confronto dell’attività mantenuta percentuale della biomassa anammox per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.....	86
Fig. 11.6 - confronto dell’attività batterica AOB [$\text{gN-NH}_4^+ \text{gVSS}^{-1} \text{h}^{-1}$] per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.....	87
Fig. 11.7 - confronto dell’attività mantenuta percentuale dei batteri AOB per il refluo equalizzato tal quale per stamperia di provenienza.....	87
Fig. 11.8 - confronto dell’attività mantenuta percentuale dei batteri AOB per il refluo equalizzato aerato per stamperia di provenienza.....	88
Fig. 11.9 - confronto delle concentrazioni di TKN e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ per il refluo tessile concentrato tal quale proveniente dalle diverse stamperie digitali considerate.....	93
Fig. 11.10 - confronto delle concentrazioni di TKN e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ per il refluo tessile concentrato sottoposto a pretrattamento biologico proveniente dalle diverse stamperie digitali considerate.....	93
Fig. 11.11 - concentrazioni di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ al termine delle prove batch di attività anammox per le diverse tipologie di refluo tessile concentrato derivanti dalle diverse stamperie digitali.....	94
Fig. 11.12 - concentrazione di urea al termine delle prove batch di attività anammox per le diverse tipologie di refluo tessile concentrato derivanti dalle diverse stamperie digitali. La concentrazione di urea risulta coincidente con la componente non ammoniacale del TKN.....	94
Fig. 11.13 - confronto dell’attività specifica anammox SAA per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.....	95
Fig. 11.14 - confronto dell’inibizione percentuale della biomassa anammox per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.....	95
Fig. 11.15 - confronto dell’attività mantenuta percentuale della biomassa anammox per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.....	96
Fig. 11.16 - confronto dell’attività batterica AOB [$\text{gN-NH}_4^+ \text{gVSS}^{-1} \text{h}^{-1}$] per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.....	97
Fig. 11.17 - confronto dell’attività mantenuta percentuale dei batteri AOB per il refluo concentrato tal quale per stamperia di provenienza.....	97
Fig. 11.18 - confronto dell’attività mantenuta percentuale dei batteri AOB per il refluo concentrato aerato per stamperia di provenienza.....	97
Fig. 16.1 – fotografia del cambiamento di colore del refluo concentrato tal quale della stamperia Seride prima (sinistra) e dopo (destra) la prova OxiTop.....	109
Fig. 16.2 – report sintetico dei parametri di conduzione e di processo del pretrattamento aerobico ad alto carico con rapporto F/M=0,1217.....	110



Sommaro delle tabelle

Tab. 1.1 - Confronto tra valori normativi cogenti (D.Lgs 152/06) e range di valori dei reflui scaricati in fognatura da stamperie digitali.	4
Tab. 1.2 - contributo del settore stampa in Alto Seveso (dati Larianadepur, 2014).	5
Tab. 3.1 – portate trattate da Larianadepur nel 1999 (Progetto UE TIEPRINT).	12
Tab. 3.2 – Portate trattate da Comodepur nel 1999 (Progetto UE TIEPRINT).....	12
Tab. 3.3 – Dati analitici per il distretto serico comasco (Progetto UE TIEPRINT).	12
Tab. 7.1 - Fabbisogno di ossigeno e di COD dei diversi processi biologici (Van Hulle et al., 2010).	21
Tab. 8.1 - progetti di ricerca recentemente promossi dalla commissione europea.	31
Tab. 9.1 - composizione chimica delle soluzioni I, II.	35
Tab. 10.1 - caratteristiche refluo tessile grezzo stamperia Seride.	43
Tab. 10.2 - caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Seride.	43
Tab. 10.3 - analisi di ioni e metalli del refluo grezzo stamperia Seride.	44
Tab. 10.4 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.	44
Tab. 10.5 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.	45
Tab. 10.6 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".	45
Tab. 10.7 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.	46
Tab. 10.8 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame da stamperia Seride analizzato. ...	47
Tab. 10.9 - caratteristiche refluo tessile grezzo stamperia Lipomo.	48
Tab. 10.10 - caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Lipomo.	48
Tab. 10.11 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.	49
Tab. 10.12 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.....	49
Tab. 10.13 – valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.....	50
Tab. 10.14 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".	50
Tab. 10.15 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.	51
Tab. 10.16 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame da stamperia Lipomo analizzato	52
Tab. 10.17 – ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo tal quale e pretrattato da stamperia Lipomo.	53
Tab. 10.18 - caratteristiche refluo tessile grezzo stamperia Pinto.....	53
Tab. 10.19 - caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Pinto.....	54
Tab. 10.20 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.	54
Tab. 10.21 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.....	55
Tab. 10.22 - valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.....	55
Tab. 10.23 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".	56
Tab. 10.24 – concentrazione di azoto ammoniacale NH ₄ ⁺ -N a fine prova per ciascun refluo analizzato nella prova sul refluo equalizzato della stamperia Pinto (nota: N organico pressoché nullo).....	56
Tab. 10.25 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.	57



Tab. 10.26 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame da stamperia Seride analizzato. Valori di inibizione negativi indicano che l'attività batterica risulta superiore rispetto a quella del controllo.	58
Tab. 10.27 - ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo tal quale e pretrattato da stamperia Pinto.	59
Tab. 10.28 – caratteristiche del refluo tessile concentrato grezzo stamperia Seride.	59
Tab. 10.29 – caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Seride.	60
Tab. 10.30 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.	61
Tab. 10.31 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.	61
Tab. 10.32 - valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.	62
Tab. 10.33 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".	62
Tab. 10.34 – concentrazione di azoto ammoniacale $\text{NH}_4^+\text{-N}$, di azoto nitrico $\text{NO}_3^-\text{-N}$ e di ammoniaca libera $\text{NH}_3\text{-N}$ a fine prova per ciascun refluo analizzato nella prova sul refluo concentrato della stamperia Seride.	63
Tab. 10.35 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.	64
Tab. 10.36 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame da stamperia Seride analizzato.	65
Tab. 10.37 - ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo concentrato tal quale e pretrattato della stamperia Seride.	66
Tab. 10.38 – caratteristiche del refluo tessile concentrato grezzo stamperia Lipomo.	67
Tab. 10.39 – caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Lipomo.	67
Tab. 10.40 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.	68
Tab. 10.41 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.	68
Tab. 10.42 - valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.	69
Tab. 10.43 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".	69
Tab. 10.44 – concentrazione di azoto ammoniacale $\text{NH}_4^+\text{-N}$, di azoto nitrico $\text{NO}_3^-\text{-N}$ e di ammoniaca libera $\text{NH}_3\text{-N}$ a fine prova per ciascun refluo analizzato nella prova sul refluo concentrato della stamperia Lipomo.	70
Tab. 10.45 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.	71
Tab. 10.46 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame analizzato della stamperia Lipomo.	72
Tab. 10.47 - ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo concentrato tal quale e pretrattato della stamperia Lipomo.	73
Tab. 10.48 – caratteristiche del refluo tessile concentrato grezzo stamperia Pinto.	74
Tab. 10.49 – caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Pinto.	75
Tab. 10.50 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.	75
Tab. 10.51 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.	76
Tab. 10.52 - valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.	76
Tab. 10.53 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".	77



Tab. 10.54 – concentrazione di azoto ammoniacale $\text{NH}_4^+\text{-N}$, di azoto nitrico $\text{NO}_3^-\text{-N}$ e di ammoniaca libera $\text{NH}_3\text{-N}$ a fine prova per ciascun refluo analizzato nella prova sul refluo concentrato della stamperia Pinto.....78

Tab. 10.55 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.78

Tab. 10.56 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame analizzato della stamperia Pinto.
.....79

Tab. 10.57 - ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo concentrato tal quale e pretrattato della stamperia Pinto.81

Tab. 11.1 – rappresentazione dei valori di riferimento per il rateo specifico di rimozione del carico ammonico [$\text{gN-NH}_4^+ \text{gSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$] per ciascuna campagna di campionamento eseguita nel 2008 (Menin et al., 2008).86



1 Introduzione

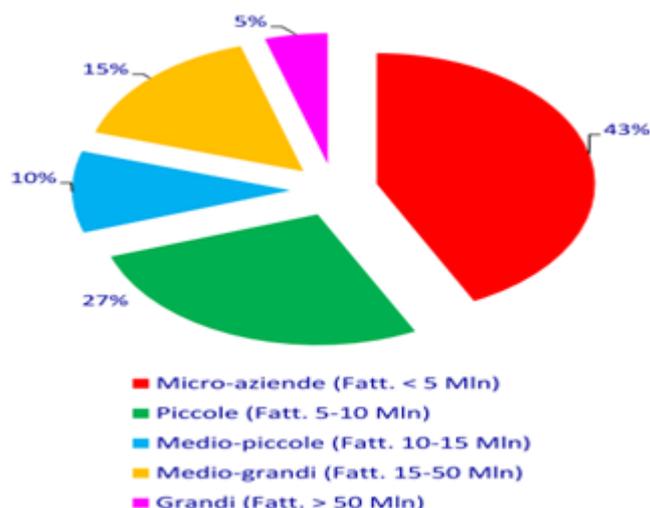
1.1 Inquadramento del problema

Il distretto serico comasco rappresenta un polo di eccellenza riconosciuto a livello nazionale ed internazionale che raggruppa imprese altamente specializzate, storicamente vocate alla competizione interna, assicurando competitività ad alto livello delle produzioni seriche.

La lavorazione della seta si sviluppò nel comasco dal XVI secolo a partire dalle industrie della lana, pertanto nel corso della sua tradizione secolare il distretto tessile comasco ha dovuto confrontarsi con numerosi problemi, tra i quali si riportano:

- la riduzione dei volumi di vendita associati a riduzioni generalizzate dei consumi e dei redditi pro-capite: circostanze manifestatesi in concomitanza delle guerre mondiali e della recente crisi economica;
- concorrenza derivante da prodotti sostitutivi della seta: emblematici i casi del rayon negli anni '30 e la diffusione negli anni '70 di nylon e fibre poliestere o acrilico (sito AA.VV., 2014b);
- concorrenza sui mercati internazionali dei prodotti serici: nel 1972 il primato della produzione serica passò dall'Italia alla Cina ed al Giappone, in tempi recenti si è aggiunta la concorrenza di Turchia, India e Thailandia. In genere si tratta di Paesi caratterizzati da minor costo del lavoro e da normative ambientali poco severe.

La crisi economica e la concorrenza internazionale rappresentano le maggiori criticità attuali per il comparto serico italiano, non solo comasco. Attualmente il distretto serico comasco raccoglie circa l'80% delle aziende seriche italiane contando 15942 addetti, 762 aziende tessili e 465 aziende di abbigliamento. Sulla base dell'ultimo censimento svolto nel 2011 da Unindustria di Como per ISTAT (sito AA.VV., 2012), in particolare prevalgono numericamente le imprese di piccole dimensioni (Fig. 1.1), testimonianza di un diffuso spirito di imprenditorialità e di intraprendenza con una fortissima vocazione all'export (sito AA.VV., 2014b), di diretta derivazione dalla secolare tradizione serica radicata nel territorio comasco.



Fonte: elab. SMI su AIDA Bureau van Dijk/Registro Imprese

Fig. 1.1 - Ripartizione delle aziende del distretto serico comasco per classe di fatturato nel 2011.

Elaborazione svolta da SMI su AIDA/registro imprese (sito AA.VV., 2012).



Il comparto tessile ha fortemente sofferto la crisi economica come testimoniato dal calo delle esportazioni negli anni 2008-2009 (Fig. 1.2), riuscendo comunque a risollevarsi e a mantenere il secondo posto in termini di quota percentuale sulle esportazioni a livello mondiale (Fig. 1.3). L'export si concentra su un mix produttivo di maglieria (1,3%), abbigliamento (30,9%) e tessile (67,8%, di cui il 70% è rappresentato da tessuti) (sito AA.VV., 2012).

Export Tessile-Abbigliamento: analisi per trimestre 2008-2012

(mln. € e var. % trimestre su trimestre corrispondente anno precedente)

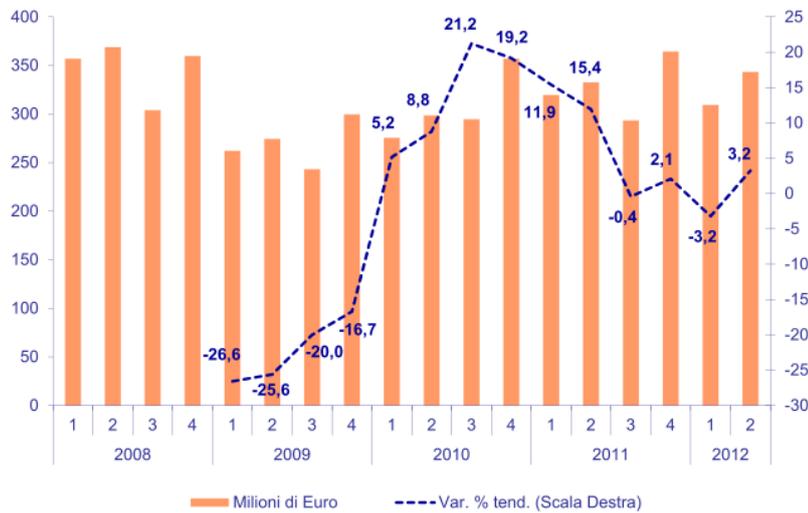


Fig. 1.2 - Analisi trimestrale dell'export del settore tessile-abbigliamento nel periodo 2008-2012 (SMI su ISTAT Coeweb, sito AA.VV., 2012).

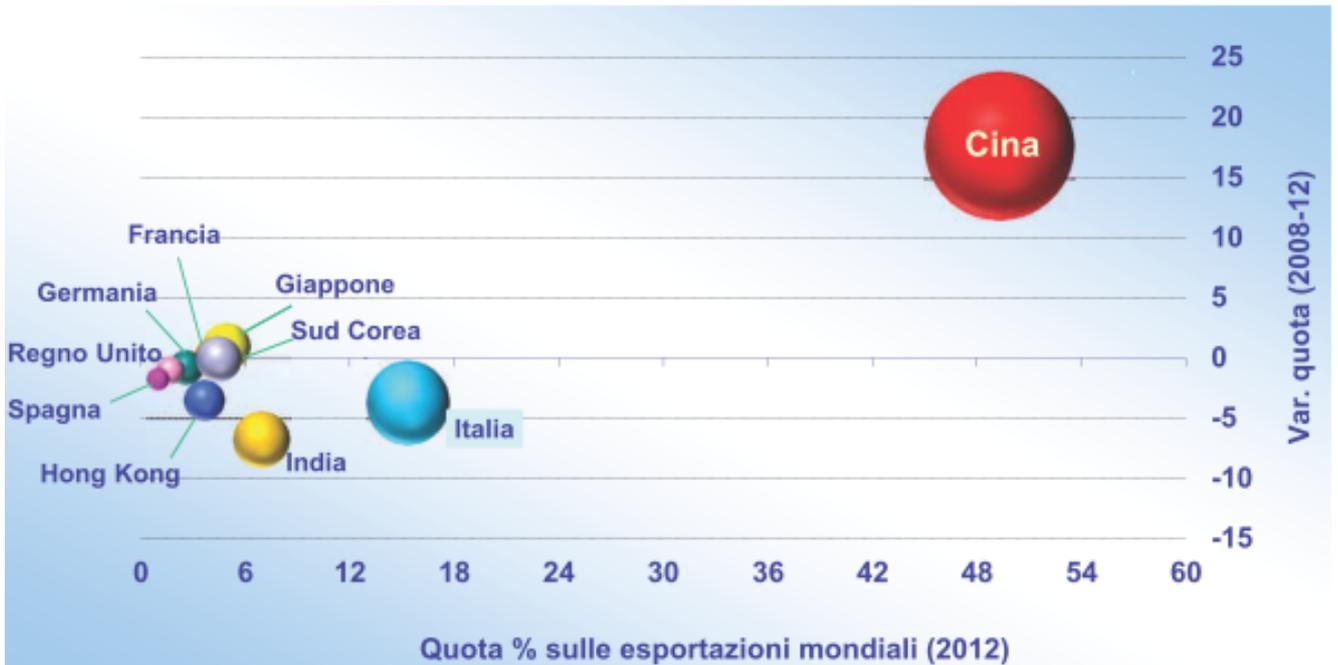


Fig. 1.3 - Quota percentuale sulle esportazioni nel 2012 rapportata alla variazione percentuale del periodo 2008-2012 (fonte SMI su UNCTAD, sito AA.VV., 2014).



L'export di Tessile-Abbigliamento della provincia di Como registra una crescita del +1,4% nel 2013, risultato di un tessile che conferma i livelli del 2012 (-0,2%) e di un settore abbigliamento cresce del +4,9% (SMI /Gruppo Filiera Tessile Unindustria Como, sito AA.VV., 2014a).

Confrontando la prestazione degli altri distretti tessili italiani, si rileva una crescita su base annua dell'export di tessile-abbigliamento pari al +1% per il distretto di Biella, mentre l'export del distretto di Prato cala del -0,4% (sito AA.VV., 2014a, 2014b). La tessitura serica italiana riporta complessivamente nel 2013 un incremento del fatturato totale pari al +2%, la ripresa dalla crisi economica e la risposta alla concorrenza internazionale derivano anche dall'applicazione di nuove strategie (sito AA.VV., 2014a):

- Investimento in innovazione tecnologica: requisito fondamentale per garantire competitività nel mercato, a titolo di esempio l'industria tessile tedesca investe in innovazione tipicamente 6,6% del fatturato.
- Riduzione dei costi sia fissi sia variabili: le strategie vincenti adottate dalle imprese risultano la delocalizzazione produttiva e l'innovazione tecnologica.
- Riduzione dei tempi di risposta al mercato: accorciare i tempi di risposta verso il consumatore finale, avvicinandosi a una configurazione del tipo "just in time" con riduzione delle scorte lungo tutta la filiera, minori perdite per smerciare le rimanenze e aumento delle vendite.
- Attuare partnership con clienti: realizzare rapporti di fiducia fornitori-clienti con scambio di informazioni rivolto allo sviluppo congiunto di particolari tipologie di prodotto e alla trasformazione degli ordini a ciclo stagionale in piani di sviluppo continuo.
- Investire in nuovi mercati: paesi concorrenti si rivelano interessanti mercati di sbocco per prodotti con maggior contenuto qualitativo e stilistico.

Molte aziende hanno puntato sul fattore innovazione adottando la tecnologia "stampa digitale" (conosciuta anche come "ink-jet printing", descritta nel capitolo successivo) in sostituzione dei metodi tradizionali di stampa conseguendo vantaggi rilevanti (Gupta, 2001):

- La stampa su tessile garantisce una vasta gamma di colori dal buon livello qualitativo sia per le fibre classiche del settore tessile (seta, cotone, viscosa, lana, poliestere), sia per tessuti tecnici di nuova realizzazione e di crescente interesse.
- La tecnologia "stampa digitale" può in prima approssimazione essere equiparata alla stampa digitale a getto d'inchiostro su carta, con trasferimento sul substrato di precise quantità di colorante, minimizzando gli sprechi di inchiostro tipici del processo di stampa convenzionale. L'ottimizzazione della fase di stampa determina una forte riduzione dei costi, rendendo molto appetibile questa tecnologia.
- L'adozione della tecnologia "stampa digitale" permette e la semplificazione e la velocizzazione del processo produttivo: sebbene la stampa convenzionale garantisca maggiori velocità di stampa con valori fino a $1800 \text{ m}_{\text{tela}} \text{ h}^{-1}$ rispetto ai $800 \text{ m}_{\text{tela}} \text{ ora}^{-1}$ della stampa digitale, quest'ultima risulta fortemente avvantaggiata nel caso di brevi produzioni frequentemente modificate ed aggiornate secondo il fenomeno della "fast fashion" che si è recentemente imposto sul mercato del tessile-abbigliamento. Le tempistiche di adeguamento sono infatti dell'ordine della settimana nel caso di stampa digitale e dell'ordine del mese nel caso di stampa convenzionale (Fig. 1.4). La maggior velocità di adattamento della stampa digitale deriva dal fatto che la progettazione del prodotto avviene con strumenti informatizzati che permettono l'immediata comunicazione con le teste di stampa senza perdita di informazione o di qualità del colore nella realizzazione della fase di stampa. Nel caso della stampa convenzionale il passaggio dalla fase di progettazione alla fase di stampa avviene per via analogica con onerosa messa a punto e fotoincisione dei quadri e/o dei rulli coinvolti nel processo di stampa.

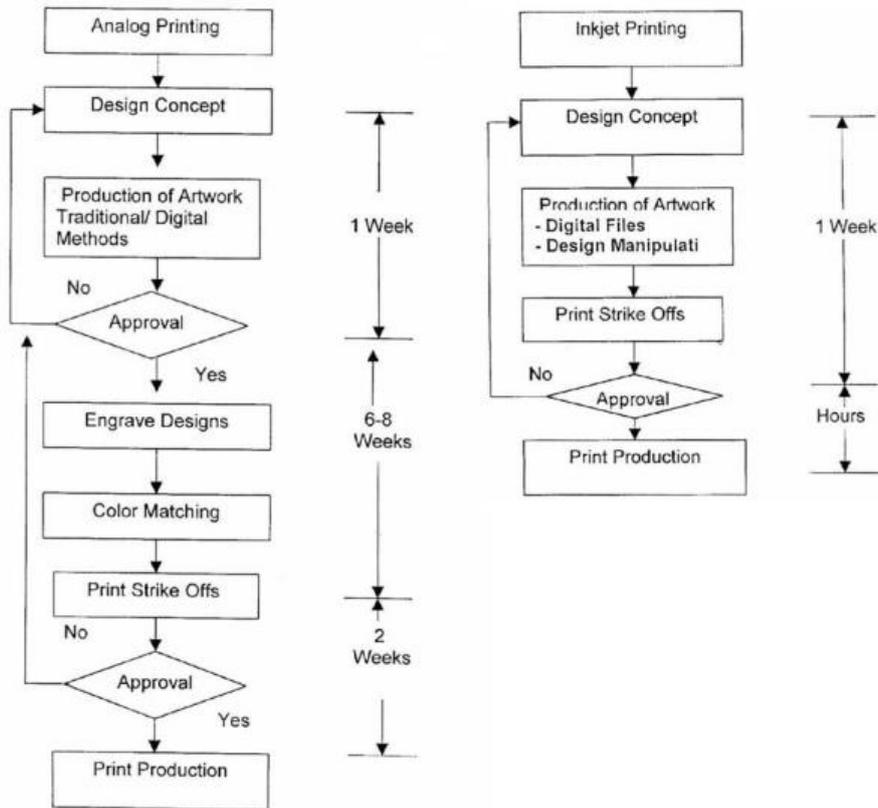


Fig. 1.4 - Rappresentazione delle fasi e delle tempistiche necessarie alla stampa di una nuova linea di prodotti (Gupta, 2001).

1.2 Finalità del lavoro

L'adozione della stampa digitale costituisce una delle risposte del distretto serico alle criticità cui è stato recentemente esposto e, sebbene abbia contribuito alla ripresa del settore, ha comunque determinato l'insorgere di nuove problematiche derivanti dall'inquinamento connesso al processo di stampa. Infatti, sebbene la stampa digitale determini minor rilascio di coloranti in ambiente rispetto ai metodi convenzionali, la necessità di intensi pre- e post- trattamenti determina scarichi fortemente carichi di azoto, principalmente urea (95%). I carichi inquinanti associati al refluo scaricato in fognatura sono riportati in Tab. 1.1. e messi a confronto con i valori limite per lo scarico in fognatura pubblica secondo il D. Lgs 152/06 (allegato 5, tabella 3):

Tab. 1.1 - Confronto tra valori normativi cogenti (D.Lgs 152/06) e range di valori dei reflui scaricati in fognatura da stamperie digitali.

Parametro	Valori per reflui da stampa digitale	Limite normativo per lo scarico in fognatura pubblica (D.Lgs 152/06)
pH	7-9,5	5,5-9,5
COD	400-800 mg L ⁻¹	≤500 mg L ⁻¹
NH ₄ ⁺ -N	35-300 mg L ⁻¹	≤22,4 mg L ⁻¹
Ntot	50-500 mg L ⁻¹	n.d.



I valori numerici assunti per i reflui da stampa digitale derivano da preliminari campionamenti sugli scarichi aziendali di stamperie rappresentative del distretto serico comasco. Va osservato che i valori sono comunque sito-specifici e dipendono dalla tipologia dei flussi scaricati (si può trattare di scarichi provenienti da singoli processi o del refluo complessivo dell'intero processo), dall'eventuale presenza di una vasca di equalizzazione e dal tempo di residenza di quest'ultima.

Il *range* di variabilità degli scarichi determina comunque valori allo scarico generalmente superiori ai limiti normativi previsti dal D.Lgs 152/06 per il COD e per lo ione ammonio in termini di azoto, tuttavia la presenza di tabelle consortili introdotte negli anni '70 (introdotte per agevolare il distretto ed in vista della ritrovata concorrenza internazionale) consente tuttora lo scarico del refluo tal quale in fognatura. Si determina quindi la necessità da parte delle aziende di introdurre un pretrattamento per la rimozione del carico di azoto per i seguenti motivi:

- tutelare la funzionalità degli impianti di depurazione consortili che sono gestiti con processi convenzionali e difficilmente potrebbero trattare con successo carichi di azoto così elevati derivanti dal progressivo espandersi della tecnologia di stampa digitale, con rischio di rilasciare un effluente trattato non corrispondente alle norme e passibile di inquinamento ed eutrofizzazione.
- tutelare le stesse aziende rispetto ad un probabile adeguamento della normativa attualmente vigente a livello nazionale/europeo.

La stampa digitale ha riportato nell'ultimo decennio una notevole crescita partendo dal 2% dei primi anni 2000 fino all'attuale 58% della produzione tessile totale, inoltre si stima il raggiungimento nel distretto serico comasco di quota 81% nel 2017 (dati Larianadepur, 2014). In virtù dei vantaggi derivanti da questa tecnologia, è infatti presumibile che entro pochi anni tutte le imprese si adegueranno, costituendo un distretto quasi interamente vocato alla stampa digitale, confinando la stampa serigrafica classica a prodotti di nicchia.

Si riporta in Tab. 1.2 il contributo del settore stampa nel bacino Alto Seveso (Larianadepur) in termini volumetrici e di carico di azoto totali annui conferiti all'impianto municipale di depurazione. Come accennato, la stampa digitale su tessile determina elevati carichi di azoto allo scarico inducendo le aziende interessate a richiedere deroghe in modo da continuare a scaricare in fognatura il refluo tal quale. Ne consegue che valutando l'incidenza delle volumetrie e dei carichi dei flussi con necessità di deroga rispetto ai quantitativi totali annui è possibile fornire una stima del contributo inquinante e delle problematiche associate alla stampa digitale su tessile.

Tab. 1.2 - contributo del settore stampa in Alto Seveso (dati Larianadepur, 2014).

	Volume autorizzato		Volume scaricato 2013		Carico azoto scaricato 2013	
	m ³ /anno	%	m ³ /anno	%	kg/anno	%
Totale stampa con necessità di deroga	802493	27,5	595140	24,6	126082	56,6
Totale stampa (stamperia e tintostamperia)	1607293	55,0	1331674	55,1	183176	82,2
Totale generale	2920606	100	2418157	100	222763	100



Il quadro così ricostruito evidenzia la criticità derivante dal completo passaggio della totalità delle aziende seriche alla stampa digitale dal momento che determinerebbe crescenti carichi di inquinamento da azoto in un'area a rischio di eutrofizzazione (si sottolinea la presenza del Lago di Como) e criticità per gli impianti consortili di depurazione. Ne consegue la necessità di ridurre la concentrazione dello scarico prima della sua immissione in fognatura, evitando sovraccarichi agli impianti centralizzati (così da preservarne l'adeguatezza e la funzionalità) o scarichi eccessivi di azoto dagli scolmatori di piena nel caso di reti fognarie di tipo misto.

Nel presente lavoro, dopo una breve descrizione dei processi di lavorazione del comparto della nobilitazione tessile si riporta una indagine preliminare delle tecnologie applicabili per la rimozione di elevati carichi di azoto per successivamente formulare una realizzazione impiantistica adottabile dalle singole aziende tessili in modo da ottenere adeguati risultati ambientali senza compromettere le funzionalità e la competitività del distretto serico comasco che rappresenta un'eccellenza italiana a livello mondiale da tutelare.

2 Lavorazioni tipiche della filiera tessile

Per inquadrare la lavorazione della stampa all'interno della filiera della nobilitazione tessile, si analizzano brevemente le principali fasi di una filiera completa (Fig. 2.1). Sebbene non tutte le imprese del distretto serico comasco realizzino tutte le fasi, affidandosi spesso a collaborazioni esterne, si dà una breve descrizione dell'intero ciclo produttivo per delineare un quadro generale dei processi che determinano i maggiori fenomeni di inquinamento.

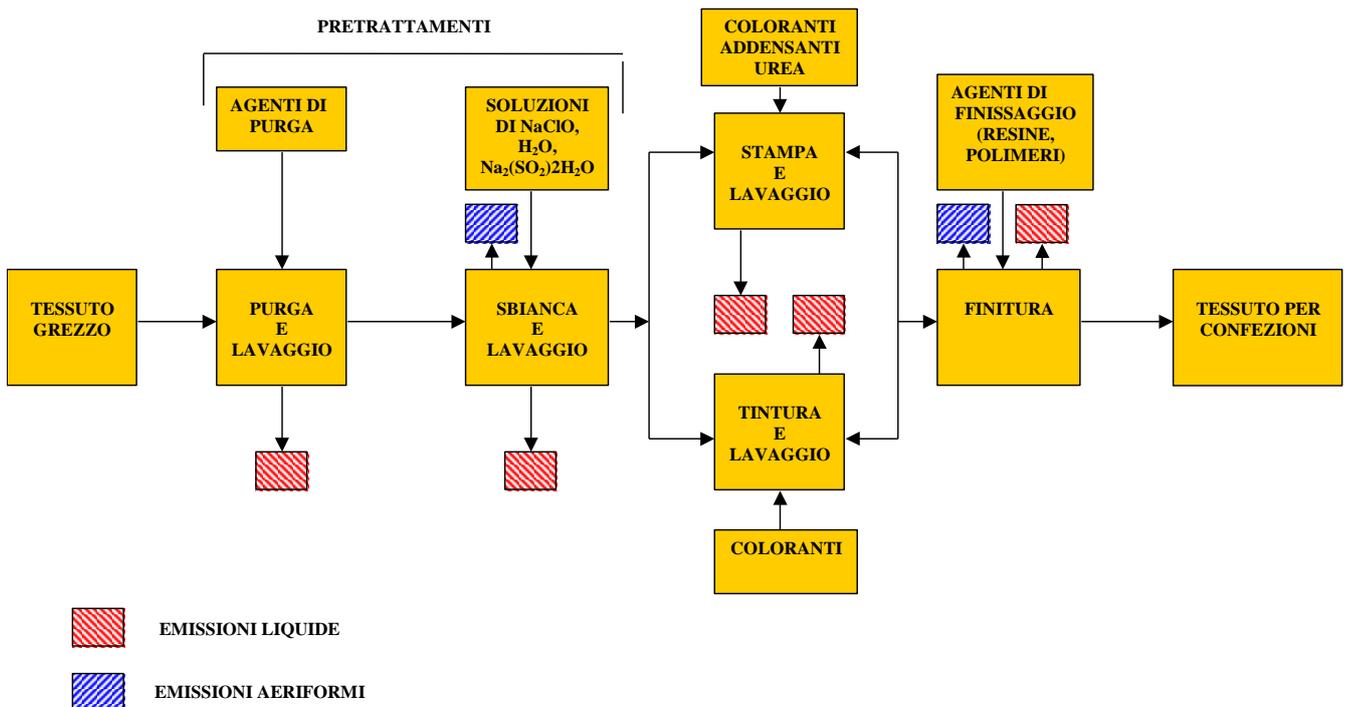


Fig. 2.1 - Rappresentazione dello schema delle lavorazioni tipiche di una filiera di finissaggio tessile.

Le principali fasi di trattamento realizzate all'interno di una filiera di nobilitazione tessile sono così descritte in sintesi da Bisschops and Spanjers (2003):



- **Purga:** consiste nella rimozione delle impurità del tessuto tramite l'utilizzo di agenti purganti quali detergenti, tensioattivi, sostanze alcaline e anti-schiumogeni. Il tessuto viene poi sciacquato per rimuovere le sostanze purganti che, aderendo superficialmente alle fibre di tessuto, impedirebbero il corretto svolgimento delle successive fasi di processo. I liquami derivanti dalla fase di purga hanno caratteristiche direttamente dipendenti dal tipo di tessuto, agenti e solventi purganti utilizzati. In genere si tratta di reflui con carichi non trascurabili di COD, salinità e con caratteristiche di aggressività chimica e di tossicità. Nel caso di tessuto grezzo di origine animale, è significativo il caso della lana, le cui acque di purga risultano fortemente inquinate. In questo caso una loro preventiva separazione concorre ad agevolare il trattamento complessivo degli altri reflui da stamperia.
- **Stampa serigrafica:** consiste nel trasferimento di colori sui tessuti secondo metodi tradizionali, avvalendosi di rulli e quadri di stampa. La fase di stampa serigrafica prevede l'utilizzo di un eccesso di coloranti che viene allontanata con le acque di lavaggio delle attrezzature di stampa, da cui consegue la quasi totalità del carico inquinante di metalli, della salinità e del colore dei reflui.
- **Stampa digitale:** nel processo di stampa digitale l'utilizzo di ugelli fini determina la necessità di utilizzare paste di stampa a bassa viscosità, determinando l'aggiunta e il dosaggio di additivi direttamente in vasca. Tra i vari additivi usati si distinguono per importanza l'urea e gli alginati, il cui ruolo consiste principalmente nel promuovere la solubilizzazione della pasta di stampa e favorirne il trasferimento e fissaggio sul tessuto..
- **Lavaggio:** alla fase di stampa seguono diversi lavaggi in successione per rimuovere il colore in eccesso e conferire solidità (cioè resistenza allo scolorimento) al tessuto. Nella filiera tessile si ricorre più volte ad interventi di lavaggio, pertanto non si individua un'univoca fase di lavaggio. Si introduce una fase di lavaggio successivamente alle fasi di progetto che operano il dosaggio sul tessuto di sostanze che potrebbero interferire con le fasi di processo seguenti. Le singole fasi di lavaggio determinano reflui con caratteristiche determinate dalle fasi di processo che le hanno generate e, nel complesso, assumono valori di temperatura e carichi inquinanti vari. Poiché le varie fasi di lavaggio costituiscono la maggior parte del fabbisogno idrico di un impianto tessile, è generalmente previsto il riutilizzo degli ultimi volumi idrici di lavaggio, decisamente meno inquinati. I primi bagni di lavaggio sono quelli che generano i maggiori carichi inquinanti di COD, azoto e colore. La segregazione e il trattamento separato di questi flussi potrebbe costituire una delle soluzioni per ridurre il carico complessivo di azoto da scaricare in fognatura.
- **Vaporizzazione:** consiste in una fase di fissaggio del colore e del disegno tramite trattamento del tessuto in bagni di vapore con limitata produzione di liquami da sottoporre a trattamento. Il vapore acqueo esercita, a caldo, tre funzioni fondamentali sotto l'aspetto chimico-fisico: 1) rottura dei ponti d'idrogeno tra le macromolecole delle fibre con ulteriore rigonfiamento di queste ultime, 2) dissoluzione di coloranti e ausiliari con rigonfiamento degli strati di addensante, 3) trasporto, diffusione del colorante e successivo sviluppo delle reazioni con il substrato. Per determinare una maggior velocità di diffusione si ricorre all'uso di vapore saturo a temperatura e pressione più elevate, o, in alternativa, a vapore surriscaldato. Poiché il vapore funge da sorgente sia di umidità sia di calore per il fissaggio del colore sulle fibre tessili, la fase di vaporizzazione non rappresenta una peculiarità della tecnologia inkjet printing, costituendo un'operazione standard nella filiera di produzione tessile.
- **Finissaggio:** consiste in interventi finalizzati a produrre tessuti di determinate caratteristiche, in particolare per aumentarne la durabilità e il comfort, nonché migliorare il disegno e il colore dei tessuti. Le operazioni di finissaggio possono essere di natura chimica o meccanica, in quest'ultimo caso senza generazione di reflui.



- Apprettatura: prevede il miglioramento delle caratteristiche del tessuto conferendo proprietà di resistenza, impermeabilità e consistenza. A tal proposito vengono in genere dosate soluzioni a base di amido, incorporate nel tessuto tramite rulli. Le acque di lavaggio da apprettatura vengono, in genere, scaricate senza essere riutilizzate determinando portate ridotte contenenti elevati carichi di BOD, COD e solidi sospesi. Nel caso di utilizzo di apprettanti a base di amido, la fase di apprettatura e di lavaggio determina fino al 50% del carico totale di BOD e di solidi sospesi. La sostituzione di apprettanti a base di amido con una sostanza sintetica equivalente come l'alcool polivinilico determina una riduzione del carico del BOD fino al 90%.

3 Processo di stampa digitale

3.1 Principio di funzionamento

La stampa rappresenta una speciale tipologia di tintura, definibile come “tintura localizzata” e differisce dalla classica stesura dei colori in soluzione prevedendo l'applicazione di coloranti sotto forma di paste da stampa (Babu and Parande, 2007).

La stampa digitale su tessuti avviene in modo analogo alla stampa digitale a getto d'inchiostro su carta, prevedendo il trasferimento di precisi quantitativi di inchiostro per la realizzazione di disegni e colori.

I sistemi di stampa digitale sono classificabili in riferimento alla dimensione o alle modalità di generazione delle gocce di inchiostro. Si trascura in questa sede la classificazione in base alla dimensione delle gocce di inchiostro poiché per applicazioni tessili la risoluzione di immagine (definita dal parametro “dots per inch”, dpi) non raggiunge livelli di accuratezza tipici di applicazioni stampa digitale in campo elettronico per la stampa di circuiti. In riferimento alle modalità di generazione delle gocce di inchiostro, si distinguono dispositivi stampa digitale di tipo continuo (Continuous flow) e di tipo goccia a richiesta (Drop on Demand, DoD).

3.1.1 Stampa digitale a flusso continuo

Nei dispositivi stampa digitale a flusso continuo un generatore ad alta frequenza assicura il pompaggio continuo dell'inchiostro tramite un fenomeno di cosiddetta “instabilità capillare”, derivante dal passaggio attraverso un ugello ristretto. Le gocce generate vengono successivamente caricate elettrostaticamente e indirizzate tramite piastre cariche di deviazione per la realizzazione del disegno di progetto.

A seconda che le gocce deviate con le piastre siano quelle indirizzate verso il tessuto o quelle in eccesso mantenute in sospensione per un utilizzo in un secondo momento, si distingue tra due diverse tipologie di stampanti (Gupta, 2001; sito: Politecnico di Milano, 2001):

- Ink-jet continuo “multilevel deflected”: le gocce deviate sono proiettate sul tessuto mentre le gocce caricate in modo opposto vengono avviate ad un apposito contenitore per il recupero. In questa configurazione si possono far assumere alle gocce d'inchiostro diversi valori di carica, permettendo la proiezione delle gocce a distanze variabili con la facoltà di stampare più linee in contemporanea raggiungendo una discreta velocità di stampa. La realizzazione di strisce di stampa riduce tuttavia la precisione e la qualità di stampa, al massimo di 240 dpi.
- Ink-jet continuo “binary deflected”: la deviazione elettrostatica interessa le gocce in eccesso per convogliarle al contenitore di recupero, mentre le gocce cariche vengono fatte cadere sul tessuto. Anche questa configurazione permette la realizzazione di strisce di stampa con buone velocità ma con inconvenienti analoghi a quelli dell'inkjet continuo “multilevel deflected”.



La tecnologia stampa digitale a flusso continuo necessita l'utilizzo di inchiostri ad elevata conduttività di agevole utilizzo. La ridotta vita utile delle testine a causa della tendenza alla rottura degli ugelli e la formazione di incrostazioni sulle piastre di carica e di deviazione determinano ridotte affidabilità di processo rendono preferibile l'implementazione di configurazioni "drop on demand" (vedi paragrafo successivo).

3.1.2 Stampa digitale del tipo "goccia a richiesta" (o Drop on Demand, DoD)

Nella configurazione DoD, le gocce di inchiostro vengono generate su richiesta del sistema senza generare un flusso continuo. La velocità di eiezione è inferiore rispetto alla configurazione a flusso continuo, diminuendo la velocità di lavoro, ma consente la semplificazione del processo, l'adozione di teste di stampa più economiche e caratterizzate da minor frequenza di guasti, in virtù dell'utilizzo intermittente. Si distinguono due tipologie di stampanti del tipo DoD:

- DoD piezoelettrico – a eccitazione meccanica: il colorante viene spinto fuori dall'ugello sfruttando la pressione generata dalla deformazione di una piastra piezoelettrica sottoposta ad impulsi elettrici (Changai et al., 2014). Per garantire l'uniformità delle gocce di inchiostro generate è necessario utilizzare inchiostri omogenei in termini di tensione superficiale, in quanto rappresenta la resistenza fornita all'eiezione della goccia attraverso l'ugello. Questa tipologia di stampante riporta buona affidabilità e coniuga buona risoluzione dei colori con una vita utile delle testine accettabilmente alta.
- DoD Termico ("Bubble-jet"): in questa configurazione le gocce di inchiostro sono spinte fuori dall'ugello a causa dell'espansione e del collasso di bolle di vapore generate per via termica all'interno della testina della stampante. Il raggiungimento di temperature dell'ordine dei 300°C determina l'utilizzo di inchiostri ad elevata stabilità termica per scongiurare fenomeni di otturazione degli ugelli (Changai et al., 2014). Questo tipo di stampanti permette buone risoluzioni (600 dpi), buona qualità e affidabilità.

Il recente sviluppo della tecnologia della stampa digitale si è concentrato sulla realizzazione di teste di stampanti sia del tipo continuo, sia DoD, in modo da favorire la velocità di prestazione e di aumentare l'affidabilità e risoluzione di stampa. La tecnologia DoD risulta generalmente preferita a quella a flusso continuo anche in virtù della maggior durata utile delle testine di stampa. La tecnologia di stampa digitale è inoltre fortemente favorita rispetto alla stampa tradizionale a rulli o a quadri, soprattutto per brevi cicli di produzione, sempre più comune nel mercato moderno, grazie alla maggior semplicità operativa e ai minori costi complessivi che compensano largamente la minor velocità di stampa (espressa in termini di metri di tela stampata al minuto; Gupta, 2001). la stessa fonte riporta che l'Italia ha rivestito un ruolo di leadership nell'applicazione della tecnologia della stampa digitale nel settore tessile, con numerose applicazioni in particolare nel Nord del Paese.

Valutando i trend dello scorso decennio, si prevede un progressivo incremento dello share di mercato della tecnologia stampa digitale nel mercato tessile (in virtù dell'imporsi di cicli di produzione short-run, logiche di mercato del tipo just-in-time) che renderà la stampa digitale su tessile la tecnologia che genera la maggioranza dei prodotti tessili stampati a livello mondiale.

3.2 Tipologia additivi utilizzati

La tecnologia di stampa digitale utilizza tipicamente inchiostri reattivi con limitate proprietà di fissaggio e pertanto necessita l'aggiunta di additivi per migliorare la fissazione delle tinture alle fibre dei tessuti. La qualità della stampa su tessile dipende dalle interazioni tra inchiostri e tessuto, in particolare elevate affinità tra fibra e pigmento comportano tipicamente buoni risultati in termini di qualità e di saturazione del



colore. Le caratteristiche chiave sono la tipologia di filato, il pretrattamento eseguito e la natura idrofoba piuttosto che idrofila della superficie del tessuto. D'altra parte gli additivi non possono essere direttamente incorporati nelle paste di stampa per mantenere valori di viscosità ridotti, elevata purezza permettendo il corretto funzionamento di ugelli fini ad alta frequenza di eiezione (Kaimouz et al., 2010). Il dosaggio di additivi concorre quindi nel realizzare buone prestazioni in termini di qualità d'immagine, di diffusione e penetrazione dell'inchiostro e anche di resistenza e di solidità del colore. In virtù della loro funzione propedeutica alla stampa, gli additivi vengono applicati sul tessuto in bagni dedicati situati prima della fase di stampa tessile digitale; gli additivi maggiormente utilizzati sono:

- Soluzioni di amido: vengono dosate in fase di apprettatura per conferire alle fibre tessili proprietà di resistenza, impermeabilità e consistenza. L'aggiunta di amidi e derivati determina carichi non trascurabili di BOD e di COD.
- Alginati: vengono dosati in qualità di addensanti per preservare la nitidezza dei bordi e dei contorni limitando il naturale effetto traspirante del tessuto, cambiando la naturale reologia della pasta di stampa, regolando la diffusione e dissoluzione delle tinture all'interno delle fibre di tessuto in particolare nella fase di fissaggio a vapore. Si preferisce usare alginato di sodio in virtù delle sue caratteristiche di stabilità anche durante fasi di fissaggio ad alta temperatura, per la sua immediata solubilità e per le trascurabili reazioni con le tinture, preservando quindi le qualità e caratteristiche di quest'ultime.
- Urea: la quantità di urea nel mix di pretrattamento rappresenta il fattore che maggiormente determina la resa di colorazione di tessuti tramite stampa digitale. L'urea facilita il passaggio delle tinture di stampa dallo strato di addensante alle fibre di tessuto fungendo da solvente per le tinture reattive e determinando al contempo il rigonfiamento delle fibre tessili così da favorire la diffusione dei colori al loro interno. Nella fase di fissaggio del colore, che avviene per evaporazione, l'urea funge da assorbitore di umidità e di tintura contribuendo a far aderire il colore alle fibre di tessuto. La quantità di urea dosata determina quindi la facoltà degli inchiostri di superare lo strato di addensante e di penetrare all'interno delle fibre tessili. Tuttavia per buoni valori di *chroma* (caratteristica di lucentezza del colore direttamente correlata allo spessore di tintura accumulato sulla superficie delle fibre e non al quantitativo di colore penetrato nel tessuto) è necessario limitare l'infiltrazione delle tinture all'interno delle fibre, favorendone l'accumulo superficiale tramite accurati rapporti di urea/addensante. Il dosaggio in eccesso di urea determina risultati scadenti in termini di qualità del colore dovuti all'eccessiva infiltrazione delle tinture attraverso i tessuti, con colorazione non voluta del lato posteriore dei tessuti e colorazione insufficiente sul lato desiderato. Inoltre, in fase di fissaggio a vapore, valori eccessivi di urea possono determinare l'idrolisi delle paste di stampa con basse rese complessive di trasferimento del colore.
- Agenti alcalini: vengono dosati nella fase di purga ed hanno la duplice funzione di rimuovere le impurità del tessuto e di incrementare le capacità di realizzare ombreggiature con le tinture reattive tipicamente utilizzate. La presenza di agenti alcalini determina la ionizzazione di gruppi idrossili nel tessuto rendendoli disponibili alla fissazione di inchiostri reattivi. Tipicamente si preferisce il dosaggio di bicarbonato in virtù del ridotto costo di mercato e della stabilità che induce nella maggioranza delle tinture commercialmente disponibili (Choi et al., 2005). Il bicarbonato di sodio ha inoltre l'effetto benefico di promuovere l'interazione fibra-tintura nella fase di fissaggio a vapore. La somministrazione di agenti alcalini determina tuttavia l'innalzamento del pH del refluo con conseguenti problemi di trattamento.



Come accennato, il trasferimento e il fissaggio complessivo del colore è determinato dal binomio urea-addensante (tipicamente alginati), in cui il primo favorisce la solubilizzazione delle paste di stampa nel tessuto con il contemporaneo trattenimento sia di acqua sia di coloranti, mentre il secondo limita e controlla la diffusione delle gocce di inchiostro spruzzate così da scongiurare aloni e imprecisioni. Il rapporto tra le due componenti superficiali determina le caratteristiche cromatiche e la resa di trasferimento del colore. Nel caso del classico binomio urea-alginato di sodio, l'alginato conferisce elevata viscosità, con rigonfiamento del tessuto nella fase di applicazione del colore. Viceversa, nella fase di fissaggio a vapore, l'urea prevale con il suo processo di cristallizzazione, determinando la morfologia di finissaggio e le caratteristiche di umidità e bagnabilità della pezza (Haidara et al., 2004) con definizione dei disegni e dei colori finali di progetto.

3.3 Alternative ambientalmente efficienti

Al fine di migliorare le prestazioni in termini ambientali del processo di stampa digitale senza tuttavia compromettere la funzionalità di processo, si può prevedere la sostituzione di alcune sostanze tipicamente utilizzate che determinano fenomeni di inquinamento:

- Urea: l'eliminazione dell'urea dal ciclo produttivo tessile permetterebbe la quasi completa rimozione preventiva del carico di azoto. Sebbene l'utilizzo di urea rappresenti un modello di processo affermato, è stata riconosciuta in letteratura la necessità di trovare alternative ambientalmente più sostenibili (Ahmed et al., 2006). In letteratura sono stati proposti: 1) la sostituzione diretta dell'urea con edato di sodio, consentendo la contestuale possibilità di azzerare l'aggiunta di agenti alcalini (Ahmed et al., 2006); 2) il cambiamento del modello produttivo tessile del tipo stampa digitale sostituendo la fase di dosaggio dell'urea con una fase di trattamento del tessuto tramite plasma di O_2 a bassa temperatura (Fang et al., 2007). Le alternative all'urea costituiscono tuttavia casi di studio scarsamente applicati ed in fase di approfondimento a cui vengono, almeno momentaneamente, preferiti i processi classici di stampa digitale a base urea in virtù dell'affidabilità di processo e della convenienza in termini di costi operativi.
- Inchiostri di tintura con inchiostri a pigmento (Savvidis et al., 2013): il passaggio ad inchiostri a pigmento viene giustificato dall'origine naturale dei pigmenti ("natural green dyes") con conseguente più agevole capacità di trattamento dei reflui e con vantaggi ambientali derivanti anche dalla sostenibilità della materia prima utilizzata. L'effettivo imporsi di inchiostri a pigmento dipenderà in futuro dalle quote di mercato che sapranno ritagliarsi in funzione della loro appetibilità in termini di prezzo. Dal punto di vista del livello qualitativo, gli inchiostri a pigmento possono rappresentare una reale alternativa agli inchiostri a base di tintura.

3.4 Caratteristiche acque di scarico (dati di letteratura)

La tecnologia stampa digitale con utilizzo di ugelli fini per l'indirizzamento dell'inchiostro costituisce una soluzione di processo affermata in tempi recenti sostituendo le metodologie tradizionali e le altre tecnologie di stampa che si avvalgono di rulli piuttosto che di quadri di stampa. Poiché l'adozione della stampa digitale da parte di molte stamperie è un fenomeno recente tuttora in atto, gli studi di caratterizzazione dei reflui da tale tipologia di processo risultano pressoché assenti in letteratura e si concentrano quasi esclusivamente per la filiera del cotone, che vanta quantitativi prodotti assai maggiori rispetto alla filiera serica.



3.4.1 Dati di letteratura

Nel periodo 2001-2004 è stato sviluppato il progetto TOWEFO (sito: TOWEFO, 2004; TOWards Effluent zero) allo scopo di individuare le metodologie e le tecniche per implementare la direttiva CE 61/96 nell'industria tessile con applicazione delle BAT. I risultati hanno messo in luce numerose informazioni circa le caratteristiche dei reflui tessili derivanti dalle singole fasi di impianto, ma non hanno considerato la stampa digitale, all'epoca ancora poco applicata. La metodologia sviluppata in quel progetto è comunque ancor valida per essere utilizzata, con opportuni aggiornamenti, sia per verificare l'applicazione delle BAT (aggiornate) nel distretto tessile comasco, sia per valutare le nuove problematiche derivanti dalla introduzione della stampa digitale nella filiera tessile.

Il progetto UE TIEPRINT (2003) fornisce per le acque di stamperia una caratterizzazione sia qualitativa complessiva (Tab. 3.3) sia dei quantitativi conferiti agli impianti consortili di Larianadepur e Comodepur (Tab. 3.1) (Tab. 3.2).

Tab. 3.1 – portate trattate da Larianadepur nel 1999 (Progetto UE TIEPRINT).

Acqua industriale trattata	13.385.000 m ³ anno ⁻¹
Acqua civile trattata	4.373.000 m ³ anno ⁻¹
Acqua totale trattata	17.758.000 m ³ anno ⁻¹

Tab. 3.2 – Portate trattate da Comodepur nel 1999 (Progetto UE TIEPRINT).

Acqua industriale trattata	3.475.000 m ³ anno ⁻¹
Acqua civile trattata	11.912.000 m ³ anno ⁻¹
Acqua totale trattata	15.387.000 m ³ anno ⁻¹

Tab. 3.3 – Dati analitici per il distretto serico comasco (Progetto UE TIEPRINT).

COD	802 mg L ⁻¹
BOD ₅	324 mg L ⁻¹
Solidi Sospesi Totali	200 mg L ⁻¹
TKN	65,9 mg L ⁻¹
Temperatura (min/max)	16/30 °C

In virtù della maggior adozione del processo di stampa digitale operato dal distretto serico comasco, i valori indicati dal progetto TIEPRINT potrebbero non risultare più rappresentativi, necessitando quindi di indagini mirate e recenti per una valida caratterizzazione dei reflui scaricati.

3.4.2 Distretto serico comasco

La situazione attuale del distretto serico comasco è oggetto di uno studio in corso a cura di Larianadepur (Larianadepur, 2015). Sulla base di indagini preliminari sono state acquisite informazioni sul processo di produzione, in particolare sulle caratteristiche qualitative e quantitative dei flussi di scarico con presenza di azoto e sulla rilevanza di questi ultimi rispetto allo scarico finale, in vista di una loro eventuale segregazione per un trattamento dedicato.



I reparti di produzione che determinano la quasi totalità dello scarico di liquami contenenti azoto risultano:

- Cucina colori
- Stampa Digitale
- Stampa Serigrafica
- Lavaggio stampati

Dai campionamenti effettuati in una delle ditte esaminate, risulta che le fasi ad alto rilascio di carico di azoto contribuiscono per il 15,8% circa in termini di portata complessiva scaricata e per il 93,1% circa come carico di TKN totale scaricato, con concentrazione di oltre $1,3 \text{ gN L}^{-1}$ nel caso di completa segregazione.

Se invece si optasse per la segregazione di alcuni sottoprocessi delle fasi ad alto carico di azoto, si ridurrebbe ulteriormente la portata da trattare in impianto a piè di fabbrica (dal 15 al 6% circa), segregando l'80% circa del carico complessivo di azoto. Infatti, le acque scaricate dai primi lavaggi del tessuto stampato e dalle fasi di lavaggio e di manutenzione di macchinari adibiti alla realizzazione e somministrazione di colori, di addensanti ed emulsioni, contribuiscono per circa il 6% della portata, ma per l'80% dell'azoto totale scaricato, con concentrazione teorica di oltre 3 gN L^{-1} .

Per questo motivo sono in corso prove sulla trattabilità dei reflui concentrati ottenuti per segregazione dei flussi a maggior carico. Naturalmente, anche nel caso fosse possibile tale trattamento (tutt'ora in fase di valutazione), dovrà comunque essere verificata caso per caso la fattibilità e la convenienza della loro segregazione. Le rimanenti portate, prive dell'80% del carico di azoto sarebbero, infatti, scaricabili in fognatura senza pre-trattamento aziendale nel rispetto dei limiti imposti dal gestore del sistema fognario e della depurazione centralizzata.

Si precisa che in questa sede non è possibile confrontare i carichi di azoto derivanti dalla stampa digitale e dalla stampa serigrafica, in quanto non si dispone ancora di un campione statistico rilevante.

Considerando invece singole stamperie, la prevalenza del metodo tradizionale piuttosto che del metodo digitale deriva da singole scelte imprenditoriali e quindi non estendibili all'intero distretto serico comasco. Come precedentemente accennato (paragrafo 1.2), il trend complessivo è quello di un progressivo passaggio al processo di stampa digitale, abbandonando progressivamente il processo di stampa serigrafica.

4 Metodi di separazione dell'urea

Per ridurre il carico di azoto derivante dal processo di stampa digitale si può cercare di recuperare almeno parte dell'urea per poi nuovamente sfruttarla come reagente. Le possibilità di riutilizzo dipendono dalla qualità del flusso separato e dalla fattibilità economica del processo.

Poiché i reflui da stamperia costituiscono una matrice eterogenea, risulta necessaria una tecnologia che separi selettivamente la sola urea e che garantisca la contestuale depurazione del refluo. Sebbene in letteratura siano presenti molti casi di trattamento di reflui da stamperia, il trattamento è in genere finalizzato alla rimozione del colore e di composti difficilmente biodegradabili (Sarayu and Sandhya, 2012). Non sono invece documentati in letteratura studi dedicati al recupero di urea e un solo caso ha valutato la rimozione dell'ammonio (Muda et al., 2010).

La separazione selettiva dell'urea è generalmente limitata a processi biomedici di dialisi, mentre per reflui carichi di urea si prevede in genere la conversione ad ammoniaca/ammonio seguita da una fase di rimozione (Rittstieg et al., 2001; Rahimpour et al., 2010; Sliekers et al., 2003; Burton and Prosser, 2001).



Sulla base di alcuni studi presenti in letteratura (Liu et al., 2003; Fang and Chian, 1976) la rimozione e/o la separazione selettiva di urea può essere realizzata tramite una fase di osmosi inversa (OI), utilizzando membrane di specifiche caratteristiche.

4.1 Osmosi inversa

I processi a membrana sfruttano supporti filtranti che in funzione della dimensione dei pori trattengono selettivamente sostanze sospese o disciolte. Il trattamento di liquami tramite processi a membrana determina due flussi distinti: il permeato, composto dalle sostanze che permeano la membrana e quindi costituenti il flusso depurato, ed il concentrato, composto dalle sostanze trattenute dalle membrane e quindi caratterizzato da elevata salinità e concentrazione. Il flusso di permeato dipende da condizioni operative quali la pressione applicata, la viscosità della soluzione, la temperatura, lo spessore ed il cut-off della membrana. Al variare delle condizioni operative si distingue tra i vari tipi di processo a membrana: microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa. L'osmosi inversa rappresenta il trattamento a membrana più spinto e l'unico in grado di separare nel concentrato lo ione ammonio e la quasi totalità degli altri inquinanti come ioni e composti organici, in genere di difficile rimozione tramite trattamento convenzionale (Lee and Lueptow, 2000). L'osmosi inversa attesta rendimenti del 80-98% per lo ione ammonio e del 10-40% per l'ammoniaca libera. Per rimuovere elevati carichi di azoto risulta quindi necessario intervenire sull'equilibrio ammonio-ammoniaca per favorire la presenza in soluzione di ammonio, assicurando un valore di pH sufficientemente ridotto.

L'osmosi inversa rappresenta un trattamento spinto con costi rilevanti dall'applicazione di elevate pressioni trans-membrana (0,7-5,7 MPa) ma permette il riutilizzo del permeato tramite il raggiungimento di elevati livelli di qualità.

La conduzione dei processi a membrana comporta il progressivo sporcamento, il cosiddetto "fouling", con graduale riduzione della permeabilità della membrana e del flusso permeato con necessità di applicare crescenti pressioni trans-membrana. Il "fouling" deriva da più meccanismi, il cui contributo specifico dipende dalle caratteristiche del liquame trattato: colonizzazione batterica della membrana, accumulo di sostanze colloidali sulla superficie della membrana e precipitazioni di sostanze disciolte sulla superficie o tra i pori della membrana. Per limitare i meccanismi di "fouling" si introducono pretrattamenti di rimozione di sostanze sospese e/o disciolte (trattamento di chiari-flocculazione o di ultrafiltrazione) e si adottano configurazioni impiantistiche di tipo "cross flow" per limitare la precipitazione di sostanze sulla superficie della membrana. Al raggiungimento di prefissate perdite di carico si avvia la fase di pulizia con soluzioni chimiche, la frequenza di intervento dipende dalle caratteristiche del refluo trattato.

4.2 Recupero dell'urea; valutazioni delle diverse opzioni tecnologiche

L'osmosi inversa determina meccanismi chimico-fisici che differiscono da quelli degli altri processi a membrana.

Sia le caratteristiche chimico-fisiche del soluto, del solvente e della membrana sia la differenza relativa tra le dimensioni dei costituenti del refluo e le dimensioni dei pori della membrana determinano fortemente il campo di applicazione dell'osmosi inversa. La capacità di rimozione di composti ionici dipende dalla carica ionica e dalle dimensioni dello ione idratato, mentre per soluti organici risultano determinanti l'affinità chimica con la membrana ed il peso molecolare del soluto (Lee and Lueptow, 2000). La separazione per osmosi inversa di uno specifico composto organico polare tramite membrana dipende soprattutto dal gruppo funzionale del composto. In particolare, nel caso di un medesimo gruppo funzionale, il processo di



separazione dipende dalle dimensioni e dalla ramificazione delle molecole del composto organico (Fang and Chian, 1976).

L'affinità tra membrana e composto da rimuovere rappresenta infatti il parametro chiave nella cosiddetta "affinity separation" (Liu et al., 2003). Ciò riflette la maggior capacità di ritenzione dello ione ammonio rispetto all'urea tramite osmosi inversa, sebbene lo ione ammonio abbia dimensioni inferiori, dal momento che i composti ionici hanno minor affinità con la membrana rispetto alle molecole organiche. L'affinità chimica tra soluto e membrana prevale quindi sul cosiddetto "size exclusion effect" (Lee and Lueptow, 2000). A tal proposito si riporta che classiche membrane di acetato di cellulosa e suoi derivati separano tra 95-97% dei sali inorganici, tuttavia con scarsi risultati per i composti organici polari. La concentrazione nel permeato di composti organici polari è attribuita alle caratteristiche di polarità dell'acetato di cellulosa (Fang and Chian, 1976).

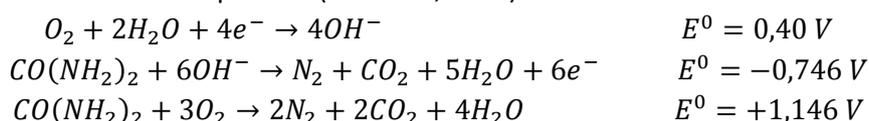
Sulla base degli studi presenti in letteratura risulta quindi in teoria possibile realizzare la separazione di urea dai reflui tessili tramite una fase di osmosi inversa. La tipologia di membrana dovrebbe essere scelta in modo da favorire il passaggio di urea nel permeato, garantendo contemporaneamente la depurazione del refluo. Il permeato ricco di urea verrebbe poi riutilizzato nel processo tessile. Sebbene questa configurazione rappresenti una soluzione valida dal punto di vista teorico, la mancanza di esempi applicativi, i costi del processo di osmosi inversa, l'eterogeneità del refluo tessile e la conseguente necessità di pretrattamenti "anti-fouling", ne rendono oggi solo ipotetiche le possibilità di realizzazione.

Inoltre, non si è a conoscenza dell'effettiva capacità della membrana di lasciar permeare esclusivamente una soluzione, preferibilmente concentrata, di urea: non si può escludere che il permeato sia inquinato da ulteriori composti che ne limiterebbero le possibilità di riutilizzo nel processo produttivo.

Infine, la necessità di pretrattamenti a scopo di preservare la membrana per l'OI, le elevate pressioni transmembrana e l'elevata frequenza di lavaggio (derivante dal "fouling" delle membrane per il trattamento di una matrice così eterogenea) comportano costi aggiuntivi che potrebbero rendere antieconomica la separazione e il recupero di urea.

Una diversa opzione per il riutilizzo dell'urea nel permeato dell'OI consiste nella produzione di energia elettrica all'interno di pile a combustibile. Invece della classica trasformazione di urea ad idrogeno tramite elettrolisi, risulta più efficiente la produzione di energia elettrica direttamente da reflui ricchi di urea (Lan et al., 2010).

La pila opera direttamente su urea sfruttando materiali a basso costo come elettrodi alcalini e catalizzatori non nobili (nicel, argento e MNO_2 stabili in ambienti alcalini). Si riportano le reazioni rispettivamente al catodo, all'anodo e la reazione complessiva (Lan et al., 2010):



La ridotta densità di potenza delle pile ad urea risulta giustificabile in virtù del ridotto costo unitario e della possibilità di disporre più elementi in serie o aumentando l'area della pila a combustibile, tuttavia la scarsità di membrane alcaline sul mercato limita oggi lo sviluppo di questa tecnologia (Lan et al., 2010).

Qualora non fosse conveniente il riutilizzo di permeato ricco di urea, sarebbe da rivedere l'implementazione della fase di osmosi inversa. A seconda della capacità di intercettare i flussi più carichi del processo tessile si distingue tra le seguenti alternative:

- Segregare le acque esauste dei primi lavaggi e/o bagni: rappresentano flussi molto concentrati (da 250 $mg L^{-1}$ a 820 $mg L^{-1}$ secondo le analisi condotte nel progetto TOWEF0), confrontabili a retentati da osmosi inversa. L'effettiva capacità di intercettare questi flussi dipende dalle caratteristiche e dalla



configurazione dell'impianto produttivo e, pertanto, non risulta sempre realizzabile. I flussi così separati dovrebbero essere trasportati e conferiti presso impianti dedicati, tipicamente attrezzati con processi di idrolisi e stripping (Par. 5.1). La fattibilità del processo andrebbe valutata sulla base dei costi di trasporto e di smaltimento.

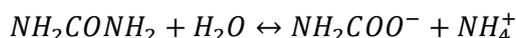
- Determinare la massima separazione di inquinanti, urea compresa, nel concentrato: il trattamento si articola in una fase di pretrattamento OD-MD seguita da una fase di osmosi inversa secondo quanto illustrato da Cath et al., 2005. La fase di OD (osmosi diretta) opera la diffusione di acqua attraverso una membrana semipermeabile da un flusso a maggior concentrazione d'acqua ad un flusso di agente osmotico in presenza di basse pressioni (inferiori a 170 kPa), riducendo le problematiche da *fouling*. La fase DM (distillazione su membrana) costituisce un processo di distillazione a bassa temperatura. Un'imposta differenza di temperatura determina il gradiente di tensione di vapore che rappresenta la forza motrice della separazione che avviene tra i pori di una membrana microporosa. L'utilizzo congiunto di OD-MD ed osmosi inversa permette di trattare liquami eterogenei, risolvendo le problematiche che deriverebbero dall'applicazione di una sola delle fasi di processo: la fase di MD non interviene su composti a bassa tensione superficiale mentre le fasi di DO e di osmosi inversa non separano composti polari di ridotte dimensioni che permeano la membrana. Il pretrattamento OD-DM seguito da una fase di osmosi inversa ha riportato (Cath et al., 2005) elevati fattori di recupero (oltre al 95%) con oneri energetici dell'ordine di 15–50 kWh m⁻³, ma con limitato fabbisogno di additivi (Cath et al., 2005). Una fase di osmosi inversa risulta in genere sufficiente per produrre un effluente di elevata qualità (Ramesh Babu et al., 2007), ma ciò potrebbe non essere verificato per gli effluenti dei processi di stampa digitale, proprio per l'alta concentrazione di composti con basso peso molecolare e di difficile ritenzione. Non si devono trascurare, comunque, i flussi concentrati (o salamoie), sottoprodotti dei processi di concentrazione a membrana classificati come rifiuti speciali, da smaltire presso impianti specializzati nel trattamento di rifiuti liquidi, i cui costi si aggiungono a quelli citati in precedenza.

5 Idrolisi urea

5.1 Ureolisi

Con ureolisi si definisce il processo composto da due fasi distinte che complessivamente determina l'idrolisi di urea ad ammoniaca ed anidride carbonica in fase gas. Poiché la quasi totalità dei trattamenti biologici e chimico-fisici sono implementati per la rimozione di ammonio o di ammoniaca, per il trattamento di flussi concentrati di urea si rende necessaria una preventiva fase di ureolisi completa.

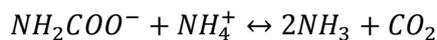
Nella prima fase di ureolisi si ha l'idrolisi dell'urea con conseguente formazione di carbammato ed ammonio secondo la reazione:



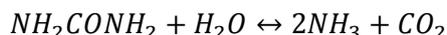
Se l'idrolisi dell'urea è catalizzata dall'enzima ureasi si realizzano ratei di reazione circa 10¹⁴ volte superiori rispetto alla reazione non catalizzata (Upadhyay, 2012). L'ureasi è un enzima intra-cellulare presente in molte specie batteriche, in particolare nei batteri ammonio ossidanti, i cosiddetti AOB (Koops and Pommerening-Röser, 2001), tipicamente impiegati in processi biologici di rimozione dell'azoto.

Risulta pertanto preferibile implementare l'ureolisi per via biologica in virtù della naturale capacità di comuni popolazioni batteriche di idrolizzare urea.

Nella seconda fase di ureolisi il carbammato prodotto in precedenza si converte spontaneamente ad anidride carbonica ed ammoniaca gassose (Mobley and Hausinger, 1989) secondo la reazione:



La reazione complessiva di idrolisi risulta quindi:



L'enzima ureasi è stabile per pH maggiori di 5 e temperature non troppo elevate (Mobley and Hausinger, 1989). Nel caso di tipiche condizioni operative, il rateo di ureolisi è funzione della concentrazione di urea, dei livelli di ureasi nelle cellule batteriche e dei fenomeni di trasporto di urea ed ammonio attraverso le membrane cellulari (Mobley and Hausinger, 1989).

Si riporta per completezza anche un secondo enzima, "urea amidolyase", prodotto da alghe e funghi è in grado di idrolizzare urea. Tuttavia, in presenza di batteri idrolizzanti tale contributo è trascurabile (Mobley and Hausinger, 1989).

5.2 Inibizione dell'enzima ureasi

Come accennato, la fase di ureolisi è fondamentale per il trattamento di flussi concentrati di urea tramite trattamenti biologici o chimico-fisici che richiedono la preventiva trasformazione dell'urea in azoto ammoniacale. Tuttavia la potenziale azione inibente esercitata da varie sostanze può limitare notevolmente il genere di liquami da sottoporre a trattamento. Alcuni composti riconosciuti come inibenti dell'enzima ureasi sono:

- Metalli pesanti
- Agenti chelanti
- Analoghi di substrato: acidi idroassamici, idrossiurea.
- Tioli, acidi boric.
- Fosforammidi.
- Solventi organici.

I fenomeni di inibizione dipendono dal tipo di enzima ureasi (esistono infatti diverse varianti a seconda dei microrganismi che la sintetizzano) e che gli effetti riscontrati dipendono generalmente dal tempo di esposizione e dalle condizioni operative imposte.

Per ulteriori dettagli si rimanda a Mobley and Hausinger 1989, Mobley et al. 1995 e Upadhyay 2012.

6 Processi chimico-fisici di riduzione dell'azoto

Il trattamento di liquami ad alto carico di azoto può avvenire tramite processi biologici o con processi chimico-fisici. Questi ultimi operano la separazione e la concentrazione dell'ammoniaca presente nel refluo in una frazione separata solida o liquida che viene successivamente inviata ad una fase di recupero o di smaltimento. Il recupero dell'ammoniaca separata avviene nel caso di produzione di sali d'ammonio o di ammendanti organo-minerali conformi alle norme vigenti sui prodotti per l'agricoltura (sito NILO, 2010).

Nel caso di flussi concentrati di urea, è necessaria una preventiva fase di ureolisi per la corretta implementazione dei processi chimico fisici.

Si propone una schematica rassegna delle tecnologie chimico-fisiche affermate per la rimozione dell'azoto. Si sono trascurati trattamenti poco utilizzati nel caso di liquami ad alto carico quali lo scambio ionico e l'adsorbimento (Tchobanoglous e Burton, 2003).

6.1 Strippaggio dell'ammoniaca

Il processo di strippaggio permette la riduzione del tenore di azoto del liquame trattato operando la separazione della sola ammoniaca tramite il passaggio dalla fase liquida alla fase gassosa. L'ammoniaca strippata viene convogliata sotto forma di flusso gassoso ad una sezione di trattamento con soluzione acida



per formare sali di ammonio (Bonmati and Flotats, 2003). Il tipo di sale d'ammonio prodotto dipende dalla domanda sul mercato e determina la soluzione acida impiegata.

L'ammoniaca strippabile contenuta nel refluo dipende da due meccanismi:

- 1) l'equilibrio di volatilizzazione, governato dalla legge di Henry, con temperature elevate che favoriscono il passaggio dell'ammoniaca in fase gas;
- 2) l'equilibrio di dissociazione tra lo ione ammonio e l'ammoniaca disciolta, governato da pH e temperatura secondo la relazione:

$$[NH_3] = \frac{[NH_3 + NH_4^+]}{1 + 10^{pK_a - pH}}$$

La combinazione dei due meccanismi esplicita alcuni parametri chiave per la corretta realizzazione del processo di strippaggio:

- **pH:** determina la presenza nel refluo di ammoniaca libera separabile per strippaggio ed influisce fortemente sul complessivo rendimento di processo. Valori ideali di 10,5-11,5 tramite dosaggio di un reagente alcalino permettono di raggiungere rendimenti dell'ordine del 90%. Per minori valori di pH si assiste ad una forte riduzione del rendimento di separazione dell'ammoniaca.
- **Temperatura:** è direttamente proporzionale alla volatilità dell'ammoniaca. Alti valori di temperatura, superiori a 70°C, accoppiati a tempi di residenza opportuni, dell'ordine delle 3 ore, permettono di raggiungere alti valori di rimozione. Il mantenimento di temperature elevate comporta elevati costi di gestione a meno che non sia disponibile una fonte di calore a buon mercato: in genere si accoppia il processo di strippaggio ad un trattamento di digestione anaerobica sfruttando il calore derivante dal recupero energetico del biogas prodotto.
- **Concentrazione iniziale di ammonio:** determina fortemente le efficienze di processo poiché ad una maggiore concentrazione iniziale corrisponde un maggiore trasferimento massa nell'unità di tempo e quindi una maggiore efficienza. Per concentrazioni in ingresso fino a 1,5 g L⁻¹ di azoto ammoniacale le efficienze di rimozione rimangono contenute, raramente oltre il 50%, in assenza di additivi dosati per innalzare il pH o di temperature elevate.

Si descrivono brevemente le tipologie impiantistiche comunemente adottate per lo strippaggio dell'ammoniaca:

- **Strippaggio con aria:** si alimenta il liquame dall'alto ad una colonna di scambio (in genere colonne a letto percolante o a piatti) in cui si insuffla in controcorrente l'aria per massimizzare il trasferimento di fase dell'ammoniaca. Il flusso gassoso ricco di ammoniaca viene sottoposto a lavaggio acido in controcorrente all'interno di uno *scrubber* con conseguente formazione di sali d'ammonio.
- **Strippaggio a freddo:** prevede l'innalzamento del pH del refluo fino 10,8-11,5 tramite dosaggio di calce o soda in reattori completamente miscelati. Il consumo di additivi risulta considerevole per applicazioni con effluenti ad elevato potere tampone e comporta rischio di incrostazioni. La tecnologia a freddo è preferibile nel caso di reflui con concentrazioni di ammoniaca fino a 100 mg L⁻¹ (US.EPA, 2000), per valori superiori risulta più economico lo strippaggio a caldo o a vapore.
- **Strippaggio a caldo:** prevede il riscaldamento del refluo tramite scambiatore di calore permettendo di operare a temperature di 50-80°C e di ottenere rendimenti elevati con contestuale riduzione del fabbisogno di additivi basici per innalzare il pH. Lo strippaggio a caldo risulta conveniente in presenza del processo di digestione anaerobica come fonte di calore.



- **Strippaggio con vapore:** è un tipo particolare di strippaggio a caldo; infatti, determina il riscaldamento del refluo oltre 70°C tramite insufflazione di vapore surriscaldato (fino a 130°C) in pressione (2 atm circa) e consente di raggiungere rendimenti di rimozione in genere superiori al 90%. I costi di gestione sono elevati in assenza di una fonte di calore a buon mercato.

Lo strippaggio dell'ammoniaca è una tecnologia affermata e presenta alcuni vantaggi rispetto ai processi biologici quali l'ininfluenza da composti potenzialmente tossici e la possibilità di un ritorno economico dal recupero dei sali di ammonio prodotti. D'altra parte, i costi di gestione derivanti dal fabbisogno di energia termica e di additivi basici così come i problemi dovuti alle incrostazioni e la necessità di predisporre una linea di trattamento degli effluenti gassosi limitano l'applicabilità di questa tecnologia.

6.2 Evaporazione e concentrazione

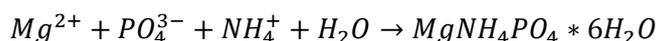
Il processo di evaporazione e concentrazione prevede l'evaporazione dell'acqua del refluo in step successivi di evaporazione associata ad una leggera depressione per produrre un liquame concentrato da avviare ad una successiva fase di smaltimento o di trattamento. La scelta della configurazione impiantistica dipende dalla disponibilità di una fonte di calore a buon mercato (tipicamente un digestore anaerobico), in particolare si distingue tra sistemi a pompa di calore e sistemi sotto vuoto a circolazione forzata e ricompressione meccanica del vapore. Nella configurazione più semplice gli evaporatori sono composti da quattro elementi:

- Scambiatore di calore: fornisce il calore necessario all'evaporazione del refluo tramite contatto con vapore in condensazione all'interno di un fascio tubiero.
- Separatore: discrimina il flusso concentrato contenente gli inquinanti alimentati con il refluo dal flusso di vapore separato nella fase di evaporazione.
- Condensatore: determina la condensazione del vapore separato con la formazione del cosiddetto distillato.
- Pompa del vuoto: mantiene condizioni di depressione all'interno dell'evaporatore per agevolare il processo di evaporazione.

Il distillato prodotto costituisce circa il 60-80% del refluo trattato e viene sottoposto a recupero di calore. Il concentrato contiene al suo interno gli inquinanti alimentati con il refluo, costituendo una matrice densa ad alto contenuto salino su cui risulta difficile intervenire. Applicazioni tipiche del processo di evaporazione e concentrazione sono il trattamento del percolato o la realizzazione di una prima concentrazione per osmosi inversa.

6.3 Precipitazione di fosfato di ammonio

La struvite, fosfato di ammonio e magnesio, precipita spontaneamente in determinate condizioni, secondo la reazione:



Per una corretta implementazione sono necessari: pH di 9,8-10,5 per una buona precipitazione, elevate concentrazioni di azoto e fosforo solubili, basse concentrazioni di solidi sospesi per evitare sostanza organica nel precipitato, tempo di ritenzione idraulica di 3 ore per la crescita opportuna dei cristalli e temperature ridotte per favorire il processo. Per reflui ricchi di ammonio si prevede il dosaggio di composti di fosforo e magnesio, il cui costo limita fortemente l'applicazione del processo.

Il processo di precipitazione della struvite avviene principalmente in reattori a letto fluidizzato con mantenimento delle condizioni operative ottimali tramite il dosaggio di idrossido di sodio ed idrossido di magnesio.

Una diversa configurazione impiantistica, brevettata come Nutritec, prevede l'evaporazione ed il recupero dell'ammonio precipitato con la struvite ed il riutilizzo ciclico del sale di magnesio e fosforo, risparmiando sui costi dei reagenti necessari, in particolare se in presenza di fonti di calore economiche.

Per una panoramica esaustiva dei trattamenti di rimozione dell'azoto si rimanda a STOWA (2012).

7 Metodi biologici rimozione azoto

7.1 Ciclo dell'azoto

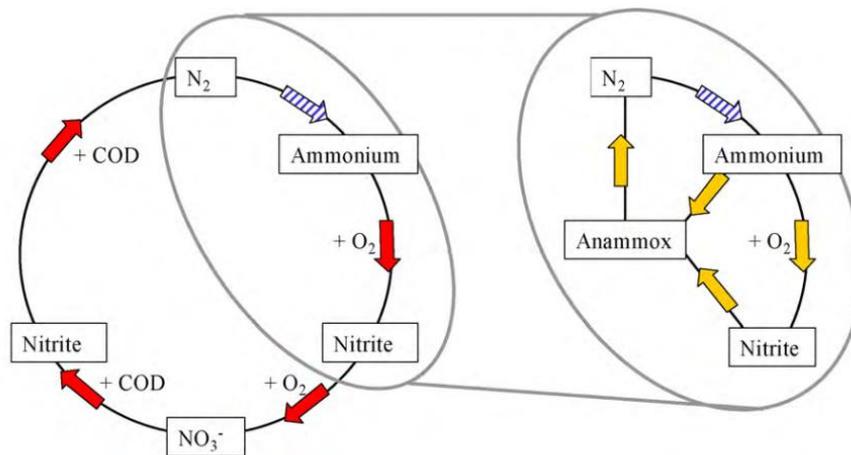


Fig. 7.1 - Ciclo dell'azoto (Van Hulle et al., 2010).

L'atomo di azoto può assumere in natura diversi stati di ossidazione, ciascuno con caratteristiche chimico-fisiche peculiari. Specifiche popolazioni batteriche sfruttano, secondo le loro caratteristiche, i composti di azoto come accettore o donatore di elettroni per sostenere il proprio metabolismo cellulare. Il ciclo dell'azoto (Fig. 7.1) riassume le trasformazioni biologiche che interessano le diverse specie di azoto, determinandone il cambiamento dello stato ossidativo. L'implementazione di sistemi ingegnerizzati permette di condurre in condizioni controllate i processi biologici al fine di sottoporre a trattamento di depurazione flussi di acque reflue passibili di determinare fenomeni di inquinamento.

Processi biologici affermati per la rimozione dell'azoto in forma ammoniacale sono:

- Nitrificazione-Denitrificazione: processo convenzionale applicato negli impianti di depurazione delle acque di rifiuto urbane.
- Nitritazione – Denitrificazione: ossidazione dell'azoto da ammoniacale a nitroso (nitritazione) grazie ai batteri ammonio-ossidanti e successiva riduzione dell'azoto nitroso ad azoto gassoso.
- Parziale nitritazione dell'azoto ammoniacale seguita da ossidazione anaerobica dell'azoto ammoniacale a spese dell'azoto nitroso con formazione di azoto gassoso grazie a microorganismi Anammox.

Si fornisce nei paragrafi seguenti una descrizione dei processi elencati, in particolare ci si soffermerà maggiormente sulle soluzioni trattamento che consentano la maggiore efficienza ed economicità del trattamento di flussi ad alta concentrazione di ammonio. L'applicazione dei processi di nitrosazione-denitrificazione o di parziale nitrosazione-ossidazione anaerobica di ammonio (ANAMMOX) determinerebbe risparmi di natura economica in virtù del minor fabbisogno di aerazione e di substrato organico esterno necessari rispetto alla configurazione convenzionale (Tab. 7.1).



Tab. 7.1 - Fabbisogno di ossigeno e di COD dei diversi processi biologici (Van Hulle et al., 2010).

Processo	Fabbisogno di ossigeno (gO ₂ gN ⁻¹)	Fabbisogno catabolico (dissimilativo) di COD (gCOD gN ⁻¹)	Fabbisogno anabolico di COD (assimilativo) (gCOD gN ⁻¹)
Nitrificazione - denitrificazione	4,57	2,86	4,0
Nitritazione - denitrificazione	3,43	1,72	2,4
Nitritazione parziale - Anammox	1,72	-	-

7.2 Trattamento convenzionale: nitrificazione-denitrificazione

I processi biologici convenzionali rappresentano una tecnologia di depurazione consolidata per reflui civili ed industriali e per liquami zootecnici. Prevedono una prima fase di ossidazione dell'azoto ammoniacale a nitrato (fase di nitrificazione) seguita da una seconda fase di riduzione dei nitrati prodotti ad azoto molecolare a spese dell'ossidazione di substrato organico biodegradabile (fase di denitrificazione). Nel loro complesso, i processi biologici convenzionali determinano la mineralizzazione della sostanza organica biodegradabile a CO₂ e la contestuale conversione dell'azoto ammoniacale, avente caratteristiche di tossicità diretta e di deossigenazione ed eutrofia in corpi idrici, ad una sostanza inerte quale l' azoto molecolare, il principale costituente dell'atmosfera terrestre.

Vantaggi del processo sono la potenzialmente elevata efficienza di rimozione, le elevate affidabilità e stabilità di processo, la relativa semplicità gestionale, il ridotto fabbisogno areale ed i costi moderati (Tchobanoglous e Burton, 2003). In generale il trattamento convenzionale per la rimozione dell'azoto trova applicazione per reflui a concentrazione relativamente bassa: concentrazione di azoto totale inferiore a 100 mg L⁻¹ (Wiesmann, 1994).

7.2.1 Nitrificazione

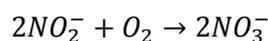
Con nitrificazione si intende la trasformazione condotta da specifiche popolazioni batteriche dell'azoto ammoniacale dapprima a nitrito (fase di nitrosazione o di nitritazione) e successivamente a nitrato (fase di nitratazione).

La fase di nitrosazione viene condotta da batteri ammonio ossidanti (AOB) del genere *Nitrosomonas*, secondo la reazione:



La reazione è enzimatica e prevede l'iniziale ossidazione dello ione ammonio ad idrossilammina (NH₂OH) tramite l'enzima monossigenasi (AMO) e la successiva deidrogenazione dell'idrossilammina a nitrito attraverso l'enzima ossidoriduttasi (HAO). Il rilascio di ioni H⁺ determina un abbassamento del pH con conseguente richiesta di alcalinità per mantenere condizioni di processo ottimali con valori di pH prossimi alla neutralità o leggermente alcalini.

La fase di nitratazione è sviluppata da batteri nitrito ossidanti (NOB) del genere *Nitrobacter*, secondo la reazione:

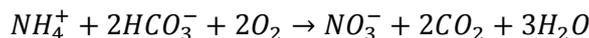


La reazione complessiva di nitrificazione risulta:





Il fabbisogno di alcalinità per ossidare l'azoto ammoniacale risulta:



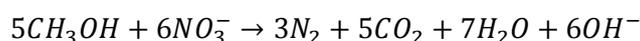
L'ossidazione di ammonio tramite nitrificazione comporta:

- Consumo di alcalinità: risolvibile sfruttando l'eventuale potere tampone del refluo trattato o tramite dosaggio diretto di carbonato di calcio $CaCO_3$.
- Richiesta di ossigeno: la fase di nitrificazione deve svolgersi in condizioni aerobiche tramite un opportuno sistema di aerazione. La concentrazione di ossigeno disciolto deve essere circa $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e mai inferiore a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Pollice et al., 2002; Canziani et al., 2006).
- Richiesta carbonio inorganico: necessaria la presenza di bicarbonati o carbonati alimentati con il liquame o congruamente dosati come $CaCO_3$ o K_2CO_3 per sostenere il metabolismo di Batteri chemio-autotrofi quali *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*.
- Temperatura ottimale di processo: 35°C per *Nitrosomonas* e 38°C per *Nitrobacter*.

7.2.2 Denitrificazione

Si definisce come denitrificazione la graduale trasformazione biologica di riduzione di nitrati a nitriti ed infine ad azoto molecolare ad opera di batteri eterotrofi anossici facoltativi. In assenza di ossigeno libero, nitriti e nitrati sostituiscono l'ossigeno come accettore di elettroni e viene condotta la degradazione biologica del substrato organico. Per assicurare il metabolismo anossico delle popolazioni batteriche si mantengono concentrazioni di ossigeno al di sotto di $0,2-0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (sito TOWEFO, 2004). In presenza di abbondante ossigeno disciolto non si avrebbe riduzione dei nitrati in quanto i batteri anossici facoltativi propendono per un metabolismo aerobico in virtù di più convenienti ΔG^0 di reazione.

La disponibilità di substrato organico rapidamente biodegradabile costituisce uno dei parametri fondamentali per la corretta implementazione della fase di denitrificazione. Nel caso di scarsità di substrato prontamente biodegradabile alimentato con il refluo risulta necessario prevedere il dosaggio di carbonio esterno, tipicamente metanolo. Poiché la tipologia di substrato organico determina il quantitativo di nitrato ridotto ad azoto molecolare, si riporta a titolo esemplificativo la reazione di denitrificazione nel caso del metanolo:



La reazione di denitrificazione comporta produzione di ioni OH^- che in parte compensa il consumo di alcalinità in fase di nitrificazione. La cinetica complessiva di denitrificazione risulta, come accennato, determinata dalla rapidità di biodegradazione del substrato organico disponibile.

7.3 Nitritazione-denitrificazione

Il processo di nitritazione-denitrificazione, denominato anche DENO2 (Scaglione, 2012) o "short cut denitrification", parte dal presupposto che l'azoto in forma di nitrito è composto intermedio sia della fase di nitrificazione sia della fase di denitrificazione. Si realizza quindi una prima fase di parziale nitrificazione, idealmente coincidente con la sola fase di nitrosazione, con ossidazione dell'azoto ammoniacale a nitrito ed una seconda fase di denitrificazione con riduzione del nitrito ad azoto molecolare. Il processo di DENO2 permette quindi di non realizzare la fase di nitratazione e la fase di denitratazione, realizzando una "scorciatoia" in termini di reazioni biologiche coinvolte (Fig. 7.2).

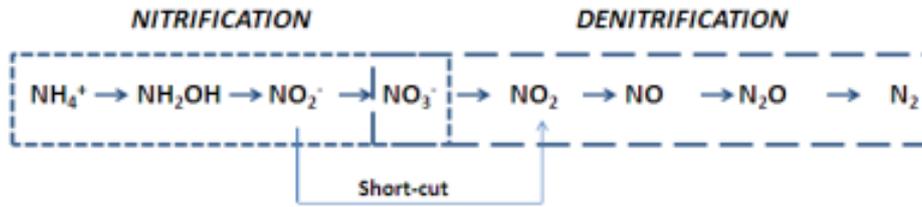


Fig. 7.2 - Nitrificazione-denitrificazione biologica “via nitrito” (Scaglione, 2012).

La rimozione di azoto “via nitrito” è stata riconosciuta come soluzione economicamente vantaggiosa (Turk and Mavinic, 1986) con riduzione del 25% di ossigeno da insufflare per l’ossidazione del nitrito e del 40% del fabbisogno di sostanza organica biodegradabile in fase di denitrificazione.

Per la corretta implementazione del processo DENO2 è fondamentale prevenire l’ossidazione di nitrito a nitrato operata dai batteri nitrito ossidanti (NOB). Nel caso di tipiche condizioni di impianto (liquami diluiti, temperatura ambiente, pH neutro e valori di ossigeno non limitanti) la fase di nitrosazione risulta cinematicamente limitante con conseguente impossibilità di accumulo di nitrito che viene prontamente ossidato a nitrato. Allo stato attuale, sono stati sviluppati alcuni metodi e strategie di controllo per arrestare la nitrificazione dell’ammonio a nitrito (ad es.: Canziani et al., 2006; Sinha and Annachatre, 2007), con il principale obiettivo di accumulare AOB e contestualmente dilavare NOB. Si riportano le principali strategie adottabili:

- **Concentrazione di ammoniaca libera (NH_3) e di acido nitrico libero (HNO_2):** i meccanismi di inibizione sono riconosciuti come elementi fondamentali per l’implementazione di un processo stabile di nitrificazione. Si possono determinare (Anthonisen et al. 1976) i valori di concentrazione di ammoniaca libera e di acido nitrico libero in funzione del pH, della temperatura, dell’azoto totale (TAN) e del nitrito totale (TNO2):

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{TAN}]10^{\text{pH}}}{e^{6344/(T+273)} + 10^{\text{pH}}}$$

$$[\text{HNO}_2] = \frac{[\text{TNO}_2]10^{-\text{pH}}}{e^{-2300/(T+273)} + 10^{-\text{pH}}}$$

Ammoniaca ed acido nitroso liberi inibiscono, a diverse concentrazioni, sia AOB sia NOB, in particolare l’ammoniaca libera determina maggior inibizione nei confronti degli NOB (Jubany, 2009). Concentrazioni di ammoniaca libera compresi tra 1-5 mg $\text{NH}_3\text{-N L}^{-1}$ determinano inibizione della fase di nitrificazione ma non della fase di nitritazione (Abeling and Seyfried, 1992). Si constata che il principale fattore inibente per la nitrificazione risulta essere NH_3 per alti valori di pH (>8) ed HNO_2 per pH inferiori (<7,5). In letteratura sono stati proposti diversi valori di soglia per l’inibizione della fase di nitrificazione (Anthonisen et al., 1976), tuttavia sono fortemente dipendenti dai tempi di esposizione e dalle capacità di acclimatazione dei batteri.

L’applicabilità di questa strategia di controllo è limitata in quanto è stata rilevata capacità di adattamento da parte degli NOB all’inibizione da ammoniaca e da acido nitroso liberi (Turk and Mavinic, 1989), pertanto si prevede il raggiungimento di una fase stabile di nitrificazione in congiunzione con altre strategie di controllo (Peng and Zhu, 2006).

- **Temperatura elevata e tempo di residenza cellulare (SRT) ridotto:** Il valore di SRT minimo che garantisce l’accumulo di biomassa in un reattore è funzione della temperatura. Infatti, come illustrato in letteratura (Jetten et al., 1999), a parità di incremento di temperatura si ha una maggior crescita dell’attività di AOB rispetto a quella degli NOB. Ne consegue che per temperature



elevate il valore di SRT minimo per l'accumulo degli NOB risulta maggiore del corrispondente valore di SRT minimo per gli AOB (Fig. 7.3). Pertanto, l'effetto congiunto di elevate temperature (30-40°C) e di opportuni SRT ridotti permette l'accumulo di AOB ed il contestuale dilavamento selettivo di NOB. Concreta applicazione di questa strategia di controllo si ha nell'implementazione del processo SHARON (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite) (Hellinga et al. 1998). L'adozione di SRT compresi tra 1 e 2,5 giorni determinano una buona prestazione di processo (Van Kempen et al., 1997). Si riportano casi di riuscita nitrificazione parziale per maggiori valori di SRT (Pollice et al., 2002; Canziani et al., 2006; Peng and Zhu, 2006).

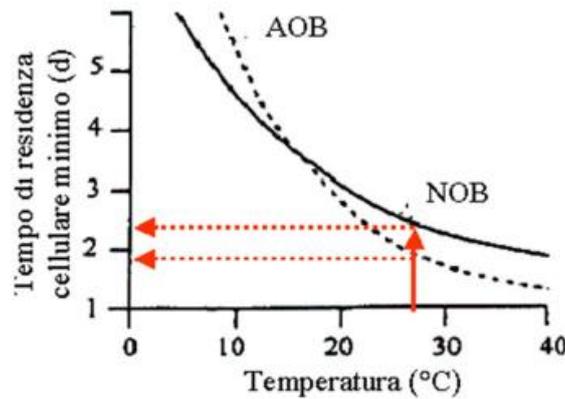


Fig. 7.3 - Minimo SRT per AOB, NOB in funzione della temperatura (Hellinga et al., 1998).

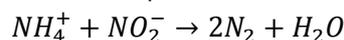
- **Concentrazione di ossigeno disciolto:** AOB risultano meno sensibili a bassi livelli di ossigeno disciolto rispetto a NOB. In genere l'accumulo di nitrito in condizioni di ridotta concentrazione di ossigeno disciolto è spiegato come conseguenza dei diversi valori di costante di semisaturazione K_O per AOB e NOB. Anche se i valori riscontrati in letteratura sono molto variabili (0,1-0,4 mg L⁻¹ per AOB e 0,4-1,5 mg L⁻¹ per NOB; Wiesmann, 1994; Picioreanu et al., 1997; Král et al., 2014), quasi tutti gli autori concordano sul fatto che il mantenimento di basse concentrazioni di ossigeno disciolto limita maggiormente la crescita di NOB rispetto ad AOB.

Secondo una diversa interpretazione (Yang e Alleman, 1992), l'inibizione di NOB per basse concentrazioni di ossigeno è da imputarsi non a differenze nei valori delle costanti di semisaturazione ma ad effetti di tossicità acuta ed irreversibile da idrossilammina su NOB, causando quindi l'accumulo di nitrito.

L'utilizzo di ridotte concentrazioni di ossigeno si riscontra in numerose configurazioni impiantistiche (Sliemers et al. 2005; Canziani et al., 2006). In particolare il processo ha potuto essere applicato con successo nella configurazione d'impianto SBR (Fux et al. 2004), in cui per prevenire l'ossidazione del nitrito è essenziale il controllo del tempo di aerazione (Blackburne et al. 2008).

7.4 Parziale nitrosazione-ossidazione anaerobica di ammonio (anammox)

L'ossidazione anaerobica di ammonio (anammox) è un processo di conversione biologica mediata da batteri appartenenti al phylum dei Planctomycetes (Strous et al., 1999). I cosiddetti batteri anammox operano l'ossidazione di ammonio ad azoto molecolare e a nitrato, utilizzando nitrito come accettore di elettroni (Fig. 7.4). Si riporta una prima approssimazione del processo Anammox (Van Dongen, 2001).



Una fase di nitrosazione precede la fase anammox in modo da produrre una miscela con un rapporto ottimale ammonio/nitrito. L'applicazione del processo di parziale nitrosazione e Anammox invece del



trattamento convenzionale di nitrificazione-denitrificazione consente di dimezzare il fabbisogno di ossigeno, di ridurre la produzione di fango a un decimo e di azzerare il fabbisogno di carbonio organico esterno

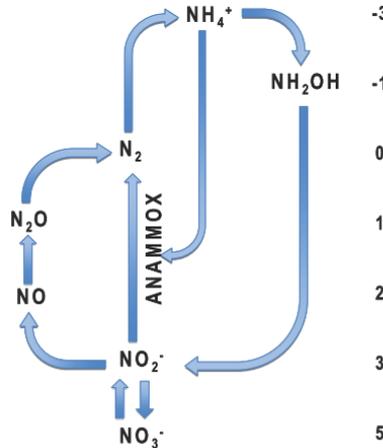
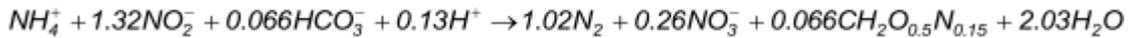


Fig. 7.4 - Trasformazione anammox rapportata al ciclo dell'azoto (Lotti et al., 2011).

7.4.1 Stechiometria e cinetica della reazione anammox

La stechiometria complessiva della reazione anammox è stata determinata sulla base di bilanci di massa condotti su diverse colture batteriche, giungendo all'equazione (Strous et al., 1998):



Primi studi in materia anammox riportano che idrazina ed idrossilammina sono importanti prodotti intermedi (Jetten et al., 1999), con l'idrazina che funge da donatore di elettroni per la conversione di nitrito ad idrossilammina (Schalk et al., 1998). Studi recenti smentiscono il ruolo di intermedio catabolico dell'idrossilammina, individuando che l'ossidazione anaerobica dell'ammonio si svolge in tre fasi successive, con produzione di monossido di azoto (NO) ed idrazina (N₂H₄) come intermedi (Fig. 7.5), all'interno di un comparto intracitoplasmatico detto anammoxosoma. Nella prima fase il nitrito si riduce a NO che reagisce nella successiva seconda fase con l'ammonio per formare idrazina, tramite reazione catalizzata dall'enzima idrazina sintetasi, infine la terza fase prevede l'ossidazione di idrazina ad azoto molecolare (Kartal et al., 2011).

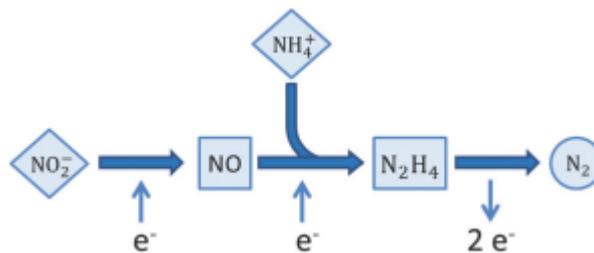


Fig. 7.5 - Schema semplificato del catabolismo anammox. I riquadri romboidali rappresentano i substrati, i quadrati, invece, gli intermedi di reazione e, infine, i cerchi indicano i prodotti (Lotti et al., 2015).



Poiché la produzione di nitrato deriva dall'ossidazione di nitrito nella reazione di fissazione di CO_2 (Van de Graaf et al., 1996), essa risulta inevitabile; essendo un sottoprodotto del processo anabolico, può essere usata per valutare la crescita dei batteri anammox.

I batteri anammox sono in grado di sfruttare acidi grassi volatili come donatori di elettroni per ridurre sia nitrato a nitrito sia nitrito ad ammonio. Il nitrito e l'ammonio così prodotti vengono usati per la fase di catabolismo (Kartal et al., 2007). La conversione di acidi grassi volatili da parte di batteri anammox determina una minore produzione di fango, permette una maggior resa di rimozione di nitrato e determina una minor concentrazione di azoto effluente (Winkler et al., 2012).

I rapporti stechiometrici di conversione di nitrito/ammonio e nitrato/ammonio sono rispettivamente di circa 1,1-1,3 e 0,1-0,3. Valori rispettivamente più ridotti del primo e più elevati del secondo indicano la contemporanea denitrificazione da parte di batteri eterotrofi.

La massima crescita specifica di batteri anammox è di $0.05-0.2 \text{ d}^{-1}$ (Strous et al., 1999; Lotti, 2011).

Il tasso di decadimento è stato valutato pari a 0.0048 d^{-1} a 35°C (Scaglione et al., 2009), circa un decimo della massima crescita specifica, in accordo con osservazioni fatte per microrganismi con crescita più veloce.

A causa della limitata velocità di crescita dei batteri anammox, sono critiche le fasi di avvio del processo e di recupero da fenomeni di inibizione o di tossicità. Nel caso dell'avviamento di nuovi processi, si ricorre in genere a inoculi di biomassa acclimatata proveniente da altri processi funzionanti (solitamente brevettati) del tipo SHARON-ANAMMOX, OLAND e CANON (Li et al., 2008).

I fenomeni di inibizione risultano di rilevante importanza non solo per la lenta ripresa del processo ma soprattutto per la vastità di cause e composti che possono determinarli. Critica per il processo risulta l'inibizione reversibile dei batteri anammox già per basse concentrazioni di ossigeno disciolto, dal momento che il nitrito necessario al metabolismo viene fornito tramite una fase di nitrosazione aerobica (Egli et al., 2001). La reversibilità dell'inibizione da ossigeno è stata rilevata sperimentalmente (Strous et al., 1997), deducendo la possibilità di implementare il processo di nitrosazione parziale-anammox in un unico reattore ad aerazione intermittente.

7.4.2 Implementazione processo anammox

La conversione di ammonio ad azoto molecolare tramite il processo anammox necessita di una preliminare fase di nitrosazione parziale in cui si opera tramite AOB la trasformazione di circa metà dell'ammonio influente a nitrito. Il processo anammox sfrutta il nitrito così formato come accettore di elettroni per convertire l'ammonio residuo ad azoto molecolare. Le due fasi possono essere implementate in simultanea all'interno di un unico reattore (configurazione monostadio) oppure separatamente in due reattori operanti in serie (configurazione bistadio). Nei seguenti paragrafi si propone una descrizione sommaria delle due diverse configurazioni, si rimanda a van Hulle et al. (2010) e a Lotti et al. (2014) per una rassegna più approfondita della tecnologia anammox e delle sue applicazioni.

Un impianto funzionante secondo il processo di parziale nitrosazione-anammox presenta costi di investimento comparabili a quelli delle tecnologie convenzionali, ma, rispetto a queste, è caratterizzato da costi gestionali molto minori e da una maggior resa di rimozione (Nielsen et al., 2005). Il trattamento nitrosazione-anammox risulta preferibile ai metodi convenzionali per liquami particolarmente carichi con concentrazioni di composte tra $100-5000 \text{ mg L}^{-1}$ in virtù del minor fabbisogno di energia e di reagenti (Mulder, 2003).



7.4.2.1 Configurazione monostadio

La configurazione monostadio prevede la simultanea realizzazione della fase di nitrosazione e della fase anammox. La contemporanea presenza di batteri AOB ed anammox caratterizzati da metabolismi e caratteristiche cinetiche ed inibenti diverse determina la necessità di gestire con attenzione le condizioni operative. In particolare si evidenzia che l'ossigeno funge sia da inibitore per i batteri anammox sia da substrato per gli AOB e che la ridotta velocità di crescita dei batteri anammox impone l'adozione di SRT elevati, dell'ordine delle settimane. Si riportano alcune strategie adottate per garantire condizioni sia aerobiche sia anossiche nello stesso reattore:

- Trasporto fisico della biomassa verso zone aerobiche ed anossiche: realizzato tramite rotori biologici che alternano fasi sommerse anossiche a fasi emerse aerobiche (Kuai and Verstraete, 1998) oppure tramite spostamento della biomassa tra zone aerate e zone non aerate.
- Processo condotto in continuo con livello di ossigeno controllato da fenomeni diffusivi all'interno di pellicole biologiche in sistemi a biomassa adesa (Sliemers et al. 2002). L'ossigeno viene consumato da parte di AOB negli strati esterni del biofilm che risulta penetrato solo parzialmente. Negli strati più interni si instaurano condizioni anossiche in cui si sviluppano i batteri anammox che sfruttano il nitrito che diffonde nel biofilm dagli strati più esterni. Il processo è stato realizzato anche con sistemi a biomassa sospesa (Joss et al. 2009).
- Concentrazione di ossigeno disciolto variabile nel tempo tramite aerazione intermittente (Wett, 2006). La fase di nitritazione avviene nei periodi aerati mentre la fase anammox avviene nei periodi non aerati. In virtù del ridotto rapporto di penetrazione dell'ossigeno nelle pellicole biologiche, si ritiene che la fase anammox possa avvenire anche in parte della fase aerata.

Nel reattore del processo monostadio possono potenzialmente svilupparsi AOB, anammox e anche NOB. Tra questi ceppi batterici si instaurano relazioni di competizione per i diversi substrati: AOB-NOB per ossigeno, AOB-anammox per ammonio e anammox-NOB per nitrito. La corretta conduzione del processo determina quindi l'incapacità di NOB di competere per i substrati ossigeno e nitrito. Le principali tipologie reattoristiche utilizzate per il processo monostadio nitrosazione-anammox sono sia sistemi sia a biomassa sospesa (SBR, *air lift*) sia a biomassa adesa (*moving bed, fixed bed*). Principale obiettivo comune di queste configurazioni impiantistiche è il mantenimento di elevati valori di SRT e di un'efficiente miscelazione. La realizzazione di un processo stabile di nitrosazione/anammox in sistemi SBR monostadio è stata dimostrata da Joss et al. 2009, con capacità di trattare fino a $500 \text{ gN m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ con conversione ad azoto molecolare fino al 90%. La concentrazione di ossigeno è stata rilevata in continuo e mantenuta costantemente sotto a 1 mg L^{-1} .

7.4.2.2 Configurazione bistadio

Nella configurazione impiantistica bistadio le fasi di nitrosazione ed anammox avvengono in due reattori in serie, rispettivamente nel primo aerato in continuo e nel secondo anossico non aerato.

PRIMO STADIO: NITROSAZIONE

Nel primo reattore si realizza la parziale nitrosazione con conversione di circa metà (55% in condizioni di ottimo) dell'ammonio a nitrito in modo da produrre una miscela adatta alla successiva fase di anammox. Per impedire la conversione a nitrato del nitrito prodotto si previene la crescita di NOB con le strategie precedentemente esposte (paragrafo 6.3). Il contro-ione dell'ammonio nel liquame trattato è uno dei maggiori fattori che determinano la conversione di metà dell'ammonio a nitrito, in particolare nel caso del bicarbonato la nitrosazione è limitata dal pH, infatti solo la metà dei protoni liberati possono essere bilanciati dal potere tampone del bicarbonato. In funzione del rapporto bicarbonato/ammonio nel liquame



si determina un pH di equilibrio a cui si ha una conversione dell'ammonio dal 50% al 60% (Van Dongen et al., 2001).

SECONDO STADIO: ANAMMOX

Per la realizzazione di un processo anammox stabile risultano determinanti un'efficiente miscelazione e un sufficiente tempo di residenza cellulare. La miscelazione ha funzione diluente nei confronti dell'influenta, le cui concentrazioni di nitrito sono in genere tossiche per i batteri anammox. Il trattenimento di biomassa risulta importante in virtù della limitata velocità di crescita dei batteri anammox, in genere valori di SRT di 30 giorni risultano sufficienti in virtù delle temperature elevate adottate.

Adeguate condizioni operative sono mantenute in reattori a fango granuloso ("granular sludge reactors"), applicando un criterio selettivo (in genere la capacità di sedimentazione) per trattenere biomasse capaci di formare granuli. I reattori comprendono una zona di miscelazione e una di sedimentazione. Applicando nella zona di sedimentazione una elevata velocità di risalita, da 3 m h^{-1} (Van der Star et al., 2007) a 7 m h^{-1} (Arrojo et al., 2008) si determina una selezione di agglomerati granulari ad alta densità. I vantaggi di questa configurazione sono elevati carichi volumetrici e l'utilizzo del gas prodotto come agente miscelante (Van der Star et al., 2007; Arrojo et al., 2008).

I vantaggi dell'adozione della configurazione bistadio sono:

- Capacità di trattare liquami con maggior carico di BOD, solidi sospesi e variabilità. Il primo stadio funge da protezione alla successiva fase anammox, permettendo di rimuovere il BOD in eccesso e scongiurando la crescita di NOB. Nel caso di elevati carichi di sostanza organica si riportano tuttavia difficoltà nel gestire la concentrazione di ossigeno disciolto ed il rischio di un'incompleta conversione di ammonio (Nielsen et al., 2005). La configurazione bistadio risulta preferibile in presenza di composti tossici ed inibenti che potrebbero essere rimossi nel primo stadio e quindi impediti di raggiungere lo stadio anammox (Lackner et al., 2008).
- Ratei di reazione fino a 10 volte nella fase anossica (van der Star et al., 2007).

I vantaggi dell'adozione della configurazione monostadio sono (Joss et al., 2009):

- Semplificazione gestionale, miglior di controllo del processo
- In condizioni stazionarie non vi sono rischi di accumulo di nitrito in quanto viene prontamente convertito ad azoto molecolare.

7.4.3 Test di attività anammox

Aspetto critico del processo anammox è la limitata velocità di crescita batterica con conseguenti lunghi tempi di avviamento in fase di implementazione e lunghi tempi di ripresa di attività batterica dopo fenomeni di inibizione. Per regolare i carichi avviati a trattamento ed evitare pericolosi sovraccarichi risulta fondamentale misurare l'attività della biomassa anammox. L'attività microbica dei batteri anammox può essere rilevata tramite batch-test valutando:

- La concentrazione di ammonio, nitrito e nitrato nel tempo: rappresenta il metodo convenzionale, necessita di campionamenti manuali e fornisce informazioni sul rapporto specie prodotte/formate nella trasformazione biologica ($\Delta\text{NO}_2^-/\Delta\text{NH}_4^+$ e $\Delta\text{NO}_3^-/\Delta\text{NH}_4^+$).
- Tasso di produzione di N_2 : valutabile rilevando tramite manometri standard l'incremento di pressione in bottiglie chiuse. L'applicazione di questa procedura ha già trovato applicazione per lo studio del processo anammox (Dapena-Mora et al., 2007).



- L'acidità richiesta per mantenere il pH della sospensione ad un livello costante. Rappresenta una procedura in automatico con unità di controllo per il dosaggio del reagente acido.

7.4.4 Inibizione dell'attività anammox

Il processo anammox rappresenta una soluzione adeguata per il trattamento di alti carichi d'azoto, tuttavia la sua applicabilità risulta fortemente limitata dall'inibizione derivante da numerose sostanze potenzialmente presenti nel liquame trattato. I fenomeni di inibizione risultano critici in virtù della ridotta velocità di crescita dei batteri anammox, con conseguenti lunghi tempi di recupero in seguito alla perdita di attività microbica. Si riporta una breve descrizione dei maggiori composti inibitori del processo anammox:

- **Inibizione da ammonio/ammoniaca libera:** Sebbene in base a primi studi sia stata riportata inibizione da ammonio per elevate concentrazioni di ammonio (Fernandez et al., 2012), Dapena-Mora et al. (2007) hanno individuato un valore IC_{50} pari a 770 mg L^{-1} di ammonio, individuando l'inibitore nell'ammoniaca libera e non nell'ammonio. Concentrazioni di ammoniaca libera di 38 mg L^{-1} nel breve termine determinano un decremento del 50% di attività specifica anammox, mentre concentrazioni di lungo periodo superiori a $20\text{-}25 \text{ mg L}^{-1}$ determinano l'instabilità del processo e l'annullamento dell'efficienza di rimozione (Fernandez et al., 2012). Molti altri studi sono stati condotti ma non risulta possibile definire valori di soglia univoci, in genere ciò viene attribuito alle diverse condizioni operative ed alle differenti popolazioni microbiche studiate. Si presume che batteri anammox abbiano la facoltà di acclimatarsi a valori crescenti di ammonio ma non a valori di ammoniaca libera superiori alla soglia di inibizione (Jin et al., 2012). Come accennato precedentemente (paragrafo 6.3), l'ammoniaca libera è funzione dell'azoto totale (e quindi dell'ammonio) e pH, su quest'ultimo in particolare si tratta di intervenire per un adeguato controllo così da limitare i fenomeni inibenti.
- **Inibizione da nitrito:** i batteri anammox sono più sensibili all'inibizione da nitrito che non da ammonio (Isaka et al., 2007). L'inibizione da nitrito è stata riconosciuta come un fattore critico per la stabilità del processo anammox, tuttavia in letteratura non si riscontrano valori univoci del valore di soglia che varia tra $5\text{-}280 \text{ mg L}^{-1}$, a seconda delle condizioni operative (Isaka et al., 2007; Jaroszynski et al., 2011). Sulla base di alcuni casi di studio, in letteratura si riporta la completa perdita di attività di aggregati anammox in presenza di concentrazione di nitrito di 100 mg L^{-1} (Strous et al., 1999), e la disattivazione irreversibile dei batteri anammox nel caso di esposizione prolungata a concentrazioni di nitrito di 40 mg L^{-1} (Fux et al., 2004).
Se primi studi indicano l'inibizione di anammox da nitrito come irreversibile (Jetten et al., 1998), studi recenti indicano valori di IC_{50} di $350 \text{ mgNO}_2^- \text{-N L}^{-1}$ e la completa reversibilità dell'inibizione da nitrito con conseguente totale recupero dell'attività anammox dopo una cosiddetta lag phase di riassetamento del metabolismo batterico (Lotti et al., 2012). Si assume come potenzialmente inibente una concentrazione di nitrito di 280 mg L^{-1} , consigliando di operare con valori di 100 mg L^{-1} (Jin et al., 2012).
- **Inibizione da ossigeno:** come precedentemente accennato, l'inibizione da ossigeno si manifesta per valori modesti di concentrazione (0,25-2% saturazione d'aria) ma risulta reversibile con possibile implementazione di entrambe le fasi di nitrosazione ed anammox in unico reattore ad aerazione intermittente (Strous et al., 1997).
- **Inibizione da sostanze organiche:** poiché i liquami carichi di azoto sono in genere ricchi di sostanza organica, risulta importante stabilire le eventuali inibizioni che le varie sostanze possono generare. Si distingue tra *sostanze organiche tossiche e non tossiche*.

Nel caso di *sostanze non tossiche* sono stati proposti due diversi meccanismi: 1) in presenza di elevato carico di sostanza organica i batteri anammox non riescono a competere con i batteri eterotrofi che li



sopraffanno (“out-competing”) e comportano la riduzione della capacità di rimozione di azoto (Güven et al., 2005); 2) i batteri anammox cambiano il proprio metabolismo (essendo mixotrofici; Kang, 2014) sfruttando sostanza organica come substrato invece di ammonio e nitrito, riducendo la resa complessiva di rimozione di azoto in virtù di una più lenta cinetica biologica (Güven et al., 2005). Nel caso di sostanza organica non tossica non si tratta quindi di fenomeni strettamente di inibizione dell’attività batterica, anche se il risultato complessivo è simile.

Nel caso di *sostanze organiche tossiche* sono state valutate in letteratura le caratteristiche inibenti di alcoli (metanolo), aldeidi (formaldeide) e fenoli. Si è scoperto che l’inibizione da metanolo coincide con quella da formaldeide dal momento che il metanolo viene trasformato a formaldeide che, a sua volta, determina inibizione irreversibile dovuta alla deattivazione dell’enzima idrossilammina riduttasi (Isaka et al., 2008). Non c’è univoca determinazione in letteratura dei valori soglia per inibizione dell’attività anammox, si ritiene che ciò sia dovuto alle differenti tipologie di batteri impiegate e alle diverse condizioni operative applicate. L’inibizione dovuta a fenoli risulta reversibile ed i batteri anammox hanno dimostrato buone capacità di acclimatazione (Toh et al., 2002).

- Inibizione da salinità del liquame: in generale, liquami molto salini provocano una elevata pressione osmotica che, a seconda dei valori, ostacola il metabolismo cellulare portando all’inibizione o alla completa disattivazione dei batteri. Tuttavia i batteri anammox sono presenti in natura anche in ambienti marini, e in letteratura sono documentati studi di acclimatazione di batteri anammox a concentrazioni saline crescenti, fino a 60 g L⁻¹ (Kartal et al., 2006). I batteri anammox tendono a recuperare parte delle loro funzionalità perse per inibizione da salinità dopo un opportuno periodo di acclimatazione (Fernandez et al., 2008).

Per conseguire la massima stabilità e resa del processo anammox è necessario diminuire le cause ed i rischi di inibizione. A questo scopo si adottano principalmente i seguenti approcci:

- Pretrattamento del liquame da trattare in modo da impedire il contatto tra composti inibitori e batteri anammox. La natura dei pretrattamenti è determinata da caratteristiche specifiche del caso di studio e dalla natura dei composti coinvolti.
- Il controllo dei parametri di processo: si tratta di gestire parametri già riconosciuti come fondamentali per la conduzione del processo anammox e che hanno influenza anche sui fenomeni di inibizione. In particolare si impone il mantenimento di: 1) un pH neutro per limitare la concentrazione di ammoniaca libera, 2) temperature nell’intervallo ottimale di 30-40°C così da evitare valori superiori che determinano disattivazione dei batteri e valori inferiori che comportano la necessità di acclimatazione batterica, 3) concentrazioni di ossigeno disciolto compatibili con l’attività anammox e contemporaneamente limitanti per NOB, 4) controllo del carico di substrato organico e di azoto per prevenire sovraccarichi.
- La gestione dei fanghi prodotti: l’implementazione di sistemi granulari o a biofilm sfrutta la naturale tendenza dei batteri anammox a crescere in aggregati. Situati negli strati più interni, i batteri anammox risultano meno esposti ad inibitori quali nitrito, ossigeno disciolto ed ammoniaca libera. L’aggiunta di fango fresco anammox permette di mantenere, o di raggiungere nuovamente dopo inibizione, la concentrazione minima di 10¹⁰-10¹¹ cellule ml⁻¹ a cui i batteri anammox risultano attivi (Strous et al., 1999). Limitatamente all’inibizione da nitrito, si può in alternativa aggiungere idrazina o idrossilammina per indurre la ripresa dell’attiva anammox (Strous et al., 1999).



8 Progetti di ricerca per rimozione dell'azoto – Considerazioni conclusive

In un rapporto sulle tecnologie emergenti per il trattamento delle acque di rifiuto, la US.EPA (2013) ha evidenziato le maggiori tematiche di interesse da realizzare ed approfondire tramite progetti di ricerca nei prossimi anni:

- l'ampliamento e l'adeguamento di impianti di trattamento di vecchia progettazione
- aumentare le potenzialità di rimozione e/o di recupero di nutrienti dai liquami trattati.
- la rimozione di specifici contaminanti quali EDCs (Endocrine Disruptive Compounds), PhACs (Pharmaceutical Active Compounds) e patogeni.
- Lo sviluppo di tecnologie efficienti per aumentare l'autosufficienza energetica del trattamento dei liquami, favorendo processi che permettono il recupero di energia dai reflui.
- Riduzione dei costi di gestione degli impianti di depurazione limitando la produzione di fanghi e prevedendo soluzioni di riutilizzo alternative allo smaltimento.

Si riportano i progetti di ricerca recentemente finanziati dalla Commissione europea (Tab. 8.1).

Tab. 8.1 - progetti di ricerca recentemente promossi dalla commissione europea.

Nome progetto	Date	Argomento
GREENN2	01-11-2013 / 31-10-2015	Sviluppare un trattamento interamente autotrofo di rimozione dell'azoto limitando contemporaneamente le emissioni di N ₂ O per la realizzazione di un processo sostenibile di trattamento.
STRUVITE	01-05-2009 / 31-01-2011	Applicabilità di operare in simultanea della precipitazione di struvite e della digestione anaerobica per il trattamento dei reflui. La riuscita implementazione permette adeguati livelli di depurazione, recuperando nutrienti come struvite ed energia come biogas.
RSMBR	01-01-2009 / 31-12-2012	Realizzazione di un reattore a membrana con biomassa adesa per lo svolgimento in simultanea della fase di nitrificazione e anammox per la completa rimozione dell'azoto dei reflui.

Limitatamente al trattamento di liquami carichi di azoto, la maggioranza dei progetti di ricerca universitaria si concentra sui seguenti aspetti.

- Studio del processo anammox: comprensione più approfondita delle caratteristiche microbiche, applicazione ad acque di rifiuto con caratteristiche specifiche (salinità, COD) e con configurazioni reattoristiche che garantiscano stabilità di processo. Il forte interesse nella ricerca anammox deriva dalla convenienza economica dell'applicazione del processo in confronto ai metodi convenzionali.
- Applicazione di processi a membrana: si approfondiscono i meccanismi di "fouling" che maggiormente limitano l'applicabilità dei processi a membrana.
- Studio delle caratteristiche biologiche delle popolazioni batteriche utilizzate nel processo, per una migliore comprensione dei processi biologici coinvolti: generalmente si tratta di studi finalizzati alla



riduzione di N_2O , un potente gas serra prodotto in concomitanza alla nitrificazione e alla denitrificazione eterotrofa (Scaglione et al., 2015).

- Sviluppo di pile a combustibile che sfruttano reazioni batteriche di degradazione del substrato come reazioni che avvengono ad anodo e catodo. Sono state proposte alcune soluzioni che sfruttano direttamente alcuni inquinanti senza usufruire di un'azione batterica intermedia.

8.1 Tecnologie per il trattamento di acque di scarico da processi di stampa digitale: ipotesi preliminari

Il trattamento cui sottoporre i reflui tessili provenienti da processi di stampa digitale ha lo scopo principale è quello di ridurre di almeno il 50% il carico di azoto avviato alla fognatura e dipende in primo luogo dall'eterogeneità della matrice da depurare e dal carico da rimuovere.

La possibilità di trattare i flussi maggiormente concentrati o la capacità di intervenire esclusivamente su un flusso equalizzato determinano le scelte da adottare, che sono quindi, assai spesso, specifiche per ciascuno stabilimento.

I trattamenti chimico fisici presentano molti limiti, soprattutto di natura economica (alti costi di investimento e di gestione) e operativa (necessità di gestire flussi di rifiuti speciali da smaltire all'esterno). D'altro canto, la concentrazione di azoto è in tutti i casi inclusa nell'intervallo $100-5000 \text{ mg L}^{-1}$, indicato come ottimale per la rimozione biologica tramite processo anammox (Mulder, 2003).

Solo nel caso di valori superiori si potrebbe valutare la possibilità di ricorrere a processi chimico-fisici come lo strippaggio.

Si ritiene quindi che la rimozione biologica del carico di azoto tramite anammox rappresenti in generale la miglior soluzione in termini di riduzione dei costi di gestione e di raggiungimento degli obiettivi di trattamento.

8.2 Tipologie impiantistiche realizzabili

Come accennato, la tipologia di flussi da stamperia intercettabili determina la configurazione impiantistica del trattamento e la sua interrelazione con la produzione tessile. In questa fase di studio non si è ancora considerato su quale tipologia di flusso intervenire, sono comunque state individuate tre diverse modalità di rimozione del carico di azoto:

- Preliminare fase di idrolisi dell'urea e successiva conversione dello ione ammonio ad azoto molecolare in configurazione monostadio nitrificazione/anammox (paragrafo 6.4.2.1): la fase di idrolisi dell'urea si realizza in reattore aerato completamente miscelato, operando in contemporanea la rimozione del COD. La successiva fase si svolge quindi su un liquame ricco di ione ammonio e, idealmente, privo di sostanza organica in modo da limitare la crescita di NOB, favorendo l'accumulo e l'attività di AOB e anammox.
- Preliminare fase di idrolisi dell'urea, successiva fase di filtrazione su membrana e finale conversione dello ione ammonio ad azoto molecolare in configurazione monostadio nitrificazione/anammox: differisce dalla precedente impostazione di processo nelle modalità di rimozione del substrato organico, sfruttando la capacità di reiezione di un processo a membrana. La fase di nitrificazione/anammox avviene quindi su un filtrato con minor eterogeneità e problematiche connesse.
- Configurazione monostadio nitrificazione/anammox: la fase di idrolisi dell'urea si realizza direttamente nel reattore, avendo cura di evitare l'accumulo di biomassa fioccosa eterotrofa. La biomassa granulare mista che si sviluppa nel reattore opera le seguenti reazioni biologiche di conversione: 1) l'idrolisi dell'urea da parte dello strato di biomassa più esterna al granulo; 2) la conversione da parte degli AOB di parte dell'azoto ammoniacale in nitrito in uno strato immediatamente inferiore; 3) la reazione anammox nella parte più interna del granulo. Questa ipotesi consente di minimizzare la rimozione del COD, che



comunque è presente in bassi rapporti rispetto all'azoto, riducendo sia il consumo di ossigeno (e, quindi, di energia), sia la produzione di fanghi da smaltire.

Le tre tipologie di processo proposte possono essere applicate con diverse configurazioni impiantistiche (SBR, MBR, MBBR, ecc.) ma condividono concettualmente la preliminare idrolisi di urea e la finale conversione dello ione ammonio ad azoto molecolare nella configurazione monostadio nitrificazione/anammox. Si prevede che l'utilizzo di un processo a membrana per la rimozione della sostanza organica determini consistenti differenze in termini di condizioni operative della fase di rimozione del carico di azoto ed in termini di gestione del trattamento. La preferibilità di uno dei due processi sarà valutabile solo in seguito a prove sperimentali sui flussi da stamperia da trattare. Per una buona applicabilità del trattamento proposto si dovrebbero valutare le due configurazioni proposte sia sui flussi concentrati derivanti dalle prime fasi di lavaggio sia sul flusso complessivo equalizzato. Si precisa che l'applicazione di un processo a membrana su un refluo eterogeneo come nel caso della stampa su tessile potrebbe generare rilevanti problemi di fouling, facendo ragionevolmente protendere per prima delle soluzioni proposte.

9 Materiali e metodi

L'applicabilità della rimozione autotrofa del carico di azoto derivante da reflui di stampa digitale viene valutata in primo luogo a scala di laboratorio tramite l'individuazione dell'attività batterica anammox in prove batch di breve durata. Per avere la maggior comprensione possibile degli effetti inibitori dei reflui da stamperia digitale rispetto alla biomassa anammox, i campioni analizzati in laboratorio comprendono reflui sia grezzi sia pretrattati derivanti da flussi di stamperia sia equalizzati sia segregati concentrati. I pretrattamenti considerati comprendono la filtrazione su membrana (ultrafiltrazione) ed il pretrattamento aerobico ad alto carico.

La valutazione dell'attività anammox in prove di breve esposizione permette di individuare eventuali problematiche (fenomeni di inibizione/tossicità, carenza di nutrienti) e di ottenere una stima a favore di sicurezza delle potenzialità di processo. La successiva realizzazione di impianti a scala pilota permette infatti di raggiungere maggiori potenzialità di processo nel lungo periodo in virtù delle contromisure prese rispetto alle problematiche emerse in fase di laboratorio e in virtù di fenomeni di acclimatazione della biomassa.

9.1 Origine della biomassa

La biomassa usata nelle prove di attività proviene dall'impianto di depurazione di Dokhaven (Rotterdam, Olanda, Van der Star et al., 2007) ed è stivata in tanica chiusa in laboratorio a temperatura ambiente. La tanica è periodicamente agitata con successivo monitoraggio del livello dei nitrati: si provvede al periodico dosaggio di KNO_3 in modo da mantenere livelli redox incompatibili con la riduzione dei solfati a solfuri che determinerebbero potenziali fenomeni di tossicità per i batteri anammox (Dapena-Mora et al., 2007).

Si specifica che la biomassa anammox utilizzata per le prove di attività batterica non è precedentemente entrata in contatto con reflui da stamperia digitale su tessile.

9.2 Prove manometriche

La determinazione dell'attività anammox segue la metodologia illustrata da Dapena-Mora et al. (2007) e successivamente ripresa in altre sperimentazioni (ad es.: Scaglione et al., 2009; Lotti et al., 2012).

Si misura il volume di N_2 prodotto nel tempo durante la fase sperimentale di prove batch e risalire così all'attività specifica massima dei batteri anammox. Si evidenzia che, come unanimemente illustrato in



letteratura, la biomassa utilizzata non è mai costituita esclusivamente da batteri anammox ma in parte anche da batteri denitrificanti, il cui contributo complessivo deve essere stimato e quindi sottratto per ottenere valutazioni accurate sull'attività anammox a partire dai dati sperimentali. Si illustrano di seguito le metodologie sperimentali e di elaborazione adottate.

9.2.1 Apparato sperimentale utilizzato per le prove manometriche

L'apparato sperimentale utilizzato comprende bottiglie chiudibili ermeticamente di volume di circa 340 mL, equipaggiate con rilevatore di pressione di sensibilità di misura pari a 1 hPa. Il sensore manometrico include un sistema di acquisizione e memorizzazione (OxiTop Control AN6: WTW, Weilheim, Germania) di 360 dati per ciascuna prova sperimentale. Ciascuna bottiglia è inoltre dotata di due colli laterali richiudibili ermeticamente tramite setti di gomma per permettere l'iniezione di substrati, la regolazione della pressione e l'eventuale campionamento di liquame, garantendo comunque la chiusura ermetica della bottiglia.

Si tratta dello stesso apparato sperimentale utilizzato in precedenti studi (Scaglione et al., 2009; Lotti et al., 2012). Le bottiglie vengono mantenute in agitazione alla temperatura di 35°C tramite un agitatore termostatico, evitando la miscelazione tramite ancore magnetiche che potrebbe determinare la rottura dei granuli di biomassa e quindi determinare una misura falsata dell'attività specifica anammox.

9.2.2 Procedura sperimentale prove manometriche

In primo luogo si preleva la biomassa anammox dalla sopra citata tanica di laboratorio, dopo una preliminare filtrazione a 0,63 μm si somministra a ciascuna bottiglia un prestabilito quantitativo in termini di peso umido di biomassa anammox. La biomassa viene conferita in ciascuna bottiglia assieme al liquame su cui si esegue la prova in modo da minimizzare il tempo di contatto con l'ossigeno. Per ciascun tipo di refluo analizzato sono state utilizzate due bottiglie in modo da condurre prove in doppio. Prima del conferimento nelle singole bottiglie, i reflui vengono sottoposti a:

- Misura di pH e conducibilità da confrontare successivamente con i valori di fine prova per accertare il mantenimento di condizioni idonee al metabolismo anammox.
- Filtrazione su carta dei reflui tessili per la rimozione di sostanze grossolane che potrebbero interferire con l'attività batterica e con lo svolgimento della prova in generale.
- Somministrazione di 25 mM di HEPES (acido 4-2-idrossietil-1-piperazinil-etansolfonico) ed eventuale ulteriore aggiunta di NaOH per garantire livelli di pH ottimali per il metabolismo anammox, in genere si adottano valori di pH attorno a 7,5.
- Somministrazione di 10 mL L⁻¹ di soluzione 80 g NaHCO₃ L⁻¹ per garantire carbonio inorganico al metabolismo autotrofo anammox.
- Somministrazione di 10 mL L⁻¹ di soluzione 10 g KNO₃-N L⁻¹ per garantire livelli redox incompatibili con la formazione di solfuri, tossici ai batteri anammox (Dapena-Mora et al., 2007).
- Somministrazione di 1,25 mL L⁻¹ delle cosiddette *Sol.I* e *Sol.II* (Tab. 9.1) contenenti elementi in traccia utili a sostenere il metabolismo anammox.



Tab. 9.1 - composizione chimica delle soluzioni I, II.

Soluzione I (Sol.I)	
EDTA bisodico	5 g/L
FeSO ₄	5 g/L
Soluzione II (Sol.II)	
EDTA bisodico	15 g/L
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,43 g/L
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,24 g/L
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,99 g/L
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,25 g/L
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0,22 g/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,19 g/L
NaSeO ₃ ·10H ₂ O	0,16 g/L
H ₃ BO ₄	0,014 g/L

La somministrazione della biomassa anammox e dei reflui nelle singole bottiglie viene condotta in modo da determinare una fase liquida di volume di circa 200 mL che viene poi flussata con miscela di gas 95% N₂ e 5% CO₂ per strappare l'ossigeno disciolto, garantendo condizioni anossiche. Le bottiglie sono poi chiuse ermeticamente e, utilizzando aghi che trapassano i setti di gomma dei colli laterali della bottiglia, si esegue il flussaggio dello spazio di testa delle bottiglie con rilascio sotto battente della sovrappressione così generata (il cosiddetto waterlock, con fissaggio della pressione d'inizio della prova pari a quella atmosferica).

Le bottiglie sono quindi disposte all'interno di un agitatore termostatico a 35°C e 160 rpm, quindi si avvia la prima prova sperimentale con il sistema OxiTop Control. Dopo aver raggiunto la stabilizzazione della pressione dello spazio di testa, cioè ultimata l'espansione della fase gassosa in seguito al raggiungimento della temperatura del termostato, si procede alla somministrazione di substrati tramite "iniezioni spike" (in seguito chiamate semplicemente "spike") di soluzioni appositamente preparate.

In generale si esegue un'iniezione giornaliera di substrati, provvedendo nel giorno successivo a scaricare i dati misurati relativi al singolo spike ed effettuando un'ulteriore iniezione dopo aver riportato le singole bottiglie a pressione atmosferica tramite collegamento al sopra citato waterlock. Il venerdì, si somministrano due iniezioni qualora si ritenga che il nitrito dosato tramite la prima iniezione possa ritenersi esaurito al momento della seconda iniezione: si preferisce, infatti, somministrare due dosi ravvicinate in prossimità del fine settimana, in cui i batteri anammox rimangono senza substrato per un periodo prolungato. La necessità di attendere l'esaurimento del nitrito derivante da ciascuna iniezione deriva dalla necessità di evitare il raggiungimento di concentrazioni di nitrito che potrebbero determinare fenomeni di inibizione sul metabolismo anammox e quindi precludere la corretta determinazione della massima attività batterica.

La soluzione iniettata per fornire substrati è costituita da acqua ultrapura (milli-QTM system), NaNO₂ (10 mg NO₂-N mL⁻¹), NH₄Cl (10 mg NH₄⁺-N mL⁻¹), NaHCO₃ (32,7 mg L⁻¹). A fronte di un volume liquido di circa 200 mL, la concentrazione iniziale sia di nitrito sia di ammonio nella singola prova batch è di circa 50 mg N L⁻¹, considerando l'apporto derivante dalla singola iniezione.

Si dosa inoltre fosfato come KH₂PO₄ (concentrazione finale 5,7 mg P L⁻¹) per evitare fenomeni di limitazione da nutrienti (fosforo in questo caso).



Per ciascun tipo di refluo si eseguono almeno due prove manometriche in due distinte bottiglie in modo da tutelare la procedura sperimentale da eventuali malfunzionamenti o imprevisti. Inoltre, una coppia di bottiglie, denominate “controllo”, permette il monitoraggio della biomassa anammox a contatto con la cosiddetta soluzione di controllo, contenente composti necessari all’ottimale sviluppo degli anammox, in modo da determinare l’attività batterica massima della biomassa anammox in condizioni adeguate. In ciascun controllo, infatti, si realizza l’assenza contemporanea di: 1) limitazioni da macro/micro nutrienti, 2) limitazioni al trasporto di massa di substrati/prodotti, 3) fenomeni inibitori. Dal confronto tra i valori di attività dei controlli e delle prove su altri reflui si possono individuare fenomeni di interesse quali inibizione, tossicità e carenza di nutrienti.

Al termine delle prove, dopo un totale di 6 iniezioni di substrati eseguite indicativamente in un periodo di una settimana, si misurano pH e conducibilità in ciascuna bottiglia per verificare che siano state mantenute condizioni ideali per lo svolgimento del metabolismo anammox. In seguito, si filtra la sospensione contenuta in ciascuna bottiglia e si prosegue con la determinazione dei solidi (SST, SSV) secondo metodi standard.

9.2.3 Procedura di elaborazione delle prove manometriche

La conduzione di prove manometriche in batch prevede la misura di 360 dati di sovrappressione generata nel corso della prova, avviata con OxiTop Control prima dell’iniezione di substrati. La sovrappressione è convertita, attraverso la legge dei gas perfetti, in produzione cumulata di gas derivante da attività batterica, nell’ipotesi che la miscela sia satura di N_2 , escludendo fenomeni di solubilizzazione del gas.

Si determina per ogni istante di tempo i -esimo il numero di moli Δn_i in fase gassosa e, attraverso il volume molare in condizioni effettive V_{eff} , si calcola il volume ΔV_i di azoto prodotto per ogni dato di sovrappressione ΔP_i in base alla legge dei gas perfetti:

$$\begin{aligned} \Delta P_i V_{testa} &= \Delta n_i RT \\ \Delta n_i [mol] &= \frac{\Delta P_i V_{testa}}{RT} \\ \Delta V_i [ml] &= \frac{V_{eff} [L/mol]}{1000} \Delta n_i \end{aligned}$$

Le condizioni operative effettive, inclusa la temperatura, sono stabilite in fase di impostazione della procedura sperimentale e quindi costituiscono valori numerici noti.

Il volume di azoto prodotto nel corso di una prova OxiTop deriva dal contributo delle diverse popolazioni batteriche inoculate nelle bottiglie OxiTop.

- batteri autotrofi nitrificanti: distinguibili in AOB e NOB, utilizzano substrati comuni al metabolismo anammox (NH_4^+ , NO_2^-) e pertanto complicherebbero la determinazione dell’attività batterica anammox. Trattandosi tuttavia di batteri strettamente aerobi, essi risultano inattivi nel caso di prove OxiTop ben realizzate, in cui si garantiscono condizioni anossiche.
- batteri eterotrofi denitrificanti: sfruttano come donatore di elettroni il BOD prontamente biodegradabile eventualmente disponibile nel liquame analizzato o derivante da idrolisi di BOD non rapidamente biodegradabile, utilizzando nitrito o nitrato come accettore di elettroni. Dal momento che la biomassa inoculata non è mai completamente arricchita di batteri anammox, ne consegue che il contributo della biomassa denitrificante risulta sempre presente durante lo svolgimento di prove OxiTop.
- batteri anammox: come precedentemente illustrato, necessitano di NH_4^+ e di NO_2^- per substrati per il loro metabolismo e pertanto competono con i batteri eterotrofi denitrificanti per il nitrito. I batteri anammox non competono in questa configurazione con i batteri AOB per ammonio dal momento che si garantiscono condizioni di anossia.



Peculiarità dei batteri anammox è la capacità di sfruttare acidi grassi volatili come donatori di elettroni per ridurre sia nitrato a nitrito sia nitrito ad ammonio, tramite un processo catabolico alternativo detto DNRA. Il nitrito e l'ammonio così prodotti vengono usati per la fase di catabolismo (Kartal et al., 2007).

Dal punto di vista teorico, la somministrazione di una soluzione contenente sia nitrito sia ammonio in pari quantità (in termini di azoto) dovrebbe condurre a profili qualitativi di volume cumulato d'azoto nello spazio di testa (Fig. 9.1) caratterizzati dalla presenza di due cambiamenti di pendenza (Scaglione et al., 2009).

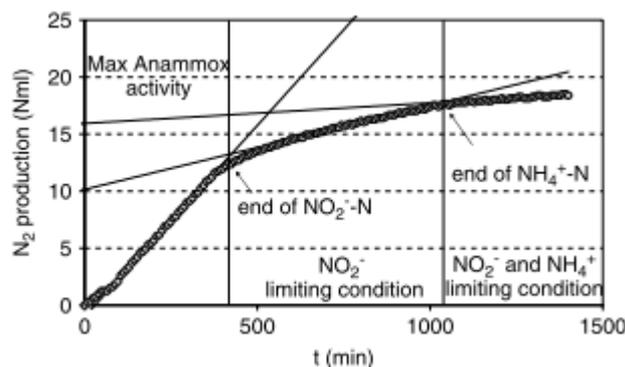


Fig. 9.1 - andamento tipico per test di attività anammox (Scaglione et al., 2009).

I due cambiamenti di pendenza indicati dividono il profilo di misura di produzione di azoto gassoso in tre distinti intervalli:

- Un primo intervallo successivo all'iniezione dei substrati in cui, in assenza di fenomeni di disturbo, si attesta la massima attività batterica anammox. In questa fase si ha competizione tra i batteri anammox ed i batteri denitrificanti. Nel caso di biomassa inoculata sufficientemente arricchita di batteri anammox, i batteri anammox pur avendo ratei metabolici minori dei batteri eterotrofi riescono a competere con successo per il nitrito con i batteri denitrificanti in virtù di affinità molto elevata con i substrati catabolici.
- Un secondo intervallo in cui il nitrito viene ad essere l'elemento limitante. I possibili processi biologici attivi in questa fase sono la denitrificazione eterotrofa, che potrebbe fornire ai batteri anammox limitati quantitativi di nitrito in quanto composto intermedio, ed il metabolismo anammox via DNRA sfruttando il nitrato presente.
- Un terzo intervallo in cui, oltre alla già limitante concentrazione di nitrito, lo ione ammonio diventa limitante e l'attività anammox diventa trascurabile. Si precisa che l'attività anammox non si annulla completamente poiché fenomeni idrolitici di lenta cinetica determinano una limitata disponibilità di ione ammonio. Previa disponibilità di BOD prontamente biodegradabile, la produzione di N₂ in questo intervallo temporale è quindi imputabile al metabolismo di batteri eterotrofi denitrificanti, tendendo ad escludere un metabolismo DNRA da parte dei batteri anammox in quanto limitati cineticamente dalla fase idrolitica. In assenza di BOD rapidamente biodegradabile, i fenomeni idrolitici sul BOD lentamente biodegradabile limitano cineticamente la denitrificazione eterotrofa determinando una produzione trascurabile di N₂ gassoso.

Come primo passo di elaborazione dei dati si provvede a determinare l'istante corrispondente all'iniezione dei substrati, così da traslare la serie di dati misurati e far coincidere l'origine degli assi con la misura di pressione corrispondente all'istante di iniezione.

Successivamente si individua la sovrappressione prodotta dall'attività dei batteri eterotrofi denitrificanti. Dal momento che nel presente elaborato si considerano reflui generalmente ad alto contenuto di ione



ammonio ma non di nitrito, ne consegue che il nitrito immediatamente disponibile per il metabolismo anammox risulta fornito tramite le iniezioni di substrati. Quindi, ad eccezione delle prove eseguite sui controlli, le misure manometriche restituiscono profili di pressione con un solo cambiamento di pendenza, in corrispondenza dell'esaurimento del nitrito iniettato via spike. L'attribuzione della sovrappressione generata in condizioni nitrito-limitanti al metabolismo DNRA-anammox o al metabolismo di batteri denitrificanti rappresenta una scelta presa caso per caso. Come criterio generale si attribuisce ai batteri denitrificanti la sovrappressione prodotta in condizioni nitrito-limitanti: tramite regressione lineare sul tratto finale simil-rettilineo della serie di misure manometriche si individua il coefficiente angolare m_{Het} della retta interpolante, permettendo di valutare la pressione generata nell'unità di tempo [hPa/min] per effetto di denitrificazione.

$$m_{Het} \left[\frac{hPa}{min} \right] = \frac{n \sum_j t_j \Delta P_j - \sum_j t_j \sum_j \Delta P_j}{n \sum_j t_j^2 - (\sum_j t_j)^2}$$

Dove j individua gli elementi costituenti l'intervallo di attività denitrificante, t_j rappresenta l'istante di misura in minuti e ΔP_j il valore di sovrappressione [hPa] della misura all'istante j -esimo.

Si evidenzia che la scelta di non attribuire la sovrappressione prodotta in condizioni nitrito-limitanti ai batteri anammox via DNRA determina una stima a favore di sicurezza dell'attività batterica anammox, in quanto attribuisce parte della produzione di azoto molecolare all'attività denitrificante e non ai batteri anammox.

La sovrappressione generata dal solo metabolismo anammox $\Delta P_{Amx,i}$ viene determinata per ogni istante i -esimo sottraendo alla misura sperimentale il contributo del metabolismo denitrificante, quest'ultimo individuato tramite il parametro m_{Het} , pertanto:

$$\Delta P_{Amx,i} = \Delta P_i - \Delta P_{Het,i} = \Delta P_i - m_{Het} t_i$$

Si riporta in Fig. 9.2 una visualizzazione dei profili di pressione secondo la procedura esposta.

La sovrappressione generata dal solo metabolismo anammox $\Delta P_{Amx,i}$ viene quindi convertita per ogni istante i -esimo in moli di azoto $V_{Amx,i}$ [mol] analogamente alle equazioni precedentemente illustrate.

Si calcola quindi una serie temporale t_{mw} [min] che costituisce la rappresentazione in media mobile di ampiezza Δi della serie temporale dei dati sperimentali.

Il rateo di produzione di azoto molecolare $(dN_2/dt)_i$ corrispondente a ciascun istante i -esimo della serie t_{mw} si determina quindi come coefficiente angolare della retta di regressione tra la serie di moli di azoto prodotto dal metabolismo anammox $V_{Amx,i}$ ed i corrispondenti istanti temporali t_i , valutando tuttavia solo un numero di dati pari all'ampiezza della media mobile Δi per ciascun elemento i -esimo.

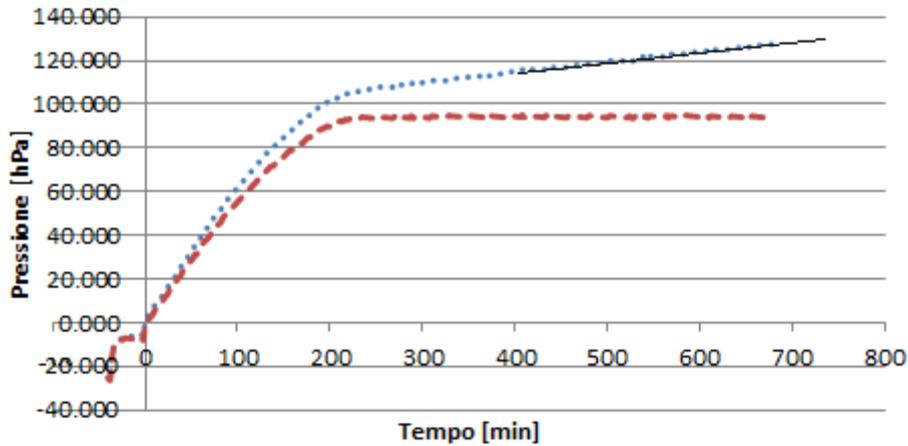


Fig. 9.2 - a tratto continuo la retta di regressione per la determinazione del metabolismo eterotrofo, a tratto punteggiato la curva di misure manometriche sperimentali con origine degli assi coincidente con l'istante di iniezione, tratteggiata la curva di pressione originata da metabolismo solo anammox.

Si illustra la determinazione dei singoli elementi i-esimi:

$$t_{mw,i} [min] = t_i + \frac{t_{i+\Delta i} - t_i}{2}$$

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_i \left[\frac{mmolN_2}{min}\right] = \frac{n \sum_i^{i+\Delta i} t_i V_{Amx,i} - \sum_i^{i+\Delta i} t_i \sum_i^{i+\Delta i} V_{Amx,i}}{n \sum_i^{i+\Delta i} t_i^2 - \left(\sum_i^{i+\Delta i} t_i\right)^2}$$

Il massimo rateo di produzione di azoto molecolare si individua per valori costanti di $(dN_2/dt)_i$ in condizioni non nitrito-limitanti: si tratta di individuare un plateau nel grafico $(t; dN_2/dt)$ il cui valore medio definisce la produzione di N_2 [mmol/min] in condizioni di massima attività anammox (Fig. 9.3).

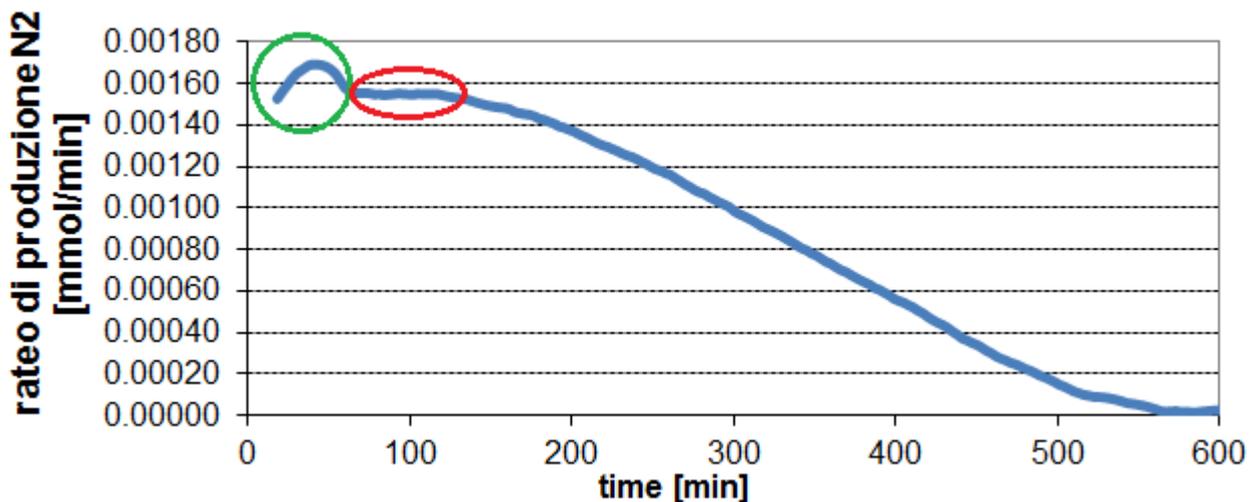


Fig. 9.3 – andamento tipico del rateo di produzione di N_2 [mmol/min] in funzione del tempo della prova oxitop. Dopo una prima fase di assestamento derivante dall'iniezione dei substrati (evidenziata in verde) si individua un plateau corrispondente alla massima attività batterica anammox (individuato in rosso).



Per l'individuazione del suddetto plateau sono stati considerati diversi valori di ampiezza della media mobile per garantire che il valore assunto per la massima attività anammox sia caratteristico dell'effettivo comportamento della biomassa e non dipendente da una fluttuazione delle misure sperimentali. Valori di massima attività anammox coerenti al variare dell'ampiezza della media mobile individuano il valore finale attribuito alla singola prova. Si specifica che, coerentemente con le equazioni sopra esposte, si assumono valori di Δi pari a 10, 20, 30 e 40. La durata temporale [min] associata ad ogni finestra temporale è pari a $\Delta i \cdot \Delta t$, dove Δt indica il periodo di campionamento, pari alla durata della prova diviso per 360 (numero di datapoints rilevati dal sistema OxiTop).

Dopo l'individuazione del plateau valutato come caratteristico della singola prova tramite confronto delle variazioni derivanti da diverse ampiezze di media mobile assunte, si esegue un test statistico per certificare che il plateau così individuato possa essere effettivamente equiparato ad una retta di pendenza statisticamente trascurabile. Il test di ipotesi viene condotto in maniera convenzionale individuando la regione critica secondo:

$$\hat{b}_1 > \sqrt{\frac{SSE}{(n-2)S_{tt}}} t_{n-2} \left(\frac{1+\gamma}{2} \right) \qquad \hat{b}_1 < - \sqrt{\frac{SSE}{(n-2)S_{tt}}} t_{n-2} \left(\frac{1+\gamma}{2} \right)$$

Si specifica che l'estensione temporale del plateau scelto come caratteristico costituisce un valido criterio di verifica: si ritengono accettabili plateau per cui la massima attività batterica anammox si manifesta per almeno 30 minuti, pertanto plateau pur statisticamente validi vengono esclusi se individuano un'attività batterica mantenuta per brevi periodi. Si precisa che l'estensione temporale $\Delta t_{\text{plateau}}$ corrispondente ad un plateau individuato è pari alla differenza tra gli estremi temporali del plateau, sommati alla durata in minuti corrispondente all'ampiezza della media mobile Δi :

$$\Delta t_{\text{plateau}} = (t_{\text{Sup,plateau}} - t_{\text{inf,plateau}}) + (\Delta i)\Delta t_{\text{min}}$$

A titolo puramente dimostrativo si ipotizzi di aver individuato un plateau nell'intervallo $[20;56]_{\text{min}}$ con ampiezza di media mobile $\Delta i=10$ e intervallo di campionamento pari a $\Delta t=4$ min: l'estensione temporale del plateau risulta $\Delta t_{\text{plateau}}=(56-20)+10 \cdot 4=76$ min.

Ciò deriva dal fatto che la rappresentazione in media mobile costituisce un'interpretazione di dati sperimentali e che pertanto la durata effettiva del periodo di massima attività anammox viene valutata considerando l'orizzonte temporale complessivo dei dati che appartengono al plateau individuato.

Il rispetto di un'adeguata lunghezza della finestra temporale del plateau permette una verifica del valore individuato come caratteristico della prova. Si specifica che vengono preventivamente esclusi plateau che considerano elementi precedenti all'istante di spike: la massima attività batterica si sviluppa a seguito della disponibilità di substrati iniettati, escludendo quindi eventuali plateau statisticamente validi ma non coerenti con il significato fisico delle misure.

In caso di superamento del test statistico, di adeguata durata dell'attività batterica individuata e di assenza di interferenza con l'iniezione, si determina l'attività specifica anammox (SAA, Specific Anammox Activity) massima per ciascuna prova:

$$SAA \left[\frac{gN_2 - N}{gSSV d} \right] = \frac{1440 \text{ min}}{d} \frac{28 \text{ gN}}{\text{mol } N_2} \frac{\text{mol}}{1000 \text{ mmol } X_{Amx}} \frac{1}{X_{Amx}} \left(\frac{dN_2}{dt} \right)_{\text{plateau}}$$

Si specifica che con X_{Amx} si indica la biomassa anammox in termini di SSV, valutata in seguito ad analisi dei solidi come differenza tra il peso essiccato a 105°C ed il peso del residuo inerte a 550°C.



I valori di SAA vengono determinati per ciascun liquame analizzato come media delle SAA delle bottiglie OxiTop contenenti il liquame corrispondente. Dal momento che il valore di SAA determinato dalla soluzione di controllo rappresenta l'attività anammox ottenibile in condizioni ottimali, si determina l'attività mantenuta (%) come rapporto tra SAA del generico liquame k-esimo ed il valore di SAA della soluzione di controllo:

$$\text{Attività mantenuta}_{\text{Liquame}_k}(\%) = \frac{SAA_k}{SAA_{\text{Controllo}}} 100$$

L'inibizione per il generico liquame k-esimo viene definita come il complementare dell'attività mantenuta per il medesimo liquame:

$$\text{Inibizione}_{\text{Liquame}_k} = 100 - \text{Attività mantenuta}_{\text{Liquame}_k}(\%) = \left(1 - \frac{SAA_k}{SAA_{\text{Controllo}}}\right) 100$$

9.3 Pretrattamento aerobico

Data l'assenza in letteratura di studi di diretta applicazione del processo anammox a reflui da stamperia digitale, si decide di eseguire le prove di attività batterica anammox anche su reflui che hanno subito un pretrattamento aerobico per una preventiva rimozione di eventuali composti passibili di potenziali fenomeni inibenti, piuttosto che tossici, nei confronti del metabolismo anammox. Qualora l'attività anammox risultasse maggiore nel caso dei reflui pretrattati per via aerobica, si dedurrebbe la necessità in fase di realizzazione di un eventuale impianto pilota di prevedere un reattore aerato antecedente la fase di rimozione del carico di azoto tramite anammox. Si evidenzia che la presenza di un reattore aerato permetterebbe la contestuale idrolisi dell'urea, fondamentale per le potenzialità di rimozione del carico totale di azoto.

Come metodologia generale si detampona il refluo tessile con HCl 1 M portando il pH attorno a valori di 7,5. Si utilizza biomassa nitrificante da fanghi attivi disponibili in laboratorio ed opportunamente diluiti a 4 gSST L⁻¹ per applicare un carico del fango pari a 0,73 gCOD gSST⁻¹ d⁻¹, ripartito su sei cicli da quattro ore ciascuno mantenendo un rapporto di F/M=0,12 gCOD gSST⁻¹. Dati 3,6 L di volume di refluo pretrattato necessario per analisi di laboratorio, si aggiungono 600 mL di refluo per ciascun ciclo di carico mentre il volume di fango diluito utilizzato per il pretrattamento viene stabilito all'inizio del pretrattamento in funzione della concentrazione di COD del refluo per mantenere l'indicato rapporto F/M:

$$V_{\text{Fango}} = \frac{V_{\text{Refluo}} \text{Conc}_{\text{COD,refluo}}}{\text{Conc}_{\text{SST,refluo}} (F/M)}$$

Si riportano successivamente per ciascuna prova l'origine e le caratteristiche dei reflui e dei fanghi utilizzati. Si specifica che le volumetrie di refluo pretrattato aerobicamente vengono sottoposte ad una preventiva fase di sedimentazione per assicurare l'assenza di granuli di fango.

9.4 Determinazione di attività ed inibizione dei batteri AOB esposti a reflui da stamperia digitale

Poiché la rimozione autotrofa del carico di azoto necessita di una preliminare fase di nitrosazione, risulta fondamentale valutare la fattibilità del processo determinando la potenziale inibizione non solo della biomassa anammox ma anche dei batteri AOB. La determinazione dell'attività e dell'inibizione di AOB a contatto con il refluo da stamperia digitale avviene tramite sistema MARTINA (Multiple Analysis Reprogrammable TitratioN Analyser), accuratamente descritto da Artiga et al., 2005.

Il sistema MARTINA prevede la somministrazione di soluzioni di NaOH 0,1 N e di H₂O₂ 0,3 N per garantire nel tempo prefissati livelli costanti di pH e di ossigeno disciolto. All'inizio della prova, in assenza di substrati per AOB ed NOB, si determina il rateo di decadimento endogeno sulla base del consumo di alcalinità dosata



come NaOH e di ossigeno dosato come H_2O_2 . Successivamente si determina il rateo degli NOB misurando il volume di soluzione di H_2O_2 consumato in seguito alla somministrazione di un prefissato quantitativo di NO_2^- tramite soluzione sintetica. Infine dosando NH_4^+ tramite soluzione sintetica, si rileva dal consumo di NaOH e di H_2O_2 il rateo congiunto di AOB ed NOB. A quest'ultimo si sottrae il rateo precedentemente individuato dei soli NOB ed il rateo endogeno per la determinazione del rateo dei batteri AOB in condizioni ottimali.

Ripetendo la prova con somministrazione del refluo da trattare e non più fornendo substrati tramite soluzioni sintetiche, si determina un diverso rateo che, confrontato con quello in condizioni ottimali, individua l'attività mantenuta percentuale e l'inibizione percentuale.

Ad 800 mL di fango nitrificante si aggiungono somministrazioni aggiuntive di liquame dell'ordine dei 100 mL per valutare effetti cumulativi sulla biomassa nitrificante.

L'aggiunta del liquame da trattare tal quale al fango comporta una determinazione a favore di sicurezza dei risultati ottenuti, si escludono infatti effetti di diluizione e riduzione dei carichi che avverrebbero all'interno di un impianto di trattamento dedicato.

Le analisi MARTINA non sono state eseguite sul refluo equalizzato della stamperia Seride poiché si è concordato in un secondo momento di valutare in questa sede l'attività e l'inibizione dei batteri AOB.

9.5 Pretrattamento di filtrazione su membrana

La decisione di analizzare reflui pretrattati tramite filtrazione deriva da considerazioni analoghe a quanto espresso per il pretrattamento aerobico. L'applicazione di una fase di filtrazione comporterebbe alcuni vantaggi rispetto alla configurazione del pretrattamento aerobico:

- Separa il COD ed i composti potenzialmente inibenti nel concentrato ed invia il permeato depurato alla successiva fase anammox. Poiché il COD non viene consumato per via metabolica, esso può essere scaricato in fognatura senza diminuire il carico di COD conferito all'impianto municipale. Il mantenimento di rapporti più elevati di COD/N rappresenta un vantaggio per impianti municipali con elevati carichi di azoto da rimuovere.
- Un reattore a membrana rappresenta una configurazione impiantistica più compatta e facilmente gestibile rispetto ad un pretrattamento in reattore aerato.

In accordo con le configurazioni impiantistiche precedentemente proposte (paragrafo 8.2), si specifica che qualora le prove di attività anammox facessero propendere verso una configurazione impiantistica a membrana si avrebbe comunque la necessità di realizzare una preventiva fase di idrolisi.

10 Risultati

10.1 Risultati prima prova sperimentale: refluo tessile equalizzato – stamperia Seride

La prima prova manometrica di determinazione dell'attività specifica anammox viene svolta su un refluo tessile equalizzato proveniente dalla stamperia Seride afferente al bacino Larianadepur. La vasca di equalizzazione in dotazione all'azienda ha tempo di ritenzione idraulica di 3 giorni circa. Le caratteristiche del refluo grezzo sono riportate in Tab. 10.1 e Tab. 10.3:


Tab. 10.1 - caratteristiche refluo tessile grezzo stamperia Seride.

SST	0,1 g/L
pH	9,2
Alcalinità	1000 mgCaCO ₃ /L
COD totale	405 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 μm	340 mg/L
BOD ₅	220 mg/L
BOD ₂₀	330 mg/L
TKN	220 mg/L
N organico	28 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	192 mg/L

Si evidenzia come, in presenza di una vasca di equalizzazione con tempo di residenza di 3 giorni, l'urea risulti idrolizzata al 87%.

La biomassa per il pretrattamento aerobico è stata prelevata dal fango di ricircolo dell'impianto consortile di depurazione Alto Seveso (Larianadepur, Fino Mornasco, Como) con concentrazioni di secco pari a 6,79 gSST L⁻¹ (5,23 gSSV L⁻¹).

Sulla base delle considerazioni già esposte in precedenza il volume di fango per il pretrattamento aerobico è stato fissato in circa 0,5 L, in base al calcolo seguente:

$$V_{Fango} = \frac{0,6 L_{Refluo} 0,405 g_{COD}/L_{Refluo}}{4 g_{SST}/L_{Fango} (0,1217 g_{COD}/g_{SST})} = 0,5 L_{Fango}$$

Al termine delle 24 ore di pretrattamento aerobico condotto a carico del fango pari a 0,73 gCOD gSST⁻¹ d⁻¹ si prelevano le volumetrie di refluo necessarie alle analisi di laboratorio e alle prove manometriche anammox. Le caratteristiche del refluo pretrattato aerobicamente sono riportate in Tab. 10.2:

Tab. 10.2 - caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Seride.

pH	7,5
Alcalinità	350 mgCaCO ₃ /L
TKN	174 mg/L
N organico	25 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	149 mg N/L
COD totale	250 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 μm	200 mg/L
BOD ₅	65 mg/L
BOD ₂₀	150 mg/L


Tab. 10.3 - analisi di ioni e metalli del refluo grezzo stamperia Seride.

Parametro	Metodica	Refluo tal quale	Refluo aerato
Solfati [mg/L]	APAT IRSA CNR 4020 Man 29/2003	58	60
Cloruri [mg/L]	ISO 10304-1, 1999	78	267
Alluminio [mg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	1,6	0,22
Arsenico [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	3,3	4,4
Cadmio [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	< 0,5	13
Calcio [mg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	38	38
Cobalto [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	1,39	1,19
Cromo totale [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	243	100
Rame [mg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	0,066	0,12
Ferro [mg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	0,67	1,1
Mercurio [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	< 2,5	< 2,5
Potassio [mg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	1,9	5,5
Magnesio [mg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	9,2	10
Molibdeno [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	< 1	2,9
Manganese [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	2,6	10
Sodio [mg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	116	105
Nichel [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	2,5	9,1
Piombo [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	< 2,5	8,8
Selenio [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	< 0,5	< 0,5
Stronzio [µg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	245	228
Vanadio [mg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	< 10	< 10
Zinco [mg/L]	UNI EN ISO 17294-1 2007	0,64	< 0,3
Metalli totali [mg/L]	EPA SW 3010/A, 1992	0	0

Si riporta in Tab. 10.3 l'analisi di ioni e metalli del refluo tal quale e del refluo pretrattato biologicamente della stamperia Seride. Si specifica che dall'analisi di ioni e metalli si deduce la presenza di fosfati in quantità sufficiente per sostenere il metabolismo anammox, tuttavia tali risultati analitici non erano ancora disponibili al momento dello svolgimento delle prove anammox e pertanto si è optato a somministrare 1 mL di soluzione di KH_2PO_4 per assicurare una concentrazione finale $5,7 \text{ mg P L}^{-1}$ in ogni bottiglia OxiTop. Come secondo la procedura esposta, al refluo tal quale ed al refluo pretrattato sono stati aggiunti Hepes, soluzioni di micronutrienti, carbonio inorganico e nitrato e si misurano pH e conducibilità (Tab. 10.4) per verificare che i loro valori corrispondano ad intervalli favorevoli al metabolismo anammox.

Tab. 10.4 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.

Refluo tal quale	pH 7,44
	Conducibilità 2 mS/cm
Refluo pretrattato aerato	pH 7,40
	Conducibilità 2,3 mS/cm



Dopo aver immesso i liquami e la biomassa nelle singole bottiglie OxiTop si è verificato che nelle singole bottiglie il pH fosse compreso tra 7,2-7,4 per garantire ad inizio prova condizioni idonee al metabolismo anammox.

Per la conduzione delle prove manometriche si utilizzano 10 bottiglie impiegate come illustrate in Tab. 10.5, si specifica che la diluizione dei reflui avviene utilizzando un adeguato volume di soluzione di controllo.

Tab. 10.5 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.

Bottiglia	Refluo	Peso umido biomassa [g]	Volume fase liquida [mL]	pH fine prova	Conducibilità[mS/cm] Fine prova
1	Tal quale	5,06	200,30	7,492	5,97
2	Tal quale	5,10	200,00	7,463	6,00
3	Tal quale diluito 1/2	5,06	200,30	7,472	5,71
4	Tal quale diluito 1/2	5,01	200,40	7,443	5,77
5	Pretrattato aerato	5,03	200,00	7,414	6,48
6	Pretrattato aerato	5,08	200,18	7,443	6,36
7	Pretrattato aerato 1/2	5,07	200,25	7,379	5,90
8	Pretrattato aerato 1/2	5,07	200,10	7,393	5,92
9	Soluzione di controllo	2,04	200,04	7,541	5,65
10	Soluzione di controllo	2,05	200,15	7,500	5,75

Le misure di pH e conducibilità elettrica a fine prova in ciascuna bottiglia suggeriscono che si sono mantenute condizioni favorevoli allo svolgimento della prova di attività batterica anammox.

Le bottiglie così preparate sono state sottoposte alla procedura descritta per le prove manometriche per un totale di 6 iniezioni di substrati. Per ciascuna iniezione si determina la produzione di azoto [mmolN₂/min] e quindi la massima attività specifica anammox SAA [gN₂-N gSSV⁻¹ d⁻¹] (Tab. 10.6).

Tab. 10.6 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".

Iniezione	Giorno e Ora	SAA [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹] nella singola bottiglia, iniezione									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	19/11/14 17:23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1421	n.d.	n.d.	0,1901	0,2309	0,3560
2	20/11/14 13:45	0,4021	0,3589	0,4632	0,4511	0,3409	0,4909	0,5931	0,4901	n.d.	n.d.
3	21/11/14 11:11	0,3938	0,3773	0,4677	0,4201	0,3555	0,5196	0,6289	0,5264	0,7555	1,3989
4	21/11/14 16:34	0,4331	0,4289	0,4862	0,4201	0,3552	n.d.	n.d.	0,3824	0,7996	1,8342
5	24/11/14 11:30	0,3022	0,2850	0,3443	0,3027	0,2567	0,4026	0,4540	n.d.	0,4973	1,2375
6	25/11/14 10:14	0,3402	0,2748	0,3106	0,3566	0,2808	0,4285	0,4941	n.d.	0,4690	1,2158

Si evidenzia che nella giornata di Venerdì 21/11/14 sono state effettuate due iniezioni avendo verificato l'esaurirsi degli effetti della prima iniezione giornaliera nel momento di iniezione della seconda. La mancata determinazione della SSA nelle ultime due iniezioni spike effettuate sulla bottiglia numero 8 sono dovute a



fenomeni di dissipamento della sovrappressione, probabilmente per usura dei setti di gomma, con conseguente impossibilità di perseguire il procedimento sopra descritto.

Si specifica che nel caso della prova sul refluo da stamperia Seride sono stati preventivamente esclusi i valori calcolati nella bottiglia 10: si notano valori per lo più incongruenti con quelli della prova corrispondente svolta nella bottiglia 9, riconducibili a valori anomali nell'analisi dei solidi (DW/WW, VSS/DW, VSS,WW) discordanti da quelli delle analisi dei solidi contenuti nelle altre bottiglie.

Successivamente si valuta per ogni bottiglia l'attività anammox specifica (SAA) ritenuta rappresentativa, calcolata come media delle SAA rilevate nelle iniezioni effettuate (Tab. 10.7), escludendo la prima iniezione in quanto utile alla riattivazione della biomassa stoccata e quindi non esemplificativa della reale attività batterica. La determinazione della SAA caratteristica del liquame viene determinata come media dei valori di SAA caratteristici delle bottiglie OxiTop utilizzate per l'analisi del medesimo liquame.

Tab. 10.7 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.

Liquame	Bottiglia	SAA perla bottiglia [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]	SAA per il liquame [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]
Refluo tal quale	1	0,3743	0,3596
	2	0,3450	
Refluo tal quale diluito 1/2	3	0,4144	0,4024
	4	0,3903	
Refluo aerato	5	0,3138	0,3871
	6	0,4604	
Refluo pretrattato aerato diluito 1/2	7	0,5425	0,5046
	8	0,4666	
Soluzione di controllo	9	0,6304	0,6304
	10	scartato	

Si riportano quindi graficamente l'attività specifica anammox (Fig. 10.1) e l'attività mantenuta per ciascun tipo di liquame (Fig. 10.2).

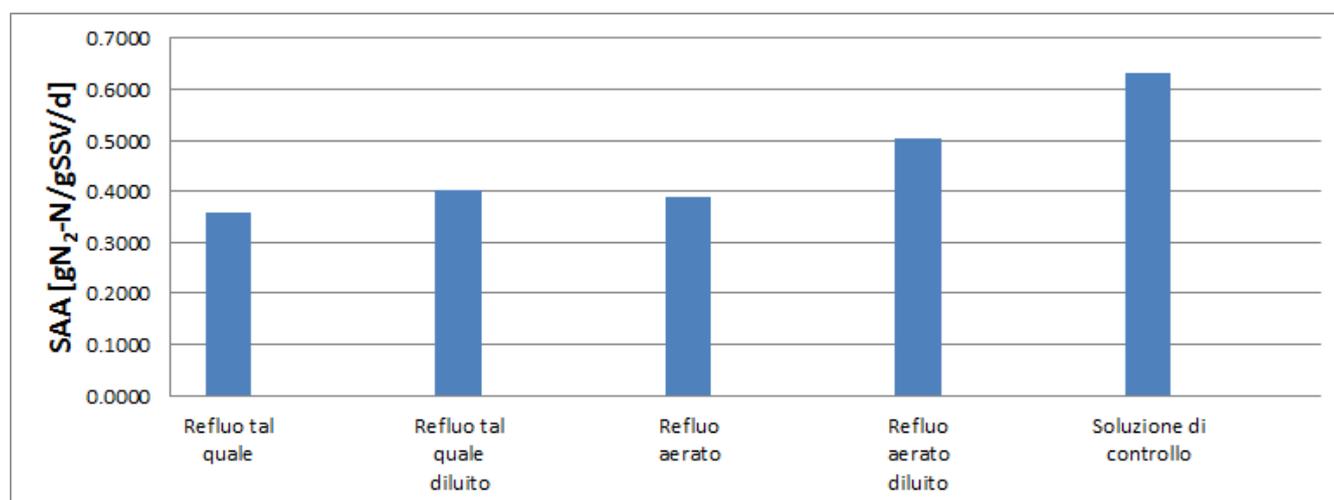


Fig. 10.1 - attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Seride.

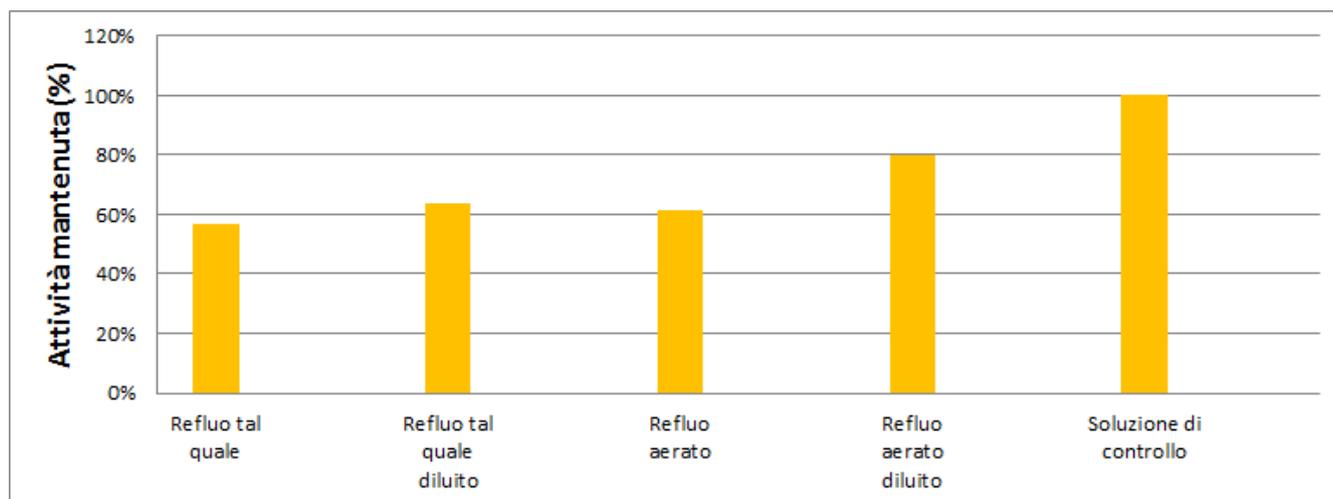


Fig. 10.2 – attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Seride.

A partire dai valori di SAA per il singolo liquame si determina l'inibizione sull'attività batterica sul singolo liquame (Tab. 10.8):

Tab. 10.8 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame da stamperia Seride analizzato.

Liquame	Inibizione%
Refluo tal quale	43
Refluo tal quale diluito	36
Refluo aerato	39
Refluo aerato diluito	20

La riduzione di attività anammox risulta relativamente costante lungo il decorso della prova sperimentale, maggiori fenomeni di inibizione si sono registrati sul refluo tal quale. Si evidenziano:

- Effetti positivi derivanti dalla diluizione del refluo tal quale con riduzione dell'inibizione dal 43% al 36%.
- Ulteriore riduzione dei fenomeni di inibizione in corrispondenza del refluo pretrattato aerobicamente (39%) e del refluo pretrattato diluito (20%).
- Concrete possibilità di trattamento di rimozione autotrofa del carico di azoto direttamente sul refluo tal quale: non si registra una progressiva riduzione di attività batterica nelle prove batch nel corso della durata sperimentale di 7 giorni. Nelle condizioni peggiorative del refluo tal quale si individua un SAA minimo medio di $0,3450 \text{ gN}_2\text{-N gVSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

10.2 Risultati seconda prova sperimentale: refluo tessile equalizzato – stamperia Lipomo

La seconda prova manometrica di determinazione dell'attività specifica anammox viene svolta su un refluo tessile equalizzato proveniente dalla stamperia Lipomo afferente al bacino Comodepur.

L'azienda non risulta dotata di vasca di equalizzazione pertanto il refluo campionato risulta coincidente con quello scaricato in fognatura. Le caratteristiche del refluo grezzo sono riportate in Tab. 10.9:


Tab. 10.9 - caratteristiche refluo tessile grezzo stamperia Lipomo.

Conducibilità	2,76 mS/cm
pH	9
Alcalinità	1320 mgCaCO ₃ /L
COD totale	856 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 µm	654 mg/L
BOD ₅	309 mg/L
BOD ₂₀	415 mg/L
TKN	277 mg/L
N organico	157 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	120 mg/L
NO ₃ ⁻ -N	1,64mg/L
NO ₂ ⁻ -N	0,4 mg/L

Si evidenzia che, pur non essendo la stamperia dotata di vasca di equalizzazione in grado di promuovere l'idrolisi dell'urea ad ammonio, l'urea risulta comunque dissociata per il 43%.

Poiché l'analisi di ioni e metalli condotta sul primo refluo tessile equalizzato analizzato ha evidenziato sufficiente presenza di fosfato per supportare il metabolismo anammox, si decide di non dosare soluzione di fosfato come nel caso precedente.

La biomassa per il pretrattamento aerobico è stata prelevata dal fango di ricircolo dell'impianto consortile di depurazione Comodepur (*Comodepur S.p.A.*, 22100 COMO - Viale Innocenzo XI, 50) con concentrazioni di secco pari a 12,11 gSST L⁻¹ e 9,59 gSSV L⁻¹.

Sulla base delle considerazioni precedentemente esposte si predispone un volume di fango per il pretrattamento aerobico di circa 1 L:

$$V_{Fango} = \frac{0,6 L_{Refluo} 0,862 g_{COD}/L_{Refluo}}{4 g_{SST}/L_{Fango} (0,1217 g_{COD}/g_{SST})} = 1 L_{Fango}$$

Al termine delle 24 ore di pretrattamento aerobico condotto a carico del fango pari a 0,73 gCOD gSST⁻¹ d⁻¹ si prelevano le volumetrie di refluo necessarie alle analisi di laboratorio e alle prove manometriche anammox. Le caratteristiche del refluo pretrattato aerobicamente sono riportate in Tab. 10.10:

Tab. 10.10 - caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Lipomo.

Conducibilità	3,10 mS/cm
pH	8,045
Alcalinità	290 mgCaCO ₃ /L
COD totale	480 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 µm	360 mg/L
BOD ₅	130 mg/L
BOD ₂₀	190 mg/L
TKN	260 mg/L
N organico	122 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	138 mg/L



NO ₃ ⁻ -N	12 mg/L
NO ₂ ⁻ -N	38 mg/L

Come secondo la procedura esposta, al refluo tal quale ed al refluo pretrattato sono stati aggiunti Hapes, soluzioni di micronutrienti, carbonio inorganico e nitrato e si misurano pH e conducibilità (Tab. 10.11) per verificare che i loro valori corrispondano ad intervalli favorevoli al metabolismo anammox.

Tab. 10.11 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.

Refluo tal quale	pH 7,549
	Conducibilità 4,20 mS/cm
Refluo pretrattato aerato	pH 7,501
	Conducibilità 3,96 mS/cm

Per la conduzione delle prove manometriche si utilizzano 10 bottiglie impiegate come illustrate in Tab. 10.12, si specifica che la diluizione dei reflui avviene utilizzando un adeguato volume di soluzione di controllo.

Tab. 10.12 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.

Bottiglia	Refluo	Peso umido biomassa [g]	Volume fase liquida [mL]
1	Tal quale	5,04	200,16
2	Tal quale	5,01	200,11
3	Tal quale diluito - 50%	5,00	200,15
4	Tal quale diluito - 50%	5,05	200,20
5	Pretrattato aerato	5,06	200,19
6	Pretrattato aerato	5,07	200,15
7	Pretrattato aerato - 50%	5,01	200,24
8	Pretrattato aerato - 50%	5,08	200,22
9	Soluzione di controllo	2,02	200,19
10	Soluzione di controllo	2,03	200,26

Si riportano i valori di pH e conducibilità elettrica (Tab. 10.13) in ciascuna bottiglia OxiTop sia prima che dopo le iniezioni di substrati effettuate.


Tab. 10.13 – valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.

Bottiglia	pH inizio prova	Cond.[mS/cm] inizio prova	pH fine prova	Cond.[mS/cm] fine prova
1	7,407	4,21	7,416	8,33
2	7,440	4,21	7,420	8,32
3	7,461	2,86	7,248	6,58
4	7,472	2,86	7,275	6,54
5	7,512	3,96	7,224	6,84
6	7,512	3,97	7,141	6,85
7	7,493	2,73	7,082	5,99
8	7,503	2,73	7,097	5,99
9	7,454	1,47	7,111	5,20
10	7,471	1,48	7,094	5,23

Dal confronto tra i valori tra pH e conducibilità elettrica ad inizio e fine prova si constata il mantenimento di condizioni favorevoli al metabolismo anammox lungo tutta la durata della prova sperimentale.

Le bottiglie così preparate sono state sottoposte alla procedura descritta per le prove manometriche per un totale di 6 iniezioni di substrati. Per ciascuna iniezione si determina la produzione di azoto [$\text{mmolN}_2/\text{min}$] e quindi l'attività specifica anammox SAA [$\text{gN}_2\text{-N gSSV}^{-1} \text{d}^{-1}$] (Tab. 10.14).

Tab. 10.14 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".

Iniezione	Giorno Ora	SAA [$\text{gN}_2\text{-NgSSV}^{-1} \text{d}^{-1}$] nella singola bottiglia, iniezione									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	21/01/15 16:44	0,0867	0,1007	0,1282	0,1252	0,1800	0,2022	n.d.	0,1226	0,2668	0,2229
2	22/01/15 11:30	0,1772	0,1668	0,1790	0,1698	0,1866	0,2395	0,3048	0,1895	0,4180	0,4095
3	23/01/15 13:59	0,1882	0,1846	0,2021	0,2240	0,1946	0,2687	n.d.	n.d.	0,3917	0,2621
4	26/01/15 10:31	0,1280	0,0958	0,1372	0,1669	0,1667	0,2117	0,2543	0,2231	0,3054	0,2666
5	27/01/15 11:00	0,1107	0,0871	0,1512	0,1783	0,1622	0,2154	0,2370	0,2106	0,3077	0,2668
6	28/01/15 10:50	0,0961	0,0938	0,1308	0,1678	0,1478	0,2110	0,2132	0,1963	0,3087	0,2330

A differenza del caso precedente si esegue una sola iniezione nel giorno di venerdì poiché si constata un intervallo di tempo maggiore prima dell'esaurimento dell'effetto dell'iniezione di substrati.

Successivamente si valuta per ogni bottiglia l'attività anammox specifica (SAA) ritenuta rappresentativa, calcolata come media delle SAA rilevate nelle iniezioni effettuate (Tab. 10.15), escludendo la prima iniezione in quanto utile alla riattivazione della biomassa stoccata e quindi non esemplificativa della reale



attività batterica. La determinazione della SAA caratteristica del liquame viene determinata come media dei valori di SAA caratteristici delle bottiglie OxiTop utilizzate per l'analisi del medesimo liquame.

Tab. 10.15 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.

Liquame	Bottiglia	SAA per la bottiglia [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]	SAA per il liquame [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]
Refluo tal quale	1	0,1400	0,1328
	2	0,1256	
Refluo tal quale diluito	3	0,1601	0,1707
	4	0,1814	
Refluo aerato	5	0,1716	0,2004
	6	0,2293	
Refluo aerato diluito	7	0,2523	0,2286
	8	0,2049	
Soluzione di controllo	9	0,3463	0,3170
	10	0,2876	

Si riportano quindi graficamente l'attività specifica anammox (Fig. 10.3) e l'attività mantenuta per ciascun tipo di liquame (Fig. 10.4).

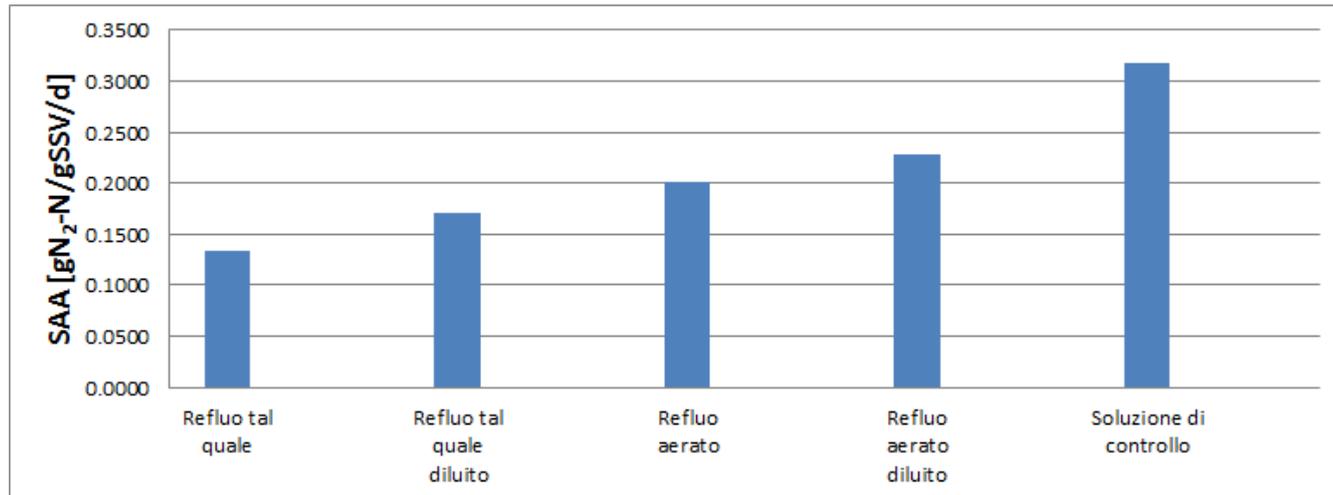


Fig. 10.3 - attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Lipomo.

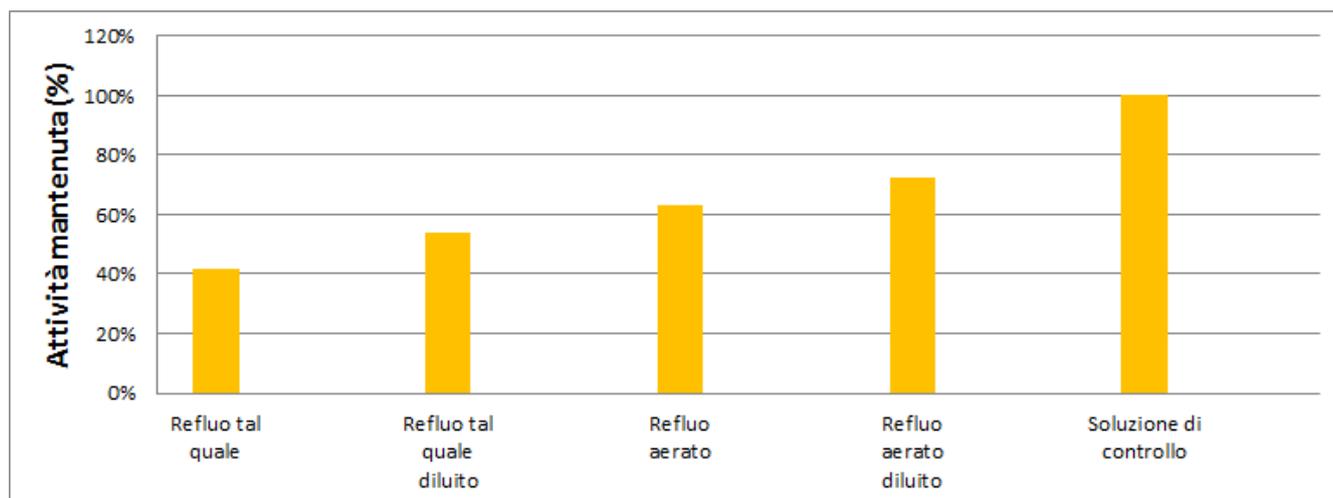


Fig. 10.4 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Lipomo.

A partire dai valori di SAA per il singolo liquame si determina l'inibizione sull'attività batterica sul singolo liquame (Tab. 10.16):

Tab. 10.16 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame da stamperia Lipomo analizzato

Liquame	Inibizione%
Refluo tal quale	58
Refluo tal quale diluito	46
Refluo aerato	37
Refluo aerato diluito	28

La riduzione di attività anammox risulta relativamente costante lungo il decorso della prova sperimentale, maggiori fenomeni di inibizione si sono registrati sul refluo tal quale.

Si evidenziano:

- Effetti positivi derivanti dalla diluizione del refluo tal quale con riduzione dell'inibizione dal 58% al 46%.
- Ulteriore riduzione dei fenomeni di inibizione in corrispondenza del refluo pretrattato aerobicamente (37%) e del refluo pretrattato diluito (28%).
- Concrete possibilità di trattamento di rimozione autotrofa del carico di azoto direttamente sul refluo tal quale: non si registra una progressiva riduzione di attività batterica nelle prove batch nel corso della durata sperimentale di 7 giorni. Nelle condizioni peggiorative del refluo tal quale si individua un SAA minimo medio di $0,1256 \text{ gN}_2\text{-N gVSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$.
- I valori percentuali di inibizione risultano in linea con gli esiti della prima prova. Si evidenzia una riduzione delle SAA in tutte le bottiglie OxiTop, compresi i control, pertanto si attribuisce questo fenomeno ad un deterioramento della biomassa stoccata in laboratorio ed utilizzata per la prova. Poiché è stata usata biomassa prelevata dal medesimo campionamento i risultati dell'analisi risultano comunque validi in termini di individuazione dei fenomeni di inibizione.



Si riportano in Tab. 10.17 i risultati delle prove di attività di batteri ammonio ossidanti mediante respirometro MARTINA svolte su 800 mL di fango avente le stesse caratteristiche del fango utilizzato per realizzare il pretrattamento aerobico.

Tab. 10.17 – ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo tal quale e pretrattato da stamperia Lipomo.

Caratteristica del fango	Refluo tal quale (attività %)	Refluo pretrattato (attività %)
SST [g/L]	7,24	7,24
SSV [g/L]	5,78	5,78
SSV/SST [%]	79,8	79,8
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h]	2,15	2,20
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] – prima aggiunta 100 mL refluo	1,70 (79%)	1,80 (82%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] – seconda aggiunta 100 mL refluo (200 mL totali)	1,50 (70%)	1,50 (66%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] – terza aggiunta 200 mL refluo (400 mL totali)	1,37 (60%)	1,25 (57%)

10.3 Risultati terza prova sperimentale: refluo tessile equalizzato – stamperia Pinto

La terza prova manometrica di determinazione dell'attività specifica anammox è stata svolta su un refluo tessile equalizzato proveniente dalla stamperia Pinto, afferente al bacino Larianadepur. La vasca di equalizzazione in dotazione all'azienda ha tempo di ritenzione idraulica di qualche ora circa. Le caratteristiche del refluo grezzo sono riportate in Tab. 10.18.

Si evidenzia che, pur essendo la stamperia provvista di una vasca di equalizzazione (seppur con tempo di residenza idraulica di circa sei ore), l'idrolisi dell'urea è di solo il 15%.

Tab. 10.18 - caratteristiche refluo tessile grezzo stamperia Pinto.

Conducibilità	675 µS/cm
pH	7,56
Alcalinità	360 mgCaCO ₃ /L
COD totale	478 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 µm	371 mg/L
BOD ₅	170 mg/L
BOD ₂₀	230 mg/L
TKN	188 mg/L
N organico	159 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	29 mg/L
NO ₃ ⁻ -N	0,20 mg/L
NO ₂ ⁻ -N	0,72 mg/L



Poiché l'analisi di ioni e metalli condotta sul primo refluo tessile equalizzato analizzato ha evidenziato sufficiente presenza di fosfato per supportare il metabolismo anammox, si decide anche in questo caso di non dosare soluzione di fosfato.

La biomassa per il pretrattamento aerobico deriva dal campionamento dal fango di ricircolo dell'impianto consortile di depurazione Alto Seveso (Larianadepur, Fino Mornasco, Como) con concentrazioni di 9,85 gSST/L e 7,68 gSSV/L.

Sulla base delle considerazioni precedentemente esposte si predispone un volume di fango per il pretrattamento aerobico di circa 0,6 L:

$$V_{Fango} = \frac{0,6 L_{Refluo} 0,473 g_{COD}/L_{Refluo}}{4 g_{SST}/L_{Fango} (0,1217 g_{COD}/g_{SST})} = 0,6 L_{Fango}$$

Al termine delle 24 ore di pretrattamento aerobico condotto a carico del fango pari a 0,73 gCOD gSST⁻¹ d⁻¹ si prelevano le volumetrie di refluo necessarie alle analisi di laboratorio e alle prove manometriche anammox. Le caratteristiche del refluo pretrattato aerobicamente sono riportate in Tab. 10.19:

Tab. 10.19 - caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Pinto.

Conducibilità	981 μS/cm
pH	7,5
Alcalinità	310 mgCaCO ₃ /L
COD totale	261 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 μm	231 mg/L
BOD ₅	61 mg/L
BOD ₂₀	95 mg/L
TKN	180 mg/L
N organico	112 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	68 mg/L
NO ₃ ⁻ -N	8,5 mg/L
NO ₂ ⁻ -N	11,3 mg/L

Come secondo la procedura esposta, al refluo tal quale ed al refluo pretrattato sono stati aggiunti Hepes, soluzioni di micronutrienti, carbonio inorganico e nitrato e si misurano pH e conducibilità (Tab. 10.20) per verificare che i loro valori corrispondano ad intervalli favorevoli al metabolismo anammox.

Tab. 10.20 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.

Refluo tal quale	pH 7,508
	Conducibilità 3,45 mS/cm
Refluo pretrattato aerato	pH 7,346
	Conducibilità 2,91 mS/cm

Per la conduzione delle prove manometriche si utilizzano 10 bottiglie impiegate come illustrate in Tab. 10.21, si specifica che la diluizione dei reflui avviene utilizzando un adeguato volume di soluzione di controllo.


Tab. 10.21 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.

Bottiglia	Refluo	Peso umido biomassa [g]	Volume fase liquida [mL]
1	Tal quale	5,07	200,17
2	Tal quale	5,03	200,06
3	Tal quale diluito - 50%	5,02	200,14
4	Tal quale diluito - 50%	5,03	200,11
5	Pretrattato aerato	5,06	200,10
6	Pretrattato aerato	5,03	200,08
7	Pretrattato aerato - 50%	5,05	200,20
8	Pretrattato aerato - 50%	5,01	200,08
9	Soluzione di controllo	2,01	200,36
10	Soluzione di controllo	2,02	200,04

Si riportano i valori di pH e conducibilità elettrica (Tab. 10.22) in ciascuna bottiglia OxiTop sia prima che dopo le iniezioni di substrati effettuate. Dal confronto tra i valori tra pH e conducibilità elettrica ad inizio e fine prova si constata il mantenimento di condizioni favorevoli al metabolismo anammox lungo tutta la durata della prova sperimentale.

Tab. 10.22 - valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.

Bottiglia	pH inizio prova	Cond.[mS/cm] inizio prova	pH fine prova	Cond.[mS/cm] fine prova
1	7,499	3,53	7,592	7,22
2	7,471	3,51	7,568	7,18
3	7,550	4,83	7,411	8,18
4	7,554	4,83	7,396	8,23
5	7,326	2,94	7,303	6,31
6	7,316	2,94	7,281	6,29
7	7,461	4,54	7,314	7,68
8	7,468	4,54	7,250	7,70
9	7,646	6,24	7,243	9,23
10	7,649	6,24	7,364	9,11

Le bottiglie così preparate sono state sottoposte alla procedura descritta per le prove manometriche per un totale di 6 iniezioni di substrati. Per ciascuna iniezione si determina la produzione di azoto [$\text{mmolN}_2/\text{min}$] e quindi l'attività specifica anammox SAA [$\text{gN}_2\text{-N gSSV}^{-1} \text{d}^{-1}$] (Tab. 10.23).



Tab. 10.23 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".

Iniezione	Giorno Ora	SAA [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹] nella singola bottiglia, iniezione									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	29/01/15 16:53	0,0327	0,0334	0,1194	0,1207	0,1218	0,1313	0,1198	0,0989	0,1419	0,1274
2	30/01/15 16:42	0,0706	0,0772	0,0888	0,0915	0,1651	0,1652	0,1545	0,1621	0,1545	0,1326
3	02/02/15 09:51	0,0553	0,0585	0,0600	0,0600	0,1171	0,1263	0,0969	0,1003	0,1182	0,1002
4	03/02/15 10:35	0,0504	0,0546	0,0581	0,0600	0,1017	0,0915	0,0840	0,0913	0,1076	0,0949
5	04/02/15 11:24	0,0588	0,0606	0,0602	0,0677	0,1138	0,1078	0,0837	0,0935	0,0966	0,0787
6	05/02/15 11:59	0,0477	n.d.	0,0615	0,0636	0,1017	0,1009	0,0891	0,0948	0,1016	0,0738

La mancata individuazione della SAA nella bottiglia numero 2 in corrispondenza dell'ultima iniezione è da attribuirsi a perdita di sovrappressione da parte della bottiglia OxiTop.

A differenza del primo caso di studio si esegue una sola iniezione nel giorno di venerdì poiché si constata un intervallo di tempo maggiore prima dell'esaurimento dell'effetto dell'iniezione di substrati.

Poiché il refluo equalizzato proveniente dalla stamperia Pinto mostra un elevato valore del rapporto urea/TKN, si eseguono a fine prova per ciascun tipo di liquame analizzato prove per determinare la concentrazione di NH₄⁺-N in modo da determinare l'entità dei fenomeni di idrolizzazione attivi durante lo svolgimento delle prove OxiTop (Tab. 10.24). La determinazione della concentrazione di azoto ammoniacale viene effettuata tramite kit commerciali (Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Germania) con misura su spettrofotometro (Lange Xion500) dopo preventiva filtrazione a 0,45 µm e diluizione tale da rispettare il range di rilevabilità del kit utilizzato.

Tab. 10.24 – concentrazione di azoto ammoniacale NH₄⁺-N a fine prova per ciascun refluo analizzato nella prova sul refluo equalizzato della stamperia Pinto (nota: N organico pressoché nullo).

Liquame	Concentrazione NH ₄ ⁺ -N [mg/L]
Refluo tal quale	192
Refluo tal quale diluito	95
Refluo aerato	93,5
Refluo aerato diluito	65,4
Soluzione di controllo	34,9

Si valuta poi per ogni bottiglia l'attività anammox specifica (SAA) ritenuta rappresentativa, calcolata come media delle SAA rilevate nelle iniezioni effettuate (Tab. 10.25), escludendo la prima iniezione, che serve a riattivare la biomassa stoccata e quindi non è esemplificativa della reale attività batterica. La



determinazione della SAA caratteristica del liquame è determinata come media dei valori di SAA caratteristici delle bottiglie OxiTop utilizzate per l'analisi del medesimo liquame.

Tab. 10.25 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.

Liquame	Bottiglia	SAA per la bottiglia [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]	SAA per il liquame [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]
Refluo tal quale	1	0,0560	0,0593
	2	0,0627	
Refluo tal quale diluito	3	0,0657	0,0671
	4	0,0685	
Refluo aerato	5	0,1199	0,1191
	6	0,1183	
Refluo aerato diluito	7	0,1016	0,1050
	8	0,1084	
Soluzione di controllo	9	0,1157	0,1058
	10	0,0960	

Si riportano quindi graficamente l'attività specifica anammox (Fig. 10.5) e l'attività mantenuta per ciascun tipo di liquame (Fig. 10.6).

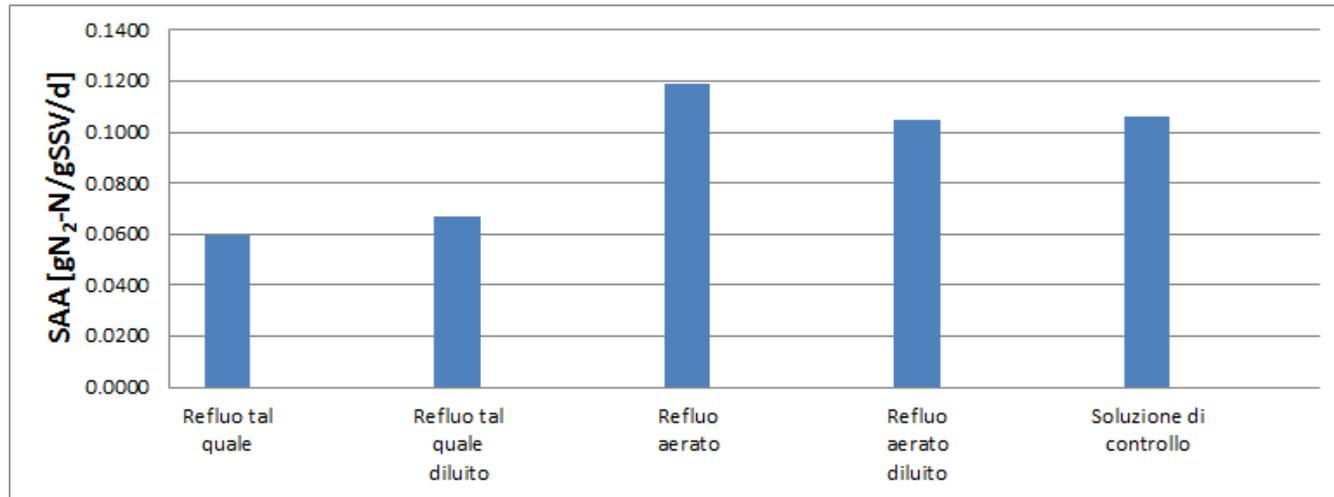


Fig. 10.5 - attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Pinto.

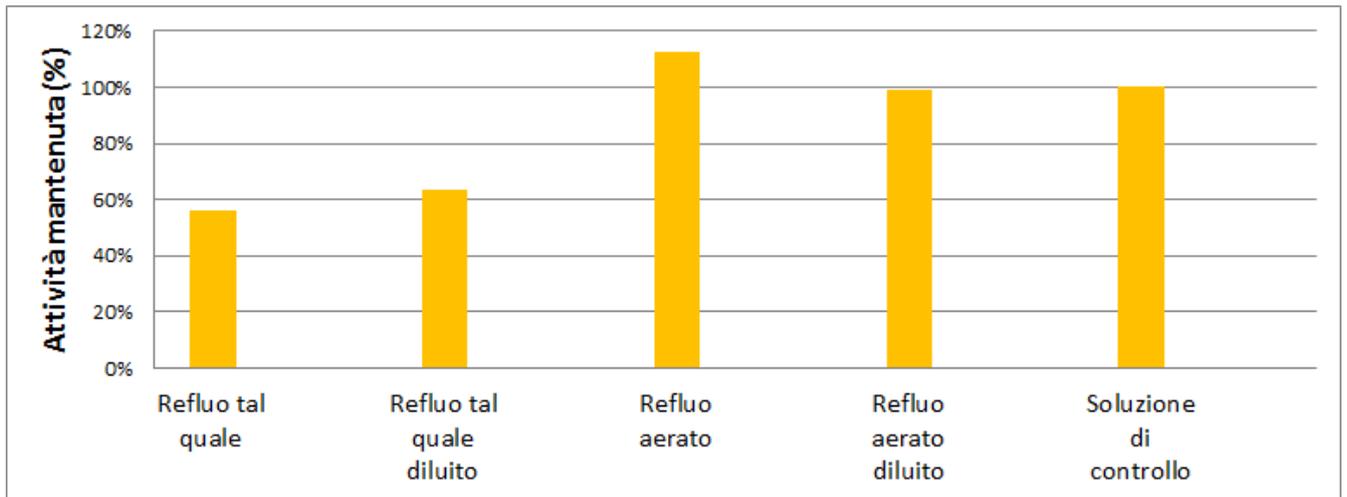


Fig. 10.6 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui da stamperia Pinto.

A partire dai valori di SAA per il singolo liquame si determina l'inibizione sull'attività batterica sul singolo liquame (Tab. 10.26):

Tab. 10.26 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame da stamperia Seride analizzato. Valori di inibizione negativi indicano che l'attività batterica risulta superiore rispetto a quella del controllo.

Liquame	Inibizione %
Refluo tal quale	44
Refluo tal quale diluito	37
Refluo aerato	-13
Refluo aerato diluito	1

La riduzione di attività anammox risulta relativamente costante lungo il decorso della prova sperimentale, maggiori fenomeni di inibizione si sono registrati sul refluo tal quale. Si evidenziano:

- Effetti positivi derivanti dalla diluizione del refluo tal quale con riduzione dell'inibizione dal 44% al 37%.
- Effetti fortemente positivi in corrispondenza del liquame grezzo sottoposto a pretrattamento aerobico con attività specifica superiore a quella dei controlli. Si attesta una limitata inibizione del 4% nel caso di refluo pretrattato aerobicamente e diluito.
- Concrete possibilità di trattamento di rimozione autotrofa del carico di azoto sia direttamente sul refluo tal quale sia sul refluo pretrattato aerobicamente: non si registra progressiva riduzione di attività batterica nelle prove batch nel corso della durata sperimentale di 7 giorni.
- I valori percentuali di inibizione risultano in linea con gli esiti della prima prova per quanto riguarda le prove condotte sul refluo tal quale e sul refluo diluito. Viene confermato l'effetto positivo in termini di fenomeni di inibizione dovuto al pretrattamento aerobico, tuttavia in questo caso i valori di inibizione risultano molto minori rispetto alle due prove precedenti in riferimento al refluo pretrattato aerato ed al refluo pretrattato aerato e diluito.

Si assiste ad una ulteriore riduzione dei valori di SAA in tutte le bottiglie OxiTop, controlli compresi, confermando il deterioramento della biomassa stoccata in laboratorio constatato nel caso della seconda



prova. Analogamente al caso della seconda prova, i risultati dell'analisi risultano comunque validi in termini di individuazione dei fenomeni di inibizione poiché è stata usata biomassa prelevata dal medesimo campionamento.

Si riportano in Tab. 10.27 i risultati delle prove di attività di batteri ammonio ossidanti (AOB) mediante respirometro MARTINA svolte su 800 mL di fango avente le stesse caratteristiche del fango utilizzato per realizzare il pretrattamento aerobico.

Tab. 10.27 - ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo tal quale e pretrattato da stamperia Pinto.

Caratteristica del fango	Refluo tal quale (attività %)	Refluo pretrattato (attività %)
SST [g/L]	5,5	5,5
SSV [g/L]	4,3	4,3
SSV/SST [%]	78	78
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h]	2,00	2,20
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] – prima aggiunta 100 mL refluo	1,70 (85%)	1,97 (89%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] – seconda aggiunta 100 mL refluo (200 mL totali)	1,55 (78%)	1,80 (81%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] – terza aggiunta 200 mL refluo (400 mL totali)	1,50 (75%)	1,65 (75%)

10.4 Risultati quarta prova sperimentale: refluo tessile concentrato – stamperia Seride

Si specifica che le analisi sperimentali svolte sui reflui concentrati sono condotte su biomassa anammox proveniente da un campione prelevato dal medesimo impianto (paragrafo 9.1) ma in data successiva.

La quarta prova manometrica di determinazione dell'attività specifica anammox è stata svolta su un refluo tessile concentrato campionato in corrispondenza del primo lavaggio dopo la stampa, prelevato dalla stamperia Seride, afferente al bacino fognante servito da Larianadepur. Le caratteristiche del refluo grezzo sono riportate in Tab. 10.28.

Tab. 10.28 – caratteristiche del refluo tessile concentrato grezzo stamperia Seride.

Conducibilità	4,25 mS/cm
pH	11
Alcalinità	860 mgCaCO ₃ /L
COD totale	1940 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 µm	1750 mg/L
BOD ₅	400 mg/L
BOD ₂₀	540 mg/L
N totale	2800 mg/L
N organico	2780 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	11 mg/L
NO ₃ ⁻ -N	7,9 mg/L
NO ₂ ⁻ -N	0,6 mg/L



Poiché l'analisi di ioni e metalli condotta sul primo refluo tessile equalizzato analizzato ha evidenziato sufficiente presenza di fosfato per supportare il metabolismo anammox, si decide anche in questo caso di non dosare soluzione di fosfato.

La biomassa per il pretrattamento aerobico deriva dal campionamento dal fango di ricircolo dell'impianto consortile di depurazione Alto Seveso (Larianadepur, Fino Mornasco, Como) con concentrazioni di 11,59 gSST L⁻¹ e 9,24 gSSV L⁻¹.

In fase di somministrazione di HCl al fine di portare il pH del refluo a valori compatibili con la fase di pretrattamento biologico si riscontra un notevole potere tampone del refluo. Per abbassare il pH dal valore iniziale di 11 ad un valore di circa 7 (più precisamente: 7,291) si dosano quantitativi di acido che determinano un notevole innalzamento della conducibilità elettrica da 3,01 mS cm⁻¹ a 8,59 mS cm⁻¹.

Il giorno successivo alla correzione del pH del refluo tal quale per la fase di pretrattamento biologico, si è rilevato un valore di pH di 7,460, ritenendo quindi neutralizzato l'effetto tampone del refluo.

Sulla base della procedura precedentemente esposta, si predispone un volume di fango per il pretrattamento aerobico di circa 0,83 L:

$$V_{Fango} = \frac{0,6 L_{Refluo} 1,94 g_{COD}/L_{Refluo}}{11,59 g_{SST}/L_{Fango} (0,1217 g_{COD}/g_{SST})} = 0,83 L_{Fango}$$

Al termine delle 24 ore di pretrattamento aerobico condotto a carico del fango pari a 0,73 gCOD gSST⁻¹ d⁻¹ si prelevano le volumetrie di refluo necessarie alle analisi di laboratorio e alle prove manometriche anammox. Le caratteristiche del refluo pretrattato aerobicamente sono riportate in Tab. 10.29:

Tab. 10.29 – caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Seride.

Conducibilità	9,24 mS/cm
pH	9,16
Alcalinità	1240 mgCaCO ₃ /L
COD totale	1500 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 μm	1360 mg/L
BOD ₅	900 mg/L
BOD ₂₀	1030 mg/L
N totale	2780 mg/L
N organico	2430 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	247 mg/L
NO ₃ ⁻ -N	87 mg/L
NO ₂ ⁻ -N	16,6 mg/L

Come secondo la procedura esposta, al refluo tal quale ed al refluo pretrattato sono stati aggiunti tampone Hepes, soluzioni di micronutrienti, carbonio inorganico e nitrato e si misurano pH e conducibilità (Tab. 10.30) per verificare che i loro valori siano compatibili con il metabolismo anammox.


Tab. 10.30 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.

Refluo tal quale	pH 7,214
	Conducibilità 4,27 mS/cm
Refluo pretrattato aerato	pH 7,216
	Conducibilità 9,81 mS/cm

Per la conduzione delle prove manometriche si utilizzano 10 bottiglie impiegate come illustrate in Tab. 10.31, si specifica che la diluizione dei reflui avviene utilizzando un adeguato volume di soluzione di controllo.

Tab. 10.31 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.

Bottiglia	Refluo	Peso umido biomassa [g]	Volume fase liquida [mL]
1	Tal quale	3,06	200,09
2		3,03	200,05
3	Tal quale diluito - 50%	3,07	200,06
4		3,06	200,02
5	Pretrattato aerato	3,08	200,02
6		3,07	200,21
7	Pretrattato aerato dopo diluizione 50%	3,04	200,07
8		3,03	200,04
9	Soluzione di controllo	1,01	200,09
10		1,04	200,14

Si riportano i valori di pH e conducibilità elettrica (Tab. 10.32) in ciascuna bottiglia OxiTop sia prima che dopo le iniezioni di substrati effettuate. Dal confronto tra i valori di pH e di conducibilità elettrica ad inizio e fine prova si constata il mantenimento di condizioni favorevoli al metabolismo anammox lungo tutta la durata della prova sperimentale solo per le bottiglie contenenti refluo pretrattato biologicamente diluito e soluzione di controllo. Le altre bottiglie manifestano elevati valori di pH e di conducibilità elettrica che potrebbero aver limitato o eventualmente compromesso l'attività batterica anammox. Risulta notevole l'incremento di salinità nelle prove condotte sul refluo tal quale e sul refluo tal quale diluito, meno sorprendente nel caso del refluo pretrattato biologicamente in virtù della sopra citata somministrazione di HCl e quindi con maggiori valori iniziali di salinità.

Si evidenzia che in presenza di rilevanti fenomeni di idrolisi di urea si determina il contestuale aumento del pH e, liberando ioni ammonio, un innalzamento della conducibilità elettrica. Sulla base della misura della concentrazione di azoto ammoniacale a fine prova (Tab. 10.34) si individua effettivamente una notevole attività idrolitica dell'urea, in accordo quindi con gli elevati livelli di pH e conducibilità individuati. Il cambiamento delle caratteristiche del refluo in termini di pH, conducibilità elettrica e concentrazione di urea dopo la conduzione della prova OxiTop è in buon accordo con il cambiamento di colore avvertito ad occhio nudo (Fig. 16.1): dal colore nero del refluo tal quale si passa ad un rosso scuro del refluo contenuto nelle bottiglie OxiTop.


Tab. 10.32 - valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.

Bottiglia	pH inizio prova	Cond.[mS/cm] inizio prova	pH fine prova	Cond.[mS/cm] fine prova
1	7,395	4,32	8,635	16,01
2	7,386	4,31	8,647	15,83
3	7,471	5,33	8,469	13,08
4	7,473	5,32	8,418	13,25
5	7,281	9,86	8,264	15,16
6	7,276	9,84	8,171	14,79
7	7,401	7,96	7,397	10,60
8	7,405	7,95	7,412	10,62
9	7,567	6,32	7,236	10,68
10	7,571	6,30	7,346	10,71

Le bottiglie così preparate sono state sottoposte alla procedura descritta per le prove manometriche per un totale di 6 iniezioni di substrati. Per ciascuna iniezione si determina la produzione di azoto [mmolN₂/min] e quindi l'attività specifica anammox SAA [gN₂-N gSSV⁻¹ d⁻¹] (Tab. 10.33). Fanno eccezione le bottiglie 5 e 6 contenenti il refluo pretrattato biologicamente: constatata la completa perdita di attività già successivamente alla prima iniezione, non si eseguono ulteriori iniezioni per evitare fenomeni di inibizione da nitrito e valutare eventuali fenomeni di successiva risposta della biomassa (la cosiddetta "lag phase") alle condizioni sperimentali, configurazione che tuttavia non si è verificata.

Tab. 10.33 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".

Iniezione	Giorno Ora	SAA [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹] misurata nella singola bottiglia									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	06/03/15 14:31	n.d.	n.d.	0,2036	n.d.	0,0990	0,0833	0,1776	n.d.	n.d.	n.d.
2	09/03/15 13:53	0,1889	0,2536	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8812	0,7726
3	10/03/15 16:11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0603	n.d.	1,0122	0,9169
4	11/03/15 15:06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0532	0,0468	0,9745	0,8725
5	12/03/15 14:30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0492	0,0460	0,9545	0,8912
6	16/03/15 15:43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,7754	0,7332

Per meglio comprendere i fenomeni attivi durante lo svolgimento delle prove OxiTop sul refluo concentrato da stamperia Seride, si sono eseguite, a fine prova e per ciascun tipo di liquame, analisi di NH₄⁺-N e di NO₃⁻-N, in modo da determinare rispettivamente l'entità dei fenomeni di idrolisi e di attività denitrificante (Tab. 10.34). La concentrazione di ione ammonio nella soluzione di controllo è da imputarsi al dosaggio tramite



iniezioni “spike” di un eccesso di substrato rispetto al fabbisogno stechiometrico per garantire il consumo della totalità del nitrito somministrato, scongiurando eventuali fenomeni di inibizione.

La determinazione della concentrazione di azoto ammoniacale e nitrico viene effettuata tramite kit commerciali (Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Germania) con misura su spettrofotometro (Lange Xion500) dopo preventiva filtrazione a 0,45 µm e diluizione tale da rispettare il range di rilevabilità del kit utilizzato.

La concentrazione di ammoniaca libera viene determinata secondo l’equazione illustrata da Anthonisen et al. (1976) valutando le condizioni di pH, temperatura e azoto ammoniacale totale presente nel singolo tipo di liquame.

Tab. 10.34 – concentrazione di azoto ammoniacale $\text{NH}_4^+\text{-N}$, di azoto nitrico $\text{NO}_3^-\text{-N}$ e di ammoniaca libera $\text{NH}_3\text{-N}$ a fine prova per ciascun refluo analizzato nella prova sul refluo concentrato della stamperia Seride.

Liquame	Concentrazione $\text{NH}_4^+\text{-N}$ [mg/L]	Concentrazione $\text{NO}_3^-\text{-N}$ [mg/L]	Concentrazione $\text{NH}_3\text{-N}$ [mg/L]
Refluo tal quale	1970	6,82	647
Refluo tal quale diluito	1160	3,70	290
Refluo aerato	1145	35,95	197
Refluo aerato diluito	341	42,7	10
Soluzione di controllo	61	128	1,5

Si espongono i motivi della mancata individuazione della SAA per i diversi tipi di bottiglie OxiTop evidenziata nella precedente Tab. 10.33. Nel caso del refluo tal quale e del refluo diluito si riesce ad individuare attività batterica, tuttavia difficilmente compatibile con quella esercitata dai batteri anammox in virtù di elevati discostamenti dai valori stechiometrici attesi e, in particolare, in virtù del quasi totale consumo dei $100 \text{ mgNO}_3^-\text{-N L}^{-1}$ disponibili ad inizio prova (Tab. 10.34) che costituisce un effetto di attività eterotrofa denitrificante. Sulla base di queste considerazioni si ritiene che le bottiglie dalla numero 1 fino alla numero 4 hanno testimoniato attività eterotrofa denitrificante con trascurabile attività anammox. La soppressione dell’attività anammox risulta spiegabile in virtù degli elevati valori di salinità, pH e di FA (free ammonia, ammoniaca libera) che determinano, nel complesso, condizioni inadatte al metabolismo anammox. In particolare i livelli di ammoniaca (Tab. 10.34) sono tali da determinare di per sé importante inibizione della biomassa anammox in accordo con pubblicazioni presenti in letteratura, come riportato al paragrafo 7.4.4.

Nel caso del refluo pretrattato biologicamente non si è rilevata attività batterica alcuna: se da un lato gli effetti di salinità ed ammoniaca libera hanno soppresso l’attività anammox, si può ipotizzare che analoghi fenomeni di inibizione o di tossicità abbiano impedito anche l’attività eterotrofa. In particolare si ritiene che l’esposizione del fango industriale al refluo tessile concentrato con elevato tenore di salinità possa aver determinato il rilascio di metalli pesanti o di altre sostanze potenzialmente tossiche o inibenti.



Si tende comunque ad escludere l'incompatibilità del refluo pretrattato con la biomassa anammox in quanto nel caso delle bottiglie 7 e 8 si assiste ad una iniziale mancanza di attività ed a una successiva fase di parziale recupero delle funzionalità batteriche anammox (Tab. 10.33). La discrepanza tra i risultati della prova sul refluo pretrattato biologicamente e sull'omologo refluo diluito viene attribuita alla diluizione operata con conseguente riduzione delle concentrazioni dei composti inibenti.

Si valuta poi per ogni bottiglia l'attività anammox specifica (SAA) ritenuta rappresentativa, calcolata come media delle SAA rilevate nelle iniezioni effettuate (Tab. 10.35), escludendo la prima iniezione, che serve a riattivare la biomassa stoccata e quindi non è esemplificativa della reale attività batterica. Inoltre si escludono per ciascuna bottiglia valori incoerenti con il trend esplicitato nell'arco di tutta la prova: nella fattispecie sono esclusi per il refluo tal quale i valori determinati in corrispondenza della seconda iniezione in quanto l'attività anammox così determinata non viene confermata nelle iniezioni successive di substrato. La determinazione della SAA caratteristica del liquame è determinata come media dei valori di SAA caratteristici delle bottiglie OxiTop utilizzate per l'analisi del medesimo liquame.

Tab. 10.35 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.

Liquame	Bottiglia	SAA nella bottiglia [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]	SAA media [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]
Refluo tal quale	1	0	0
	2	0	
Refluo tal quale diluito	3	0	0
	4	0	
Refluo aerato	5	0	0
	6	0	
Refluo aerato diluito	7	0,0543	0,0503
	8	0,0464	
Soluzione di controllo	9	0,9195	0,8784
	10	0,8372	

Si riportano quindi graficamente l'attività specifica anammox (Fig. 10.7) e l'attività mantenuta per ciascun tipo di liquame (Fig. 10.8).

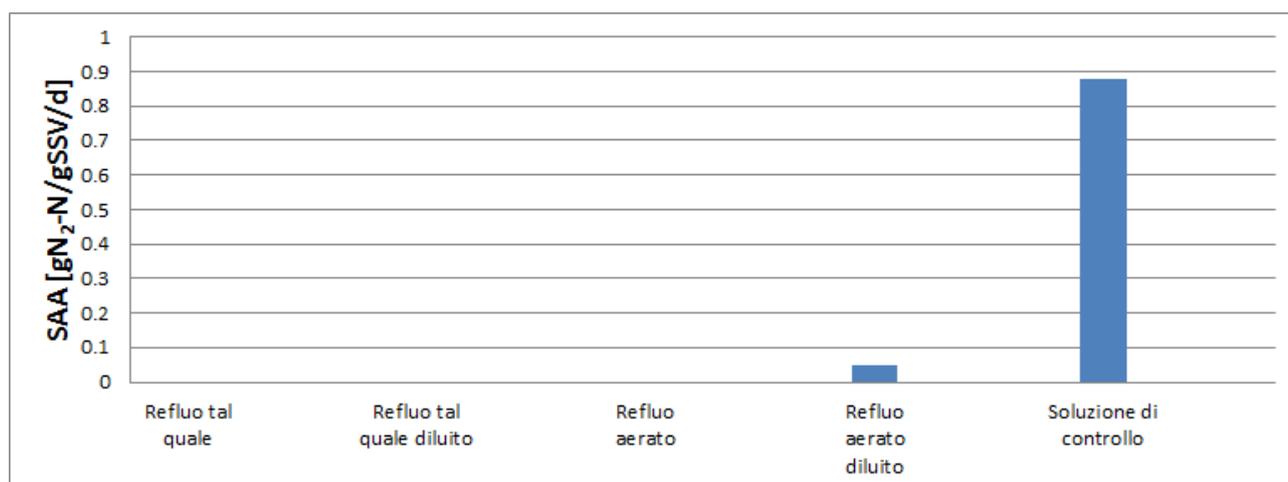


Fig. 10.7 – attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui concentrati da stamperia Seride.

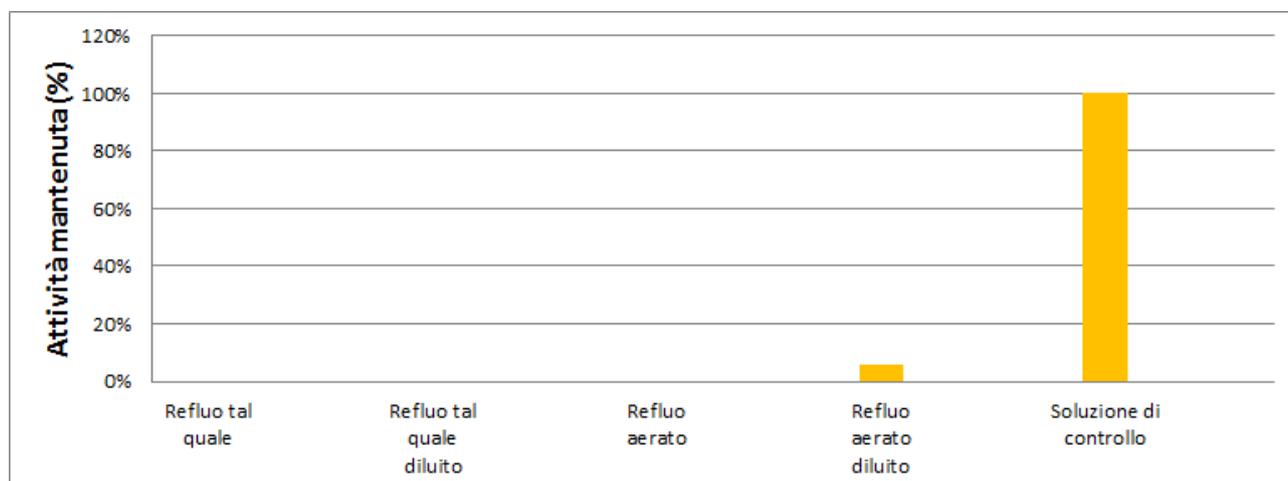


Fig. 10.8 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui concentrati da stamperia Seride.

A partire dai valori di SAA per il singolo liquame si determina l'inibizione sull'attività batterica sul singolo liquame (Tab. 10.36):

Tab. 10.36 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame da stamperia Seride analizzato.

Liquame	Inibizione%
Refluo tal quale	100
Refluo tal quale diluito	100
Refluo aerato	100
Refluo aerato diluito	94

L'inibizione dell'attività anammox risulta totale sulle prove condotte sul refluo concentrato tal quale, tal quale diluito e sul refluo pretrattato biologicamente, solo nel caso del refluo pretrattato e diluito si



riscontra un mantenimento di attività anammox, seppur molto ridotto, di circa il 6% rispetto all'attività specifica individuata nei controlli.

Come precedentemente accennato, si imputa agli importanti fenomeni di idrolisi dell'urea l'instaurarsi di condizioni sfavorevoli al metabolismo anammox con elevati valori di pH, salinità e di ammoniaca libera. Nel caso dei liquami sottoposti a pretrattamento biologico si ritiene ci sia un ulteriore effetto di inibizione derivante dal rilascio di metalli pesanti derivanti dall'interazione tra fango e refluo. Ciò è in accordo con quanto rilevato nelle bottiglie OxiTop sul refluo pretrattato in cui si verifica un effetto benefico derivante dalla diluizione dei composti inibenti. Ne consegue l'impossibilità di stabilire dalle prove così condotte se il refluo concentrato tal quale e tal quale diluito della stamperia Seride hanno effettivamente caratteristiche incompatibili con il trattamento tramite biomassa anammox. Si specifica infatti che, a differenza dei test batch qui eseguiti, in un eventuale reattore completamente miscelato di PN/anammox la concentrazione in fase liquida risulta pari a quella in uscita e pertanto notevolmente inferiore ai valori che si sono determinati nelle bottiglie OxiTop per effetto di accumulo dei fenomeni di idrolisi dell'urea, inoltre si realizzerebbero il controllo del pH e non necessariamente si realizzerebbe il pretrattamento aerobico per scongiurare interazioni tra il fango ed il refluo.

Si riportano in Tab. 10.37 i risultati delle prove di attività di batteri ammonio ossidanti (AOB) mediante respirometro MARTINA svolte su 800 mL di fango avente le stesse caratteristiche del fango utilizzato per realizzare il pretrattamento aerobico. Nel caso dei batteri AOB si sono registrati valori percentuali di attività mantenuta inferiori ma comunque confrontabili rispetto alla prova condotta sul refluo equalizzato (Tab. 10.27 e Tab. 10.17).

Tab. 10.37 - ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo concentrato tal quale e pretrattato della stamperia Seride.

Caratteristica del fango	Refluo tal quale (attività %)	Refluo pretrattato (attività %)
SST [g/L]	7,24	7,24
SSV [g/L]	5,78	5,78
SSV/SST [%]	79,8	79,8
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h]	1,91	2,03
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] prima aggiunta 100 mL refluo	1,42 (74%)	1,58 (89%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] seconda aggiunta 100 mL refluo (200 mL totali)	1,35 (71%)	1,38 (81%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] terza aggiunta 200 mL refluo (400 mL totali)	1,18 (62%)	1,15 (75%)

10.5 Risultati quinta prova sperimentale: refluo tessile concentrato – stamperia Lipomo

La quinta prova manometrica di determinazione dell'attività specifica anammox è stata svolta su un refluo tessile concentrato campionato in corrispondenza del primo lavaggio presso la stamperia Lipomo, afferente al bacino Comodepur. Le caratteristiche del refluo grezzo sono riportate in Tab. 10.38.


Tab. 10.38 – caratteristiche del refluo tessile concentrato grezzo stamperia Lipomo.

Conducibilità	1982 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH	9,8
Alcalinità	770 mgCaCO_3/L
COD totale	1300 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 μm	1250 mg/L
BOD ₅	650 mg/L
N totale	2005 mg/L
N organico	1982 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	15 mg/L
NO ₃ ⁻ -N	7 mg/L
NO ₂ ⁻ -N	0,7 mg/L

Poiché l'analisi di ioni e metalli condotta sul primo refluo tessile equalizzato analizzato ha evidenziato sufficiente presenza di fosfato per supportare il metabolismo anammox, si decide anche in questo caso di non dosare soluzione di fosfato.

Pur avendo valore di pH elevato, non si riscontra per il refluo concentrato della stamperia Lipomo un potere tampone elevato come nel caso del refluo concentrato proveniente della stamperia Seride.

La biomassa per il pretrattamento aerobico è stata prelevata dal fango di ricircolo dell'impianto consortile di depurazione Comodepur (Comodepur S.p.A., 22100 COMO - Viale Innocenzo XI, 50) con concentrazioni di secco pari a 6,99 gSST L^{-1} e 5,31 gSSV L^{-1} .

Sulla base della procedura precedentemente esposta si predispone un volume di fango per il pretrattamento aerobico di circa 0,92 L:

$$V_{Fango} = \frac{0,6 L_{Refluo} 1,3 g_{COD}/L_{Refluo}}{6,99 g_{SST}/L_{Fango} (0,1217 g_{COD}/g_{SST})} = 0,92 L_{Fango}$$

Al termine delle 24 ore di pretrattamento aerobico condotto a carico del fango pari a 0,73 $\text{gCOD gSST}^{-1} \text{d}^{-1}$ si prelevano le volumetrie di refluo necessarie alle analisi di laboratorio e alle prove manometriche anammox. Le caratteristiche del refluo pretrattato aerobicamente sono riportate in Tab. 10.39:

Tab. 10.39 – caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Lipomo.

Conducibilità	3,12 mS/cm
pH	9,25
Alcalinità	1143 mgCaCO_3/L
COD totale	1000 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 μm	880 mg/L
BOD ₅	550 mg/L
N totale	1900 mg/L
N organico	1525 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	246 mg/L
NO ₃ ⁻ -N	102 mg/L
NO ₂ ⁻ -N	27 mg/L



Come secondo la procedura esposta, al refluo tal quale ed al refluo pretrattato sono stati aggiunti Hepes, soluzioni di micronutrienti, carbonio inorganico e nitrato e si misurano pH e conducibilità (Tab. 10.40) per verificare che i loro valori corrispondano ad intervalli favorevoli al metabolismo anammox.

Tab. 10.40 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.

Refluo tal quale	pH 7,252
	Conducibilità 3,31 mS/cm
Refluo pretrattato aerato	pH 7,133
	Conducibilità 4,69 mS/cm

Per la conduzione delle prove manometriche si utilizzano 10 bottiglie impiegate come illustrate in Tab. 10.41, si specifica che la diluizione dei reflui avviene utilizzando un adeguato volume di soluzione di controllo.

Tab. 10.41 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.

Bottiglia	Refluo	Peso umido biomassa [g]	Volume fase liquida [mL]
1	Tal quale	3,00	200,08
2		3,08	200,15
3	Tal quale diluito - 50%	3,09	200,11
4		3,00	200,08
5	Pretrattato aerato	3,08	200,10
6		3,07	200,32
7	Pretrattato aerato dopo diluzione 50%	3,01	200,13
8		3,02	200,14
9	Soluzione di controllo	1,08	200,18
10		1,07	200,04

Si riportano i valori di pH e conducibilità elettrica (Tab. 10.42) in ciascuna bottiglia OxiTop sia prima che dopo le iniezioni di substrati effettuate.

Dal confronto tra i valori di pH e di conducibilità elettrica ad inizio e fine prova si constata che nel solo caso delle prove condotte sul refluo concentrato tal quale si raggiungono valori di pH e conducibilità elettrica tali da inibire potenzialmente il metabolismo anammox. Per le altre tipologie di liquame analizzato si riscontrano valori adeguati per la corretta determinazione della massima attività specifica anammox. Questa configurazione è determinata da fenomeni di idrolisi di urea particolarmente attivi nelle bottiglie OxiTop contenenti refluo tal quale, come testimoniato dalla misura di concentrazione di azoto ammoniacale a fine prova (Tab. 10.44). Come descritto in precedenza ed analogamente a quanto rilevato sul refluo concentrato della stamperia Seride, l'idrolisi dell'urea determina l'innalzamento dei livelli di pH e di salinità, inoltre la simultanea presenza di ammoniaca libera determina un ulteriore effetto inibente nei confronti dei batteri anammox.


Tab. 10.42 - valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.

Bottiglia	pH inizio prova	Cond.[mS/cm] inizio prova	pH fine prova	Cond.[mS/cm] fine prova
1	7,363	5,39	8,322	10,44
2	7,359	5,39	8,350	10,54
3	7,220	4,70	7,446	8,53
4	7,221	4,70	7,632	8,66
5	7,364	4,86	7,359	7,60
6	7,356	4,85	7,401	7,57
7	7,208	3,37	7,318	8,40
8	7,237	3,38	7,353	8,46
9	7,501	6,30	7,187	9,91
10	7,493	6,32	7,207	9,90

Le bottiglie così preparate sono state sottoposte alla procedura descritta per le prove manometriche per un totale di 5 iniezioni di substrati. Per ciascuna iniezione si determina la produzione di azoto [mmolN₂/min] e quindi l'attività specifica anammox SAA [gN₂-N gSSV⁻¹ d⁻¹] (Tab. 10.43).

Tab. 10.43 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".

Iniezione	Giorno Ora	SAA [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹] nella singola bottiglia, iniezione									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	18/03/15 16:57	0,1314	0,1235	0,2175	0,1918	0,3103	0,3092	n.d.	0,1757	0,3150	0,3549
2	19/03/15 10:20	0,0849	0,0595	0,2063	0,1393	0,1768	0,2080	0,3223	0,1840	0,9442	0,8229
3	20/03/15 15:12	0,1010	0,1000	0,2166	n.d.	0,1238	0,1396	0,3936	0,2346	0,9318	0,8295
4	23/03/15 09:57	0,0764	n.d.	0,3265	0,2181	0,1421	0,1311	0,3710	0,2936	0,9406	0,8812
5	24/03/15 10:25	0,0228	n.d.	0,3266	0,1989	0,1248	0,1107	0,3883	0,3387	0,8859	0,9095

La mancata determinazione della massima attività specifica anammox nelle iniezioni finali somministrate nella bottiglia numero 2 viene imputata al progressivo aumento degli effetti inibenti derivanti dall'accumulo di azoto ammoniacale derivante dai fenomeni di idrolisi dell'urea. Ciò è in accordo con la progressiva riduzione di SAA osservata nelle ultime iniezioni eseguite sulla omologa bottiglia numero 1.

Per una più completa comprensione dei fenomeni attivi durante lo svolgimento delle prove OxiTop sul refluo concentrato della stamperia di Lipomo, si sono eseguite a fine prova, su ciascun tipo di liquame, analisi di NH₄⁺-N e di NO₃⁻-N in modo da determinare rispettivamente l'entità dei fenomeni di idrolizzazione e di attività denitrificante (Tab. 10.44). La concentrazione di ione ammonio nella soluzione di controllo è da imputarsi al dosaggio tramite iniezioni "spike" di un eccesso di substrato rispetto al fabbisogno



stechiometrico per garantire il consumo della totalità del nitrito somministrato, scongiurando eventuali fenomeni di inibizione.

La determinazione della concentrazione di azoto ammoniacale e nitrico viene effettuata tramite kit commerciali (Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Germania) con misura su spettrofotometro (Lange Xion500) dopo preventiva filtrazione a 0,45 µm e diluizione tale da rispettare il range di rilevabilità del kit utilizzato.

La concentrazione di ammoniaca libera viene determinata secondo l'equazione illustrata da Anthonisen et al. (1976), valutando le condizioni di pH, temperatura e azoto ammoniacale totale presente nel singolo tipo di liquame.

Tab. 10.44 – concentrazione di azoto ammoniacale $\text{NH}_4^+\text{-N}$, di azoto nitrico $\text{NO}_3^-\text{-N}$ e di ammoniaca libera $\text{NH}_3\text{-N}$ a fine prova per ciascun refluo analizzato nella prova sul refluo concentrato della stamperia Lipomo.

Liquame	Concentrazione $\text{NH}_4^+\text{-N}$ [mg/L]	Concentrazione $\text{NO}_3^-\text{-N}$ [mg/L]	Concentrazione $\text{NH}_3\text{-N}$ [mg/L]
Refluo tal quale	980	4,64	198
Refluo tal quale diluito	424	34,1	20
Refluo aerato	376	70,3	10
Refluo aerato diluito	291	68,8	7
Soluzione di controllo	53,3	128	1

Si valuta poi per ogni bottiglia l'attività anammox specifica (SAA) ritenuta rappresentativa, calcolata come media delle SAA rilevate nelle iniezioni effettuate (Tab. 10.35), escludendo la prima iniezione, che serve a riattivare la biomassa stoccata e quindi non è esemplificativa della reale attività batterica. La determinazione della SAA caratteristica del liquame è determinata come media dei valori di SAA caratteristici delle bottiglie OxiTop utilizzate per l'analisi del medesimo liquame.



Tab. 10.45 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.

Liquame	Bottiglia	SAA perla bottiglia [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]	SAA per il liquame [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]
Refluo tal quale	1	0,0713	0,0755
	2	0,0797	
Refluo tal quale diluito	3	0,2690	0,2272
	4	0,1854	
Refluo aerato	5	0,1419	0,1446
	6	0,1474	
Refluo aerato diluito	7	0,3688	0,3158
	8	0,2627	
Soluzione di controllo	9	0,9256	0,8932
	10	0,8608	

Si riportano quindi graficamente l'attività specifica anammox (Fig. 10.9) e l'attività mantenuta per ciascun tipo di liquame (Fig. 10.10).

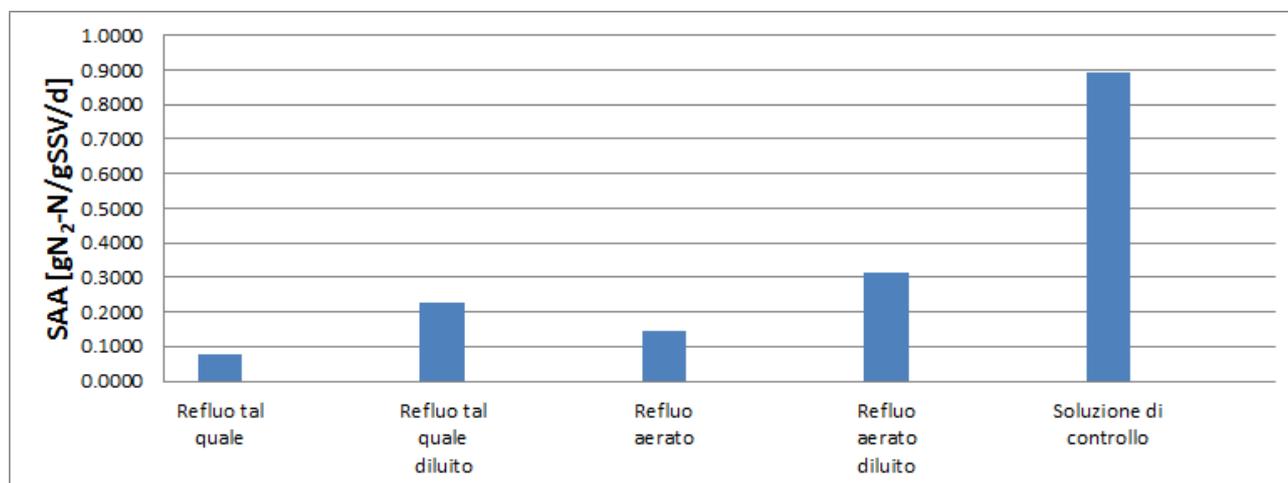


Fig. 10.9 – attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui concentrati della stamperia Lipomo.

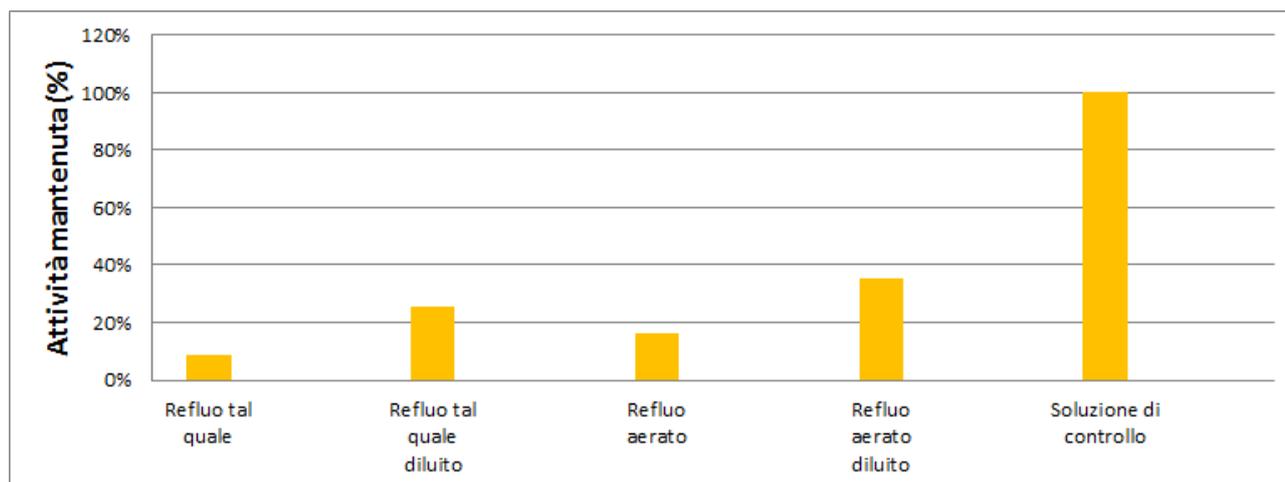


Fig. 10.10 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui concentrati della stamperia Lipomo.

A partire dai valori di SAA per il singolo liquame si determina l'inibizione sull'attività batterica sul singolo liquame (Tab. 10.46):

Tab. 10.46 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame analizzato della stamperia Lipomo.

Liquame	Inibizione %
Refluo tal quale	92
Refluo tal quale diluito	75
Refluo aerato	84
Refluo aerato diluito	65

L'inibizione dell'attività anammox è massima nel refluo concentrato tal quale, riscontrando effetti positivi legati sia alla diluizione, sia al pretrattamento biologico del refluo tal quale. In particolare l'applicazione simultanea sia della diluizione, sia del pretrattamento biologico determina un'inibizione a breve termine del 65% che sembra avvalorare l'ipotesi che sia possibile trattare i reflui concentrati da stamperia digitale, anche se con ratei di conversione biologica minori di quelli ottenibili su reflui assai meno concentrati, quali quelli equalizzati oggetto delle prove illustrate nei paragrafi 10.1, 10.2 e 10.3. Si sottolinea infatti che i risultati così determinati sono da considerarsi a favore di sicurezza in quanto si sono volutamente esclusi fenomeni di acclimatazione della biomassa e metodi di ottimizzazione di processo. Nella fattispecie, nel caso del refluo tal quale l'inibizione rilevata non è solo determinata dalle caratteristiche intrinseche del refluo ma anche da alti valori di pH, conducibilità elettrica ed ammoniaca libera causati da non ostacolati fenomeni di idrolisi dell'urea. Poiché si evidenzia nel solo caso del refluo tal quale una progressiva perdita di attività batterica con il procedere della prova OxiTop, si attribuiscono ai fenomeni di idrolisi dell'urea (ed alle sue conseguenze) la determinazione di effetti di inibizione acuta. Se invece gli effetti inibitori fossero dovuti a caratteristiche proprie del refluo tessile, si sarebbe dovuto rilevare una progressiva perdita di attività batterica in tutte le bottiglie, contrariamente a quanto osservato.

Si specifica che nel caso di trattamento tramite PN/anammox la concentrazione di ammonio in un reattore single-step completamente miscelato sarebbe dell'ordine del 15 - 20% rispetto a quella cui è stata esposta



la biomassa nelle prove OxiTop eseguite e pertanto (con inferiori valori di pH, di conducibilità elettrica e di ammoniaca libera) si opererebbe con minori livelli di inibizione di quelli riscontrati in questa sede.

I valori di inibizione individuati sul refluo concentrato della stamperia Lipomo non confermano quanto individuato per il refluo concentrato della stamperia Seride. Questa discrepanza tra i valori di inibizione dei due reflui è ragionevolmente attribuibile alla effettiva differenza di caratteristiche dei reflui analizzati, in accordo con l'elevata eterogeneità tipica della produzione di stampa digitale per motivi di reattivi impiegati in diverse aziende, ma anche per le variazioni indotte dalle necessità di flessibilità e di rapida risposta alle mutevoli esigenze del mercato. Si consideri a tal riguardo il forte potere tampone del refluo della stamperia Seride, presente in minor misura nel refluo della stamperia Lipomo.

Si specifica inoltre che l'utilizzo di differenti fanghi di depurazione per la fase di pretrattamento aerobico introduce necessariamente un elemento di differenza nella conduzione delle prove. In particolare nel caso del refluo della stamperia Lipomo si è utilizzato fango proveniente dall'impianto Comodepur che, avendo inferiore contributo industriale all'impianto, potrebbe non aver rilasciato metalli pesanti in seguito all'interazione con il refluo tessile, come si suppone sia invece accaduto nell'interazione tra il refluo concentrato tessile della stamperia Seride ed il fango proveniente dall'impianto Larianadepur, che riceve liquami prevalentemente industriali).

Si riportano in Tab. 10.47 i risultati delle prove di attività di batteri ammonio ossidanti (AOB) mediante respirometro MARTINA svolte su 800 mL di fango avente le stesse caratteristiche del fango utilizzato per realizzare il pretrattamento aerobico. Nel caso dei batteri AOB si sono registrati valori ridotti di attività mantenuta rispetto alle equivalenti prove condotte sul refluo equalizzato (Tab. 10.27). In particolare si rileva che il fango utilizzato per la prova sul refluo concentrato evidenzia un ridotto valore di attività nitrificante anche nel caso di esposizione a soluzione di cloruro di ammonio, pertanto i bassi valori complessivi di attività batterica sono da imputarsi alla carenza di attività nitrificante del fango e non a caratteristiche proprio del refluo.

Sono in programma prove incluse in un differente progetto di ricerca per determinare le possibili cause determinanti la difficoltà di operare nitrificazione da parte del fango di Comodepur.

Tab. 10.47 - ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo concentrato tal quale e pretrattato della stamperia Lipomo.

Caratteristica del fango	Refluo tal quale (attività %)	Refluo pretrattato (attività %)
SST [g/L]	5,7	5,7
SSV [g/L]	4,3	4,3
SSV/SST [%]	75,9	75,9
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h]	0,80	0,85
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] prima aggiunta 100 mL refluo	0,70 (87,5%)	0,45 (53%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] seconda aggiunta 100 mL refluo (200 mL totali)	0,56 (70%)	0,35 (41%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] terza aggiunta 200 mL refluo (400 mL totali)	0,50 (62,5%)	0,30 (35%)



10.6 Risultati sesta prova sperimentale: refluo tessile concentrato – stamperia Pinto

La sesta prova manometrica di determinazione dell'attività specifica anammox è stata svolta su un refluo tessile concentrato campionato in corrispondenza del primo lavaggio presso la stamperia Pinto, afferente al bacino Larianadepur. Le caratteristiche del refluo grezzo sono riportate in Tab. 10.48.

Tab. 10.48 – caratteristiche del refluo tessile concentrato grezzo stamperia Pinto.

Conducibilità	1836 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH	10,15
Alcalinità	471 mgCaCO_3/L
COD totale	4010 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 μm	3400 mg/L
BOD ₅	1150 mg/L
N totale	1836 mg/L
N organico	1784 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	22 mg/L
NO ₃ ⁻ -N	9 mg/L
NO ₂ ⁻ -N	1,15 mg/L

Poiché l'analisi di ioni e metalli condotta sul primo refluo tessile equalizzato analizzato ha evidenziato sufficiente presenza di fosfato per supportare il metabolismo anammox, si decide anche in questo caso di non dosare soluzione di fosfato.

Per scongiurare fenomeni di innalzamento di salinità in fase di regolazione del pH del refluo tessile concentrato come nel caso del refluo della stamperia Seride si decide di dosare preventivamente tampone Hepes al posto di HCl 1 M.

La biomassa per il pretrattamento aerobico deriva dal campionamento dal fango di ricircolo dell'impianto consortile di depurazione Alto Seveso (Larianadepur, Fino Mornasco, Como) con concentrazioni di 10,15 gSST L^{-1} e 8,25 gSSV L^{-1} .

In virtù della elevata concentrazione di COD del refluo tessile concentrato si decide di sottoporre a pretrattamento aerobico un volume di 2,4 L di refluo per ridurre il quantitativo di fango necessario per mantenere un rapporto $F/M=0,1217$. Si mantiene immutata la procedura precedentemente esposta di sei cicli totali di quattro ore ciascuno, predisponendo un volume di fango per il pretrattamento aerobico di circa 1,3 L:

$$V_{Fango} = \frac{0,4 L_{Refluo} 4,01 g_{COD}/L_{Refluo}}{10,15 g_{SST}/L_{Fango} (0,1217 g_{COD}/g_{SST})} = 1,3 L_{Fango}$$

Al termine delle 24 ore di pretrattamento aerobico condotto a carico del fango pari a 0,73 $\text{gCOD gSST}^{-1} \text{d}^{-1}$ si prelevano le volumetrie di refluo necessarie alle analisi di laboratorio e alle prove manometriche anammox. Le caratteristiche del refluo pretrattato aerobicamente sono riportate in Tab. 10.49:


Tab. 10.49 – caratteristiche refluo tessile aerato stamperia Pinto.

Conducibilità	4,42 mS/cm
pH	8,25
Alcalinità	1628 mgCaCO ₃ /L
COD totale	4400 mg/L
COD solubile – filtrato 0,45 µm	4400 mg/L
BOD ₅	900 mg/L
N totale	2600 mg/L
N organico	2000 mg/L
NH ₄ ⁺ -N	475 mg/L
NO ₃ ⁻ -N	109 mg/L
NO ₂ ⁻ -N	8,25 mg/L

Dal confronto tra le caratteristiche del refluo concentrato e del refluo pretrattato (Tab. 10.48 e Tab. 10.49) si individuano contraddizioni nei valori misurati, ad esempio l'aumento di COD nel caso del refluo pretrattato. Queste anomalie sono da attribuirsi al dosaggio preventivo di Hesperes che, essendo un acido organico contenente azoto, ha determinato un innalzamento del valore delle forme di COD e di azoto. Ne consegue che nel caso della stamperia Pinto non si può valutare l'effetto del pretrattamento biologico ad alto carico in virtù della non confrontabilità del refluo tessile tal quale e del refluo successivo al pretrattamento-

Come secondo la procedura esposta, al refluo tal quale ed al refluo pretrattato sono stati aggiunti Hesperes, soluzioni di micronutrienti, carbonio inorganico e nitrato e si misurano pH e conducibilità (Tab. 10.50) per verificare che i loro valori corrispondano ad intervalli favorevoli al metabolismo anammox.

Tab. 10.50 - valori di pH e conducibilità dei reflui sottoposti ad analisi manometrica.

Refluo tal quale	pH 7,050
	Conducibilità 3,28 mS/cm
Refluo pretrattato aerato	pH 7,494
	Conducibilità 5,94 mS/cm

Per la conduzione delle prove manometriche si utilizzano 10 bottiglie impiegate come illustrate in Tab. 10.51, si specifica che la diluizione dei reflui avviene utilizzando un adeguato volume di soluzione di controllo.


Tab. 10.51 - sintesi dell'utilizzo delle bottiglie OxiTop per le prove di attività anammox.

Bottiglia	Refluo	Peso umido biomassa [g]	Volume fase liquida [mL]
1	Tal quale	3,02	200,04
2		3,00	200,14
3	Tal quale diluito - 50%	3,03	200,01
4		3,01	200,05
5	Pretrattato aerato	3,04	200,12
6		3,01	200,02
7	Pretrattato aerato dopo diluzione 50%	3,01	200,09
8		3,02	200,12
9	Soluzione di controllo	1,05	200,04
10		1,01	200,17

Si riportano i valori di pH e conducibilità elettrica (Tab. 10.52) in ciascuna bottiglia OxiTop sia prima che dopo le iniezioni di substrati effettuate.

Dal confronto tra i valori di pH e di conducibilità elettrica ad inizio e fine prova si constata che nel caso delle prove condotte sul refluo aerato, aerato diluito e sulla soluzione di controllo si mantengono valori di pH e conducibilità elettrica adeguati per la corretta determinazione della massima attività specifica anammox. Nel caso del refluo tal quale diluito si rilevano valori di pH e conducibilità elettrica al limite della compatibilità con il metabolismo anammox mentre nel caso del refluo tal quale si sono registrati valori più elevati tali da potenzialmente inibire l'attività anammox. Il raggiungimento di elevati valori di pH e conducibilità elettrica è determinata da fenomeni di idrolisi di urea particolarmente attivi nelle bottiglie OxiTop contenenti refluo tal quale, come testimoniato dalla misura di concentrazione di azoto ammoniacale a fine prova (Tab. 10.54). Come descritto in precedenza ed analogamente a quanto rilevato sul refluo concentrato della stamperia Seride e della stamperia di Lipomo, l'idrolisi dell'urea determina l'innalzamento dei livelli di pH e di salinità, inoltre la simultanea presenza di ammoniaca libera determina un ulteriore effetto inibente nei confronti dei batteri anammox.

Tab. 10.52 - valori di pH e conducibilità elettrica in ciascuna bottiglia OxiTop prima e dopo lo svolgimento delle prove manometriche.

Bottiglia	pH inizio prova	Cond.[mS/cm] inizio prova	pH fine prova	Cond.[mS/cm] fine prova
1	7,132	3,36	8,554	13,02
2	7,141	3,36	8,555	12,95
3	7,294	4,86	8,049	11,34
4	7,294	4,85	8,050	11,27
5	7,516	5,97	7,632	10,10
6	7,518	5,97	7,615	10,04
7	7,515	6,16	7,390	9,37
8	7,516	6,16	7,384	9,28
9	7,462	6,33	7,154	9,94
10	7,461	6,33	7,170	9,96



Le bottiglie così preparate sono state sottoposte alla procedura descritta per le prove manometriche per un totale di 5 iniezioni di substrati. Per ciascuna iniezione si determina la produzione di azoto [$\text{mmolN}_2/\text{min}$] e quindi l'attività specifica anammox SAA [$\text{gN}_2\text{-N gSSV}^{-1} \text{d}^{-1}$] (Tab. 10.53).

Tab. 10.53 - Attività specifica anammox (SAA) determinate per ciascuna bottiglia OxiTop per le iniezioni di substrati effettuate. Con n.d. si indica "non determinata".

Iniezione	Giorno Ora	SAA [$\text{gN}_2\text{-N gSSV}^{-1} \text{d}^{-1}$] nella singola bottiglia, iniezione									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	25/03/15 15:51	0,2596	0,2586	0,1636	0,1824	0,2609	0,2631	n.d.	n.d.	0,4016	0,4031
2	26/03/15 11:43	0,1524	0,2004	0,0819	0,0719	0,1922	0,2105	0,3193	0,2829	0,9428	0,9839
3	27/03/15 14:45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1918	0,2342	n.d.	0,3477	0,9518	1,0024
4	30/03/15 09:39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0721	0,862	0,3131	0,2856	0,8695	0,8826
5	31/03/15 10:25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0745	0,707	0,3071	0,3031	0,8874	0,8970

La mancata determinazione della massima attività specifica anammox a partire dalla terza iniezione nelle bottiglia contenenti refluo tal quale e refluo tal quale diluito viene imputata al progressivo aumento degli effetti inibenti derivanti dall'accumulo di azoto ammoniacale derivante dai fenomeni di idrolisi dell'urea. Ciò è in accordo gli effetti inibitori derivanti dagli elevati valori di pH, conducibilità elettrica e concentrazione di azoto ammoniacale presenti a fine prova nelle prime quattro bottiglie.

Per una più completa comprensione dei fenomeni attivi durante lo svolgimento delle prove OxiTop sul refluo concentrato della stamperia Pinto, si sono eseguite a fine prova per ciascun tipo di liquame, analisi di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e di $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in modo da determinare rispettivamente l'entità dei fenomeni di idrolizzazione e di attività denitrificante (Tab. 10.54). La concentrazione di ione ammonio nella soluzione di controllo è da imputarsi al dosaggio tramite iniezioni "spike" di un eccesso di substrato rispetto al fabbisogno stechiometrico per garantire il consumo della totalità del nitrito somministrato, scongiurando eventuali fenomeni di inibizione.

La determinazione della concentrazione di azoto ammoniacale e nitrico viene effettuata tramite kit commerciali (Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Germania) con misura su spettrofotometro (Lange Xion500) dopo preventiva filtrazione a $0,45 \mu\text{m}$ e diluizione tale da rispettare il range di rilevabilità del kit utilizzato.

La concentrazione di ammoniaca libera viene determinata secondo l'equazione illustrata da Anthonisen et al., 1976 valutando le condizioni di pH, temperatura e azoto ammoniacale totale presente nel singolo tipo di liquame.



Tab. 10.54 – concentrazione di azoto ammoniacale $\text{NH}_4^+\text{-N}$, di azoto nitrico $\text{NO}_3^-\text{-N}$ e di ammoniaca libera $\text{NH}_3\text{-N}$ a fine prova per ciascun refluo analizzato nella prova sul refluo concentrato della stamperia Pinto.

Liquame	Concentrazione $\text{NH}_4^+\text{-N}$ [mg/L]	Concentrazione $\text{NO}_3^-\text{-N}$ [mg/L]	Concentrazione $\text{NH}_3\text{-N}$ [mg/L]
Refluo tal quale	1700	6,96	492
Refluo tal quale diluito	865	3,07	98
Refluo aerato	811	6,25	36
Refluo aerato diluito	389	26,6	10
Soluzione di controllo	51,1	124	1

Si valuta poi per ogni bottiglia l'attività anammox specifica (SAA) ritenuta rappresentativa, calcolata come media delle SAA rilevate nelle iniezioni effettuate (Tab. 10.55), escludendo la prima iniezione, che serve a riattivare la biomassa stoccata e quindi non esemplificativa della reale attività batterica. La determinazione della SAA caratteristica del liquame è determinata come media dei valori di SAA caratteristici delle bottiglie OxiTop utilizzate per l'analisi del medesimo liquame.

Tab. 10.55 - valori di SAA rappresentativi delle singole bottiglie OxiTop e relative al liquame analizzato.

Liquame	Bottiglia	SAA per la bottiglia [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]	SAA per il liquame [gN ₂ -N gSSV ⁻¹ d ⁻¹]
Refluo tal quale	1	0	0
	2	0	
Refluo tal quale diluito	3	0	0
	4	0	
Refluo aerato	5	0,133	0,142
	6	0,150	
Refluo aerato diluito	7	0,313	0,309
	8	0,305	
Soluzione di controllo	9	0,913	0,927
	10	0,941	

Si riportano quindi graficamente l'attività specifica anammox (Fig. 10.11) e l'attività mantenuta per ciascun tipo di liquame (Fig. 10.12).

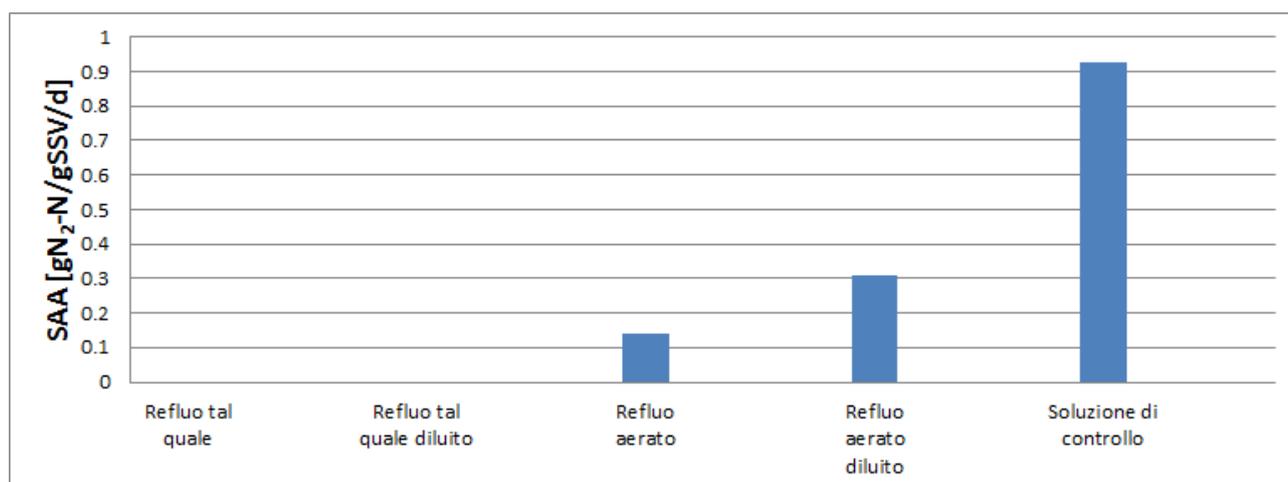


Fig. 10.11 – attività specifica anammox (SAA) media delle prove OxiTop sui reflui concentrati della stamperia Pinto.

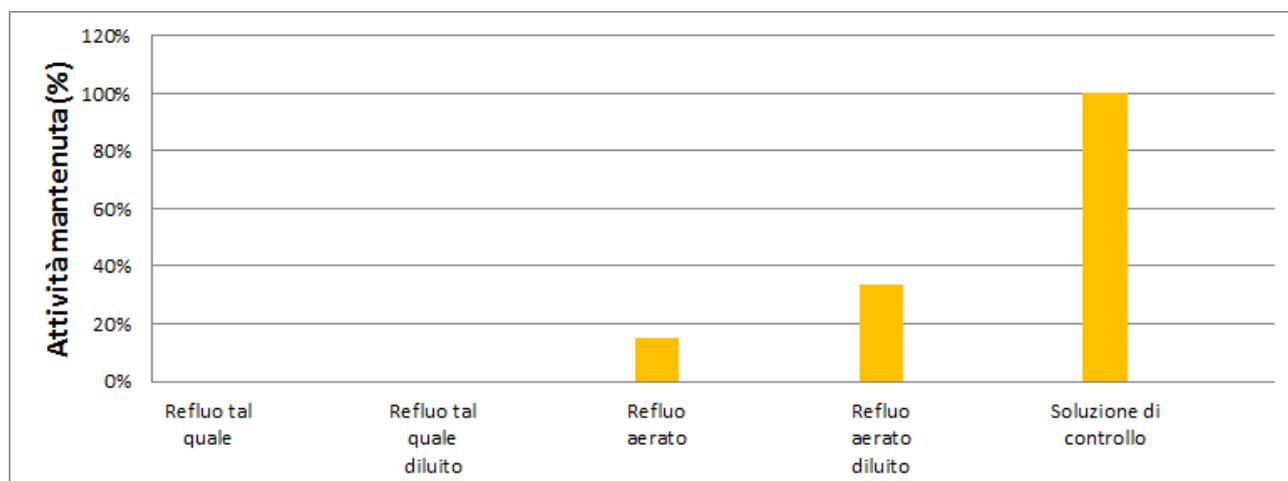


Fig. 10.12 - attività mantenuta (%) delle prove OxiTop sui reflui concentrati della stamperia Pinto.

A partire dai valori di SAA per il singolo liquame si determina l'inibizione sull'attività batterica sul singolo liquame (Tab. 10.56):

Tab. 10.56 - inibizione percentuale sull'attività anammox per tipo di liquame analizzato della stamperia Pinto.

Liquame	Inibizione%
Refluo tal quale	100
Refluo tal quale diluito	100
Refluo aerato	85
Refluo aerato diluito	67

L'inibizione dell'attività anammox risulta totale sul refluo concentrato tal quale e tal quale diluito, mentre nel caso del refluo pretrattato e pretrattato diluito si individuano valori di inibizione a breve termine



rispettivamente del 85% e del 67%. Si riscontra quindi un effetto positivo connesso al pretrattamento biologico, probabilmente dovuto ad una minore efficienza di ammonificazione dell'urea.

Si specifica infatti che l'inibizione rilevata non è esclusivamente attribuibile alle caratteristiche del refluo, ma anche ai fenomeni di idrolisi di urea (testimoniati da elevati valori di concentrazione di ione ammonio a fine prova, Tab. 10.54) che determinano ulteriori fenomeni di inibizione derivanti dall'incremento dei livelli di pH, conducibilità elettrica e concentrazione di ammoniaca libera. Si ha quindi la simultanea presenza di effetti inibenti derivanti dalle caratteristiche del refluo tal quale sia dai fenomeni ureolitici. Ne consegue che sulla base delle prove svolte non risulta possibile individuare l'inibizione derivante dalle sole caratteristiche del refluo e che i valori di inibizione complessiva per il singolo tipo di liquame sono sovrastimati e quindi da considerarsi ampiamente a favore di sicurezza. A queste considerazioni si aggiunge il fatto che le prove sono state condotte in modo da escludere fenomeni di acclimatazione della biomassa per una determinazione cautelativa dell'attività batterica anammox. Nel caso di trattamento in continuo, la concentrazione di ione ammonio sarebbe largamente inferiore a quella a cui è stata sottoposta la biomassa anammox, prevenendo quindi fenomeni di inibizione da ammoniaca libera, pH e salinità elevate.

I valori di inibizione individuati sul refluo concentrato della stamperia Pinto ricalcano quelli della stamperia Seride per quanto riguarda il refluo tal quale (e refluo tal quale diluito) e quelli della stamperia di Lipomo per quanto riguarda il refluo pretrattato (e refluo pretrattato diluito). Si ritiene che il raggiungimento di concentrazioni particolarmente elevate di ione ammonio in seguito a fenomeni idrolitici (Tab. 10.34 e Tab. 10.54) abbia determinato sia per stamperia Seride sia per stamperia Pinto la completa inibizione dei batteri anammox nel refluo tal quale e tal quale diluito. Analogamente si ritiene che il raggiungimento di concentrazioni meno elevate di ione ammonio, probabilmente dovute ad una minore efficienza di ammonificazione dell'urea (Tab. 10.44 e Tab. 10.54) abbia permesso sia per stamperia di Lipomo sia per la stamperia Pinto una inibizione solo parziale dei microrganismi anammox nel refluo aerato ed aerato diluito. Come precedentemente esposto, non si riescono a classificare i valori di inibizione determinati sulla base delle caratteristiche dei reflui tessili concentrati a causa dei fenomeni di disturbo derivanti dall'idrolisi dell'urea. Nella fattispecie si individuano maggiori livelli di inibizione in corrispondenza dei liquami con maggiore attività idrolitica manifestata, impedendo di valutare il contributo delle caratteristiche del refluo al valore di inibizione complessivamente rilevato.

Si specifica inoltre che la tendenza da parte del refluo ad idrolizzare urea rappresenta una caratteristica cruciale ai fini dell'implementazione del processo PN/anammox. Tuttavia essa rappresenta un aspetto distinto dall'inibizione della biomassa e va studiato e ottimizzato separatamente, con prove dedicate.

Si riportano in Tab. 10.57 i risultati delle prove di attività di batteri ammonio ossidanti (AOB) mediante respirometro MARTINA svolte su 800 mL di fango avente le stesse caratteristiche del fango utilizzato per realizzare il pretrattamento aerobico. Nel caso dei batteri AOB, i valori di attività sono confrontabili a quelli ottenuti nelle prove condotte sul corrispondente refluo equalizzato (vedi precedente Tab. 10.27).



Tab. 10.57 - ratei ed attività mantenuta dei batteri AOB in seguito ad esposizione a refluo concentrato tal quale e pretrattato della stamperia Pinto.

Caratteristica del fango	Refluo tal quale (attività %)	Refluo pretrattato (attività %)
SST [g/L]	5,08	5,08
SSV [g/L]	4,13	4,13
SSV/SST [%]	81,3%	81,3%
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h]	3,14	3,16
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] – prima aggiunta 100 mL refluo	3,00 (95,5%)	2,81 (89%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] seconda aggiunta 100 mL refluo (200 mL totali)	2,75 (87,5%)	2,40 (76%)
vAOB [mgNH ₄ ⁺ -N/gSSV/h] terza aggiunta 200 mL refluo (400 mL totali)	2,60 (83%)	2,11 (67%)

11 Discussione

11.1 Fattibilità del processo di rimozione autotrofa del carico di azoto da reflui tessili equalizzati da stamperia digitale

11.1.1 Biomassa anammox

Dal confronto tra i valori di attività specifica anammox ottenuti per tipo di refluo e per stamperia di provenienza, si nota la progressiva riduzione dei valori di SAA [gN₂-N gSSV⁻¹ d⁻¹] in corrispondenza delle prove svolte in date successive (Fig. 11.3). Questa circostanza è da attribuirsi al progressivo decadimento nel tempo della biomassa anammox stoccata in laboratorio, con progressiva riduzione, nel tempo, del rapporto tra biomassa anammox e solidi sospesi volatili. Ne consegue l'impossibilità di un confronto diretto tra le diverse prove in termini di SAA. Viceversa rimane valido un confronto in termini relativi quali il fattore di inibizione e l'attività mantenuta rispetto a quelle misurate nelle bottiglie di controllo.

Per ciascuna prova si hanno caratteristiche simili della biomassa, in quanto derivante dal medesimo campionamento; pertanto ciascuna bottiglia OxiTop risente ugualmente dei fenomeni di decadimento della biomassa. In particolare è ragionevole supporre che l'attività batterica che si registra nelle bottiglie di controllo risenta del decadimento della biomassa anammox utilizzata nella stessa misura delle altre bottiglie OxiTop. Di conseguenza, calcolando il rapporto tra l'attività massima specifica delle bottiglie di controllo con quella delle altre bottiglie OxiTop, i valori di fattori di inibizione e di attività mantenuta prescindono dalle caratteristiche della biomassa e sono quindi confrontabili tra loro.

Dal confronto tra i valori percentuali di inibizione (Fig. 11.4) e di attività mantenuta (Fig. 11.5) dell'attività batterica anammox si evidenziano le seguenti considerazioni.

- 1) **I risultati delle diverse prove sperimentali condotte su reflui tessili da stamperia digitale equalizzati sono coerenti tra loro.** Nei tre casi analizzati emerge un valore di inibizione maggiore per le prove effettuate con il refluo tal quale, con valori compresi tra il 40% ed il 60%. Con il refluo diluito in rapporto 1:2 l'inibizione scende a valori attorno al 40% con buon accordo tra le prove sperimentali svolte. Si rileva discordanza tra i valori di inibizione riferiti al refluo pretrattato aerobicamente sia in assenza sia in



presenza di diluizione. Per le stamperie Seride e di Lipomo si ha buon accordo con valori di inibizione rispettivamente di 39% e 37% in assenza di diluizione e di 20% e 28% in presenza di diluizione. Per la stamperia Pinto l'inibizione è pressoché nulla nel caso di refluo diluito pretrattato biologicamente e si osserva un effetto di stimolo (anziché di inibizione) nel caso del refluo pretrattato biologicamente, con un valore di SAA di poco superiore a quello del corrispondente controllo.

I motivi dei migliori effetti del pretrattamento nel caso della stamperia Pinto rispetto agli altri casi possono dipendere da: a) caratteristiche proprie del refluo che, in virtù dell'eterogeneità tipica degli effluenti di stampa, potrebbe aver contenuto composti inibenti rimuovibili per respirazione metabolica o per adsorbimento sui fiocchi di fango attivo usato nel pretrattamento aerato; b) caratteristiche proprie del fango (anch'esso abbastanza eterogeneo in quanto dipendente dalla gestione di impianto) che potrebbe aver rilasciato sostanze utili ai batteri anammox durante la fase di pretrattamento.

- 2) **L'analisi di ioni e metalli** (Tab. 10.3) **suggerisce sia la presenza di nutrienti necessari** al metabolismo anammox, **sia l'assenza di concentrazioni potenzialmente inibenti degli stessi**, permettendo quindi di semplificare la gestione e di ridurre i costi in un'eventuale fase di "scale-up" fino alla realizzazione di un impianto in piena scala.
- 3) **Idrolisi dell'urea**. Poiché i reflui delle stamperie Seride, di Lipomo e Pinto sono caratterizzati da livelli diversi di idrolisi dell'urea, non si è potuto correlare il livello di inibizione dell'attività anammox con il livello di urea contenuto nel liquame. Si specifica comunque, come più volte esposto, che per la corretta rimozione del carico di azoto una fase di idrolisi dell'urea precedente alla fase anammox è necessaria, a meno che si verifichi che il consorzio batterico presente nei granuli sia in grado di ottenerla nei tempi previsti per il trattamento.

L'adozione da parte delle tinto-stamperie di vasche di equalizzazione con opportuni tempi di residenza dovrebbe agevolare l'idrolisi dell'urea e, quindi, l'efficace implementazione della rimozione autotrofa del carico di azoto. A tal riguardo si constata tuttavia che a stamperie dotate di vasche di equalizzazione con maggior tempo di residenza idraulico non corrispondono univocamente reflui equalizzati con minori rapporti urea/TKN (Fig. 11.1): se da un lato la stamperia Seride riporta il maggior rapporto $\text{NH}_4^+\text{-N/TKN}$ a fronte di un elevato tempo di residenza idraulico della vasca di equalizzazione, la stamperia di Lipomo, pur sprovvista di vasca di equalizzazione, riporta un rapporto $\text{NH}_4^+\text{-N/TKN}$ maggiore della stamperia Pinto che è dotata di vasca di equalizzazione, seppur di ridotte dimensioni (Tab. 10.1, Tab. 10.9 e Tab. 10.18). Le motivazioni di tale situazione sono attualmente ignote e potrebbero derivare dalla tipologia di additivi o di coloranti usati dalle singole stamperie, oppure da diverse impostazioni adottate per il processo produttivo.

L'effetto del pretrattamento biologico ad alto carico si traduce in un aumento della concentrazione di ione ammonio in virtù dei fenomeni di ureolisi sviluppati (Fig. 11.2). Nel caso della stamperia Seride si constata una diminuzione dei livelli di ammonio, probabilmente a causa di indesiderati effetti di strippaggio di ammoniaca dovuti all'aerazione continua del pretrattamento biologico.

Nel caso della stamperia Pinto, tuttavia, la misura della concentrazione di azoto ammoniacale nei liquami a fine prova evidenzia che per il refluo tal quale e per il refluo tal quale diluito la totalità del TKN è idrolizzato ad azoto ammoniacale (Tab. 10.24). Con i dati disponibili non risulta però possibile stabilire se l'idrolisi dell'urea avvenga per via enzimatica ad opera dei batteri anammox o se ciò avvenga per il solo effetto della temperatura.

Si è comunque osservato che la permanenza del refluo tal quale alla temperatura di 35°C per un opportuno tempo di contatto determina la completa idrolisi dell'urea in ambiente anossico e quindi costituisce un fattore favorevole per operare la rimozione autotrofa del carico di azoto. Precedenti studi



(Sliemers et al., 2003) sembrano attribuire i fenomeni idrolitici all'esposizione prolungata a temperature di 35°C. Una spiegazione plausibile attribuirebbe l'idrolisi dell'urea ai batteri (eterotrofi piuttosto che AOB o anammox, inoculati nelle bottiglie OxiTop) la cui azione idrolizzante sarebbe stata inibita da sostanze liberate nel liquame aerato durante la fase di trattamento biologico ad alto carico. A tal proposito l'incremento delle concentrazioni di numerosi metalli in seguito al pretrattamento (ad es.: rilasciate dal fango attivo) potrebbe fornire una valida spiegazione del processo osservato (Tab. 10.3), dal momento che i metalli sono riconosciuti come inibenti dell'enzima ureasi. Un'altra ipotesi potrebbe essere il rilascio di sostanze potenzialmente chelanti nei confronti dell'urea durante il pretrattamento biologico, che inibirebbero l'azione dell'enzima ureasi.

- 4) **Inibizione e acclimatazione.** Poiché la procedura di determinazione dell'attività specifica anammox adottata nella sperimentazione espone la biomassa a tempi di reazione inferiori a quello di duplicazione ("doubling time" = tempo impiegato dai batteri per raddoppiare la propria massa), la biomassa non ha avuto modo di acclimatarsi (ovvero di adeguare la propria produzione enzimatica) al refluo con cui è stata messa a contatto. D'altra parte non si sono però osservate progressive riduzioni dell'attività pur a seguito di iniezioni ripetute per una settimana. Ciò conferma che il refluo non determina effetti di inibizione acuta e si può ragionevolmente ipotizzare che il valore di attività batterica misurato possa crescere con l'acclimatazione e, quindi, i valori di inibizione stimati sono probabilmente superiori a quelli che si potrebbero osservare in un reattore alimentato in continuo e in cui la biomassa abbia possibilità di adattarsi al tipo di refluo.

Per quanto sopra esposto, prima di passare a una fase di sperimentazione a scala dimostrativa, si ritiene quindi necessario effettuare test in continuo, a scala di laboratorio, per verificare la effettiva attività biologica e valutare anche gli effetti dei pretrattamenti sul refluo e quindi valutare la scelta più opportuna, vantaggiosa ed economica.

- 5) I vantaggi derivanti da un eventuale **pretrattamento biologico ad alto carico** sono valutabili dal confronto delle caratteristiche del refluo tal quale e del refluo pretrattato: si constatano la rimozione di parte del COD e l'idrolizzazione di parte dell'urea ad ammonio, testimoniata dall'incremento del rapporto $\text{NH}_4^+\text{-N/TKN}$ (Tab. 10.2, Tab. 10.10, Tab. 10.19). Si evidenzia che esclusivamente nel caso del refluo della stamperia Seride si riscontra una diminuzione della concentrazione di ammonio, probabilmente imputabile ad indesiderati fenomeni di strippaggio (che verrebbero evitati in fase realizzativa) derivanti dall'aerazione continua nella fase di pretrattamento biologico (Tab. 10.2). Si evidenzia che la fase di trattamento biologico ad alto carico non ha comunque garantito nel caso delle stamperie di Lipomo e Pinto (in cui vi erano maggiori percentuali di urea su azoto totale) la completa conversione di urea ad ammonio per via biologica aerobica (Tab. 10.10, Tab. 10.19). La riduzione del carico di COD alimentato alla fase autotrofa di rimozione del carico di azoto rappresenta un ulteriore vantaggio derivante dall'implementazione di un pretrattamento biologico in quanto permette vantaggi gestionali consistenti nella limitazione della crescita di biomassa eterotrofa nel reattore anammox, prevenendo il wash out a lungo termine della biomassa autotrofa.

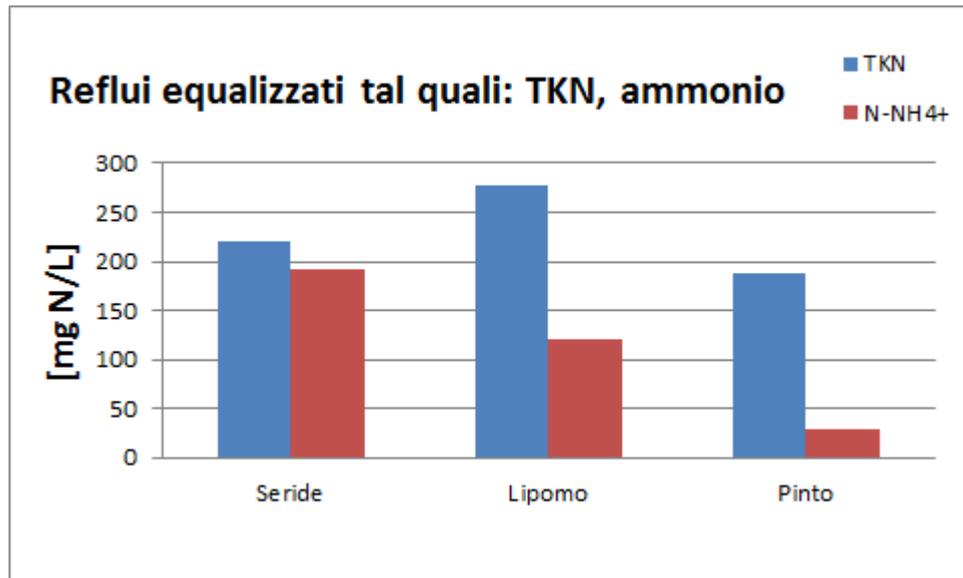


Fig. 11.1 - confronto delle concentrazioni di TKN e NH₄⁺-N per il refluo tessile equalizzato tal quale proveniente dalle diverse stamperie digitali considerate.

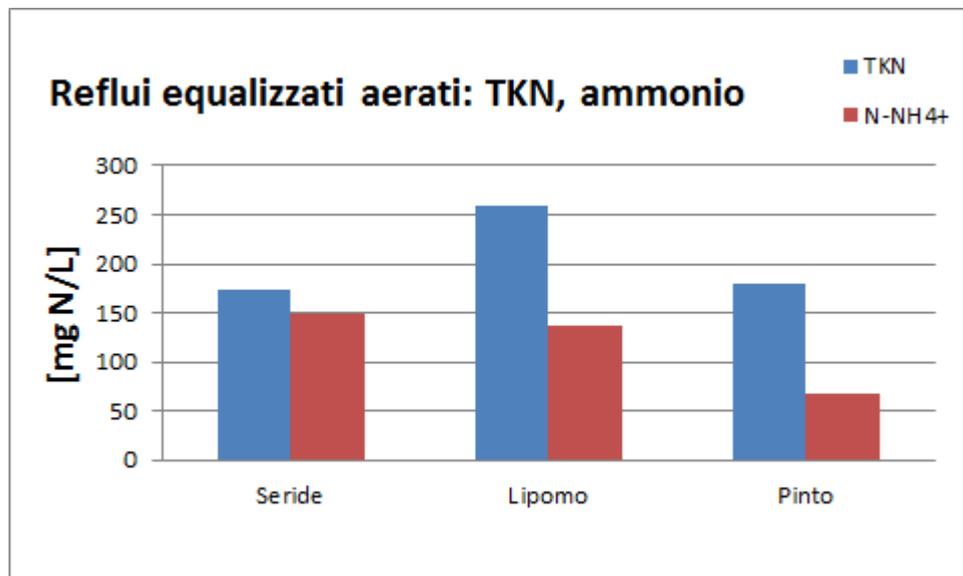


Fig. 11.2 - confronto delle concentrazioni di TKN e NH₄⁺-N per il refluo tessile equalizzato sottoposto a pretrattamento biologico proveniente dalle diverse stamperie digitali considerate.

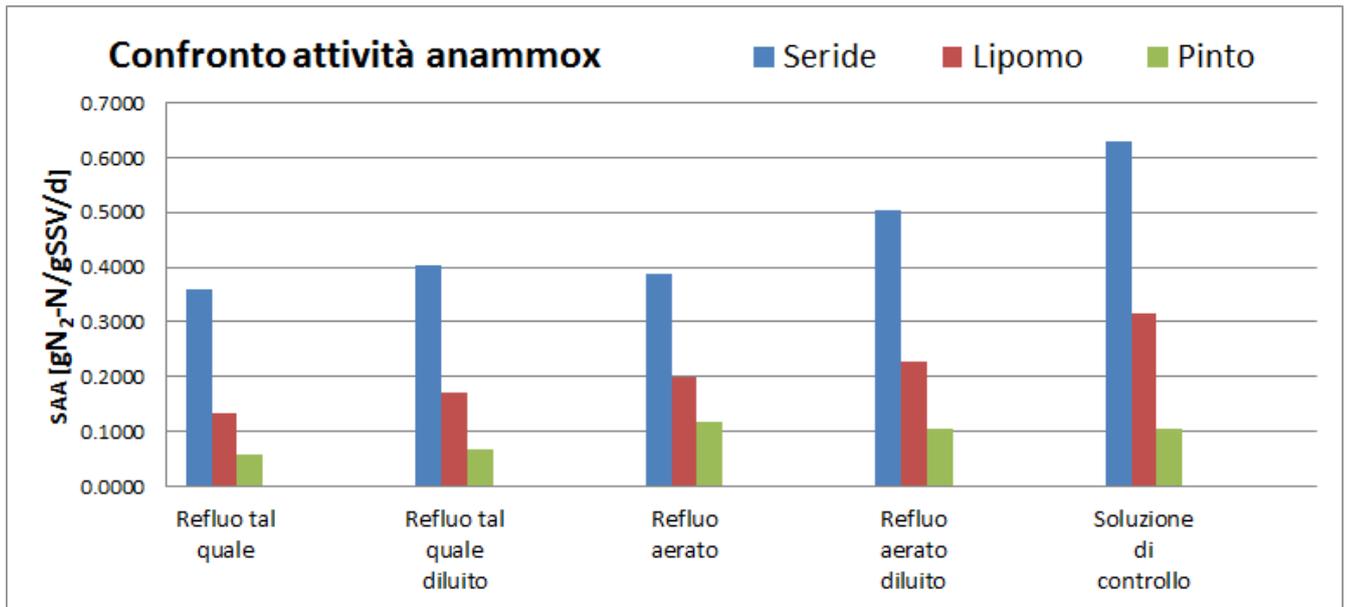


Fig. 11.3 – confronto dell'attività specifica anammox SAA per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.

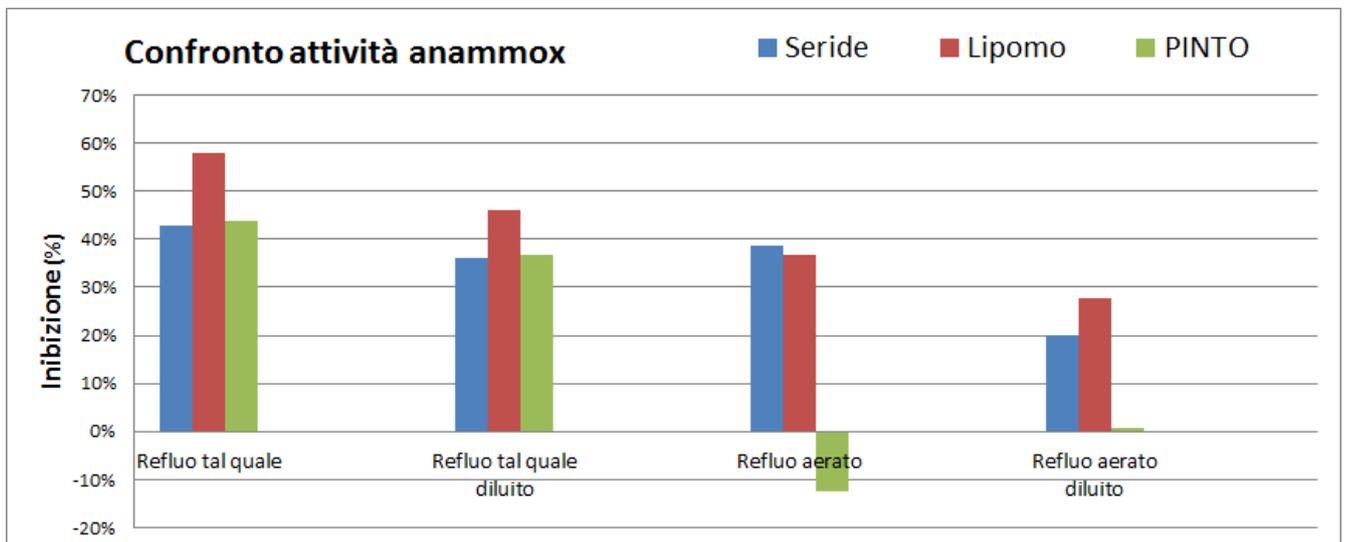


Fig. 11.4 – confronto dell'inibizione percentuale della biomassa anammox per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.

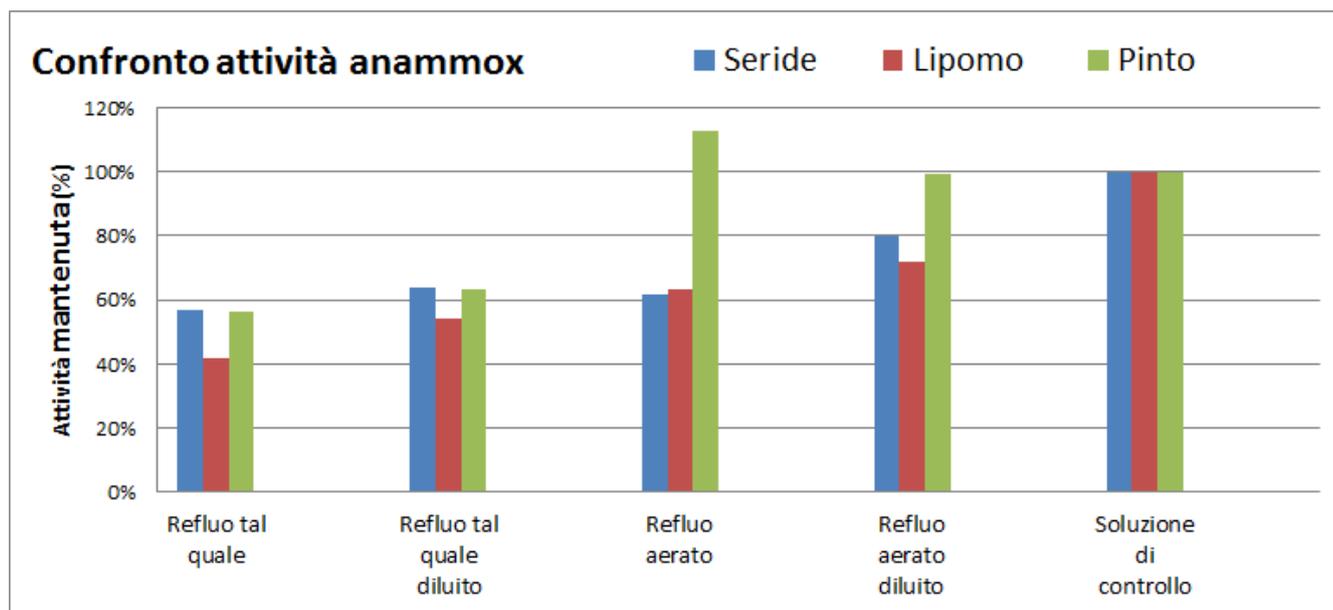


Fig. 11.5 – confronto dell'attività mantenuta percentuale della biomassa anammox per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.

11.1.2 Biomassa AOB esposta a reflui tessili equalizzati da stamperia digitale

Valutando l'attività batterica degli AOB, si constatano ratei specifici di rimozione del carico ammonico [$\text{gN-NH}_4^+ \text{gSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$] confrontabili nel caso di esposizione sia al refluo tal quale sia al refluo pretrattato biologicamente (Fig. 11.6). Si constata che a successive aggiunte di refluo corrispondono minor ratei di attività batterica rispetto al caso di esposizione a cloruro d'ammonio, tuttavia con un progressivo attenuarsi dei fenomeni di inibizione (Tab. 10.17 e Tab. 10.27). I ratei specifici di rimozione del carico ammonio individuati riportano valori coerenti con precedenti prove di nitrificazione condotte su refluo misto urbano-industriale presso gli stessi impianti che hanno fornito il fango per lo svolgimento delle prove descritte in questo elaborato. Sulla base di tre campionamenti eseguiti alcuni anni fa (Menin et al., 2008) sono infatti stati individuati intervalli di valori per il rateo specifico di rimozione del carico ammonico (Tab. 11.1) in accordo con i risultati sperimentali illustrati (Tab. 10.17 e Tab. 10.27).

Campionamento	Periodo	Rateo specifico [$\text{gN-NH}_4^+ \text{gSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$]
1	12/2006 – 3/2007	1,21 - 2,37
2	4/2007 – 7/2007	1,54 - 2,27
3	9/2007 – 2/2008	1,33 - 1,91

Tab. 11.1 – rappresentazione dei valori di riferimento per il rateo specifico di rimozione del carico ammonico [$\text{gN-NH}_4^+ \text{gSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$] per ciascuna campagna di campionamento eseguita nel 2008 (Menin et al., 2008).

In altre parole, gli effetti inibitori sugli AOB del refluo tessile sia tal quale sia pretrattato biologicamente risultano direttamente confrontabili con quelli generati dai reflui normalmente trattati dagli impianti di depurazione considerati. I valori percentuali di attività batterica AOB rilevati per i reflui di ciascuna stamperia e per i tipi di liquame analizzati (Fig. 11.7 e Fig. 11.8) indicano pertanto valori compatibili con l'implementazione della rimozione autotrofa del carico d'azoto provenienti da stamperie digitali. Si specifica che i valori così individuati rappresentano, al pari della determinazione dell'attività batterica



anammox, una valutazione cautelativa dell'attività batterica AOB, anche in questo caso a motivo del tipo di prova che non consente l'acclimatazione della biomassa.

L'impatto della possibilità di riduzione dell'azoto scaricato dai processi di stampa digitale (quantificato in 183176 kg anno⁻¹ nel 2013, Tab. 1.2) è notevole. Se si considerasse un abbattimento dell'85%, e assumendo un carico pro-capite di 12 g/AE/giorno, ciò corrisponderebbe a rimuovere circa 35'000 AE (di azoto) dai reflui, ribilanciando il rapporto COD/N a favore del COD e riducendo l'esigenza di dosaggio di substrato carbonioso esterno.

Confronto attività AOB

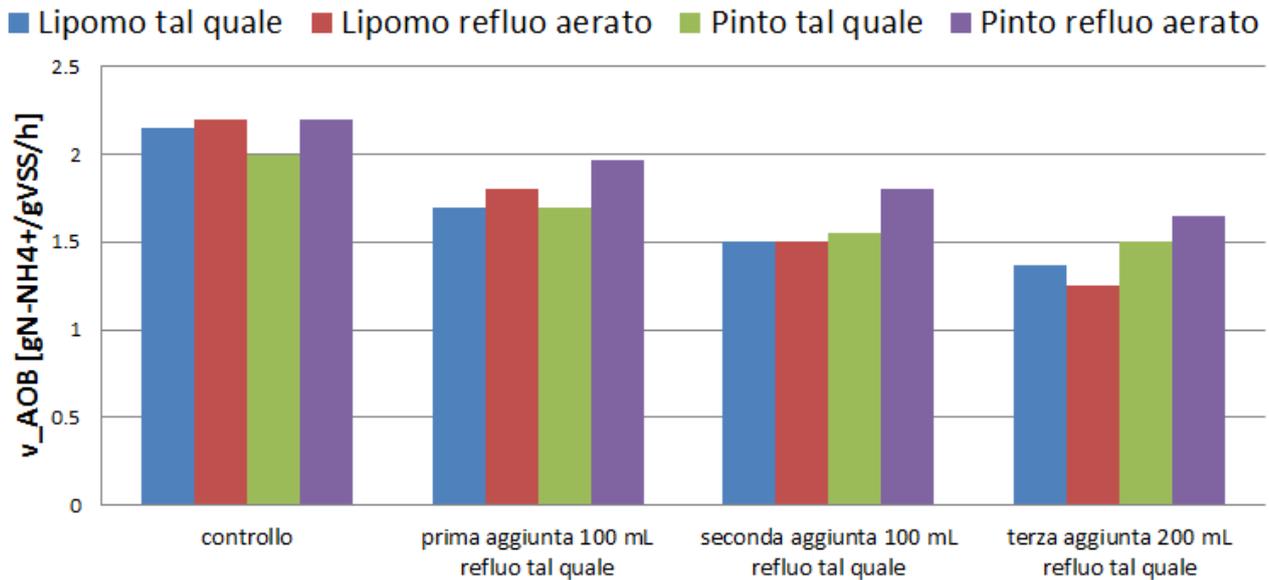


Fig. 11.6 - confronto dell'attività batterica AOB [gN-NH₄⁺ gVSS⁻¹ h⁻¹] per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.

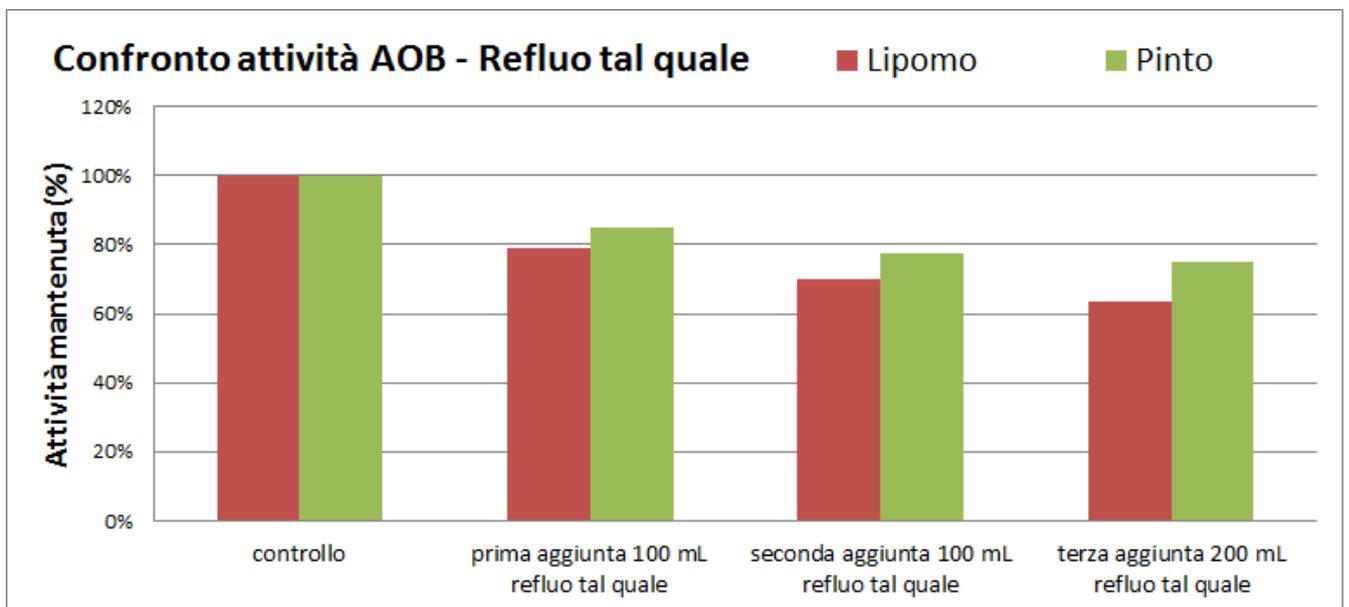


Fig. 11.7 - confronto dell'attività mantenuta percentuale dei batteri AOB per il refluo equalizzato tal quale per stamperia di provenienza.

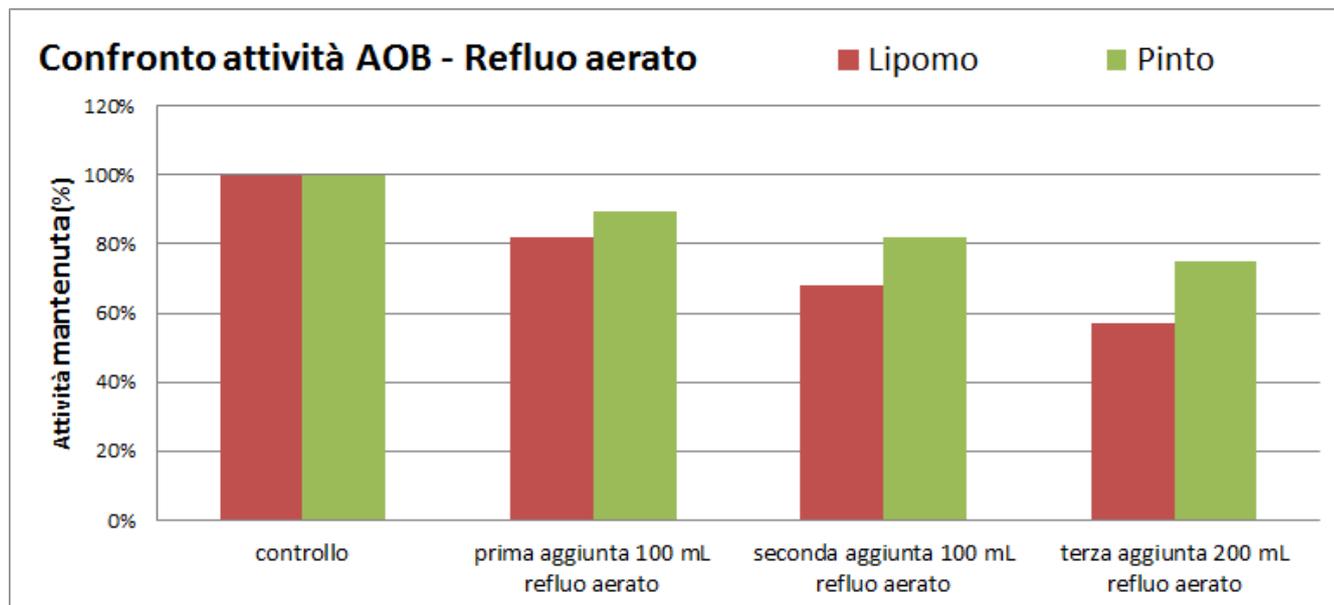


Fig. 11.8 - confronto dell'attività mantenuta percentuale dei batteri AOB per il reflu equalizzato aerato per stamperia di provenienza.

11.2 Fattibilità del processo di rimozione autotrofa del carico di azoto da reflui tessili concentrati da stamperia digitale

11.2.1 Biomassa anammox

Dal confronto tra i valori di attività specifica anammox delle diverse prove condotte sui reflui tessili concentrati (Fig. 11.13) si evidenzia che, nel caso di esposizione alla soluzione di controllo, la biomassa anammox ha mantenuto livelli stabili di attività senza una progressiva riduzione dei valori di SAA [$\text{gN}_2\text{-N gSSV}^{-1} \text{d}^{-1}$] in corrispondenza delle prove svolte successivamente, come invece è avvenuto nel caso delle prove condotte sui reflui tessili equalizzati (Fig. 11.3). L'utilizzo di biomassa anammox derivante da un recente campionamento presso l'impianto di Dokhaven (Rotterdam, Olanda, Van der Star et al., 2007) ha quindi scongiurato l'insorgere di problematiche legate al progressivo decadimento della biomassa, come invece è accaduto per l'analisi dei reflui tessili equalizzati in cui si è utilizzata biomassa derivante da un precedente campionamento e a lungo stoccata in una tanica nel laboratorio universitario. Ne consegue che per le prove sul reflu tessile concentrato è possibile confrontare le diverse bottiglie OxiTop in termini di attività specifica, di attività mantenuta e di fattore di inibizione.

Confrontando i valori percentuali di inibizione (Fig. 11.14) e di attività mantenuta (Fig. 11.15) della biomassa anammox, si evidenziano le seguenti considerazioni:

- 1) I reflui tessili concentrati risultano caratterizzati da elevate concentrazioni di TKN in corrispondenza delle acque di primo lavaggio nel processo di stamperia digitale (Fig. 11.9). Il mantenimento di basse concentrazioni di ione ammonio risulta infatti necessaria per un'efficace fase di fissaggio del colore. Nel caso dei reflui tessili concentrati sottoposti a pretrattamento biologico ad alto carico si constata, come nel caso dei reflui tessili equalizzati, lo sviluppo di fenomeni di ureolisi con conseguente incremento delle concentrazioni di azoto ammoniacale (Fig. 11.10). Il pretrattamento biologico ad alto carico conferma potenzialità di ureolisi per ceppi batterici comunemente presenti nei fanghi di depurazione. L'individuazione di un adeguato tempo di residenza idraulico potrebbe quindi determinare il



raggiungimento di efficienze di ammonificazione compatibili con la realizzazione del processo PN/anammox.

Le prove condotte su reflui tessili concentrati hanno confermato importanti fenomeni di idrolisi di urea (Tab. 10.34, Tab. 10.44 e Tab. 10.54) in ambiente anossico alla temperatura di 35°C, in accordo con le rilevazioni della prova condotta sul refluo tessile equalizzato della stamperia Pinto (Tab. 10.24). Nella fattispecie, si misurano le maggiori concentrazioni di azoto ammoniacale nelle bottiglie OxiTop contenenti refluo tal quale, risultando invece inferiori e comparabili le concentrazioni di ammonio nel refluo tal quale diluito e nel refluo pretrattato, mentre nel refluo pretrattato e diluito si rileva la minor concentrazione di azoto ammoniacale (Fig. 11.11). Si constata per tutti reflui concentrati analizzati la tendenza a sviluppare fenomeni di ureolisi nelle condizioni sperimentali delle prove OxiTop svolte. I valori di concentrazione di ione ammonio risultano direttamente confrontabili per le stamperie Seride e Pinto, viceversa la stamperia Lipomo evidenzia valori minori. Solo nel caso del refluo aerato e diluito si riscontra una confrontabilità diretta tra le tre stamperie. Si ritiene che il refluo da stamperia Lipomo abbia caratteristiche ureolitiche differenti rispetto a quelli delle stamperie Seride e Pinto.

La concentrazione di urea a fine prova risulta non trascurabile in quasi tutte le prove eseguite sui reflui tessili concentrati (Fig. 11.12). La non completa coerenza dei valori di urea al termine delle prove OxiTop potrebbe derivare da diverse caratteristiche ureolitiche dei reflui e dalla discrepanza dei valori iniziali di urea. Si ritiene che l'individuazione di un adeguato tempo di residenza idraulico potrebbe determinare il raggiungimento di efficienze di ammonificazione compatibili con la realizzazione del processo PN/anammox.

Si tende a confermare quanto esposto per i reflui tessili equalizzati, attribuendo l'idrolisi dell'urea all'azione di batteri (eterotrofi piuttosto che AOB o anammox, inoculati nelle bottiglie OxiTop) la cui azione idrolizzante sarebbe stata inibita da sostanze liberate nel liquame aerato durante la fase di trattamento biologico ad alto carico, in accordo con le maggiori concentrazioni di azoto ammoniacale nelle prove OxiTop sul refluo tal quale rispetto alle omologhe prove svolte sul refluo pretrattato biologicamente. La conferma dei fenomeni ureolitici per i reflui tessili sia equalizzati sia concentrati rappresenta un elemento incoraggiante per l'implementazione del processo di rimozione autotrofa del carico di azoto. Per una maggior comprensione del fenomeno di ureolisi nei reflui tessili si ritiene necessario lo sviluppo di future prove dedicate per correlare il rateo di ureolisi alle caratteristiche del refluo ed individuare gli effetti derivanti da una fase di pretrattamento aerobico ad alto carico.

- 2) I risultati delle diverse prove sperimentali condotte su reflui tessili concentrati da stamperia digitale sono parzialmente coerenti tra loro (Fig. 11.13, Fig. 11.14 e Fig. 11.15). La non completa coerenza dei risultati sui reflui concentrati è imputabile all'eterogeneità tipica del processo di stamperia digitale e quindi dei reflui tessili.

Si rileva totale inibizione della biomassa anammox nelle prove sul refluo tal quale e tal quale diluito per la stamperia Seride e Pinto, probabilmente a causa di rilevanti effetti di auto-inibizione derivanti dall'idrolisi di urea e dalle conseguenti elevate concentrazioni di azoto ammoniacale. Nel caso della stamperia sia Seride sia Pinto si riscontrano i maggiori valori di ione ammonio a fine prova, suggerendo che i reflui concentrati delle due stamperie abbiano simili caratteristiche ureolitiche (Tab. 10.34 e Tab. 10.54). Viceversa nel caso della stamperia di Lipomo si rilevano minori concentrazioni di ione ammonio a fine prova, suggerendo diverse caratteristiche ureolitiche rispetto ai reflui delle altre stamperie (Tab. 10.44). Si ritiene che il contenimento dell'idrolisi dell'urea abbia permesso per il refluo della stamperia di Lipomo lo sviluppo di fenomeni di inibizione elevati ma non totali come nel caso delle altre stamperie considerate.



Si riscontrano valori di inibizione comparabili nel caso del refluo aerato ed aerato e diluito per la stamperia di Lipomo e Pinto, sebbene per quest'ultima si rilevino valori maggiori di concentrazione finale di ammonio che indicano una maggiore attività ureolitica e quindi, in teoria, maggiori effetti inibenti associati. La coerenza tra le stamperie di Lipomo e Pinto sorprende non solo per la diversa importanza dei fenomeni ureolitici ma anche perché sono stati utilizzati fanghi da diversi impianti (rispettivamente Comodepur e Lariandepur) per operare il pretrattamento aerobico. I maggiori valori di inibizione per la stamperia Seride sul refluo aerato ed aerato diluito sono stati attribuiti ad una differente interazione avvenuta tra il refluo ed il fango usato per il pretrattamento aerobico. I reflui aerati sottoposti a prove OxiTop per la stamperia Seride hanno infatti elevate salinità (derivanti dalla somministrazione di HCl 1 M per compensare l'elevato potere tampone dei reflui tessili, come esposto nel paragrafo 10.4) che si ritiene abbiano determinato il rilascio di metalli pesanti interagendo con il refluo industriale fornito da Larianadepur, determinando aggiuntivi fenomeni di inibizione. Questa interpretazione è avvalorata dal fatto che nel caso del refluo aerato diluito si assiste ad una successiva ripresa dell'attività batterica imputabile alla diluizione dei composti inibenti, mentre nel caso del refluo aerato si individua la soppressione dell'attività batterica sia anammox sia denitrificante.

Si specifica che i valori di inibizione determinati non dipendono solamente dalle caratteristiche del refluo tessile concentrato ma comprendono anche effetti determinati dall'idrolisi dell'urea. I fenomeni ureolitici determinano infatti nel corso della prova OxiTop lo sviluppo di effetti inibenti derivanti dall'accumulo di ione ammonio, con conseguente aumento dei livelli di pH, salinità e concentrazioni di ammoniaca libera. Si ha quindi la simultanea presenza di effetti inibenti derivanti sia dalle caratteristiche del refluo tal quale sia dai fenomeni ureolitici. Ne consegue che sulla base delle prove svolte non risulta possibile individuare l'inibizione derivante dalle sole caratteristiche del refluo e che i valori di inibizione complessiva per il singolo tipo di liquame sono sovrastimati e quindi da considerarsi ampiamente a favore di sicurezza. A queste considerazioni si aggiunge il fatto che le prove sono state condotte in modo da escludere fenomeni di acclimatazione della biomassa con una determinazione cautelativa dell'attività batterica anammox. Nel caso di trattamento in continuo, la concentrazione di ione ammonio sarebbe largamente inferiore a quella a cui è stata sottoposta la biomassa anammox. Prevenendo quindi fenomeni di inibizione da ammoniaca libera, pH e salinità elevate si misurerebbero quindi valori di inibizione inferiori a quelli determinati in questa sede tramite prove OxiTop.

Complessivamente le prove condotte sui reflui tessili concentrati forniscono un quadro abbastanza eterogeneo con risultati coerenti solo in parte. Si ritiene che questa configurazione sia da attribuirsi alla variabilità tipica del processo di stampa digitale con conseguente frequente mutamento delle caratteristiche delle acque scaricate in corrispondenza dei primi lavaggi. A tal riguardo si rammenta la confrontabilità dei reflui tessili equalizzati delle diverse stamperie, suggerendo che in fase di trattamento potrebbe risultare conveniente il trattamento di reflui scaricati a valle di una vasca di equalizzazione per garantire caratteristiche più omogenee del refluo concentrato alimentato al processo anammox. Si ritiene che la scelta di applicare il trattamento PN/anammox sul refluo tessile concentrato piuttosto che tal quale debba essere valutata caso per caso, propendendo per l'opzione più economica ed efficace.

Le prove condotte sui reflui concentrati hanno messo in evidenza importanti fenomeni inibitori derivanti dalla non controllata idrolisi di urea che non hanno permesso l'univoca determinazione degli effetti inibitori derivanti dalle caratteristiche del refluo tessile concentrato sulla biomassa anammox. I valori di inibizione individuati considerano infatti anche i contributi inibenti derivanti dagli elevati valori



di pH, salinità e concentrazione di ammoniaca libera e sono quindi da considerarsi a favore di sicurezza, anche in virtù dell'esclusione dei fenomeni di acclimatazione della biomassa anammox.

Data l'importanza dei fenomeni idrolitici coinvolti, non si può concludere che i reflui tessili concentrati sono incompatibili con la biomassa anammox, ritenendo necessari futuri test in continuo per determinare la fattibilità del processo PN/anammox sui reflui tessili concentrati.

Sulla base di queste considerazioni, l'eterogeneità dei risultati delle prove OxiTop sui reflui concentrati tal quali e tal quali diluiti non permettono di stabilire la compatibilità piuttosto che l'incompatibilità della biomassa anammox.

Viceversa, nel caso delle prove OxiTop sui reflui concentrati aerati ed aerati diluiti si individuano per entrambe le stamperie di Lipomo e Pinto valori di inibizione dell'ordine del 85% sul refluo aerato e del 66% sul refluo aerato diluito. Si tratta di valori elevati di inibizione ma, come accennato, largamente a favore di sicurezza e quindi incoraggianti in prospettiva di una futura realizzazione a scala reale del trattamento PN/anammox. Si evidenzia comunque una certa discordanza con quanto rilevato per la stamperia Seride che potrebbe derivare da caratteristiche differenti del refluo tessile concentrato, piuttosto che da effetti derivanti dall'elevata salinità del refluo (dovuta al dosaggio di HCl in fase di aggiustamento del pH per compensare l'elevato potere tampone del refluo).

Considerata l'eterogeneità di produzione tipica della stampa digitale, si ritiene che in fase di implementazione del processo PN/anammox si debba valutare caso per caso la fattibilità e la convenienza del processo sul refluo concentrato. In caso di esito negativo sarebbe comunque possibile operare il trattamento del refluo equalizzato in virtù della buona coerenza dei risultati individuati.

- 3) Inibizione e acclimatazione: poiché la procedura di determinazione dell'attività specifica anammox adottata nella sperimentazione espone la biomassa a tempi di reazione inferiori a quello di duplicazione ("doubling time" = tempo impiegato dai batteri per raddoppiare la propria massa), la biomassa non ha avuto modo di acclimatarsi, adeguando la propria produzione enzimatica al refluo con cui è stata messa a contatto. Inoltre a causa dei fenomeni idrolitici dell'urea la biomassa risulta essere stata esposta a concentrazioni di azoto ammoniacale largamente maggiori di quelle che verrebbero mantenute in fase di processo PN/anammox (in reattori completamente miscelati la concentrazione nella fase liquida sarebbe pari a quella effluente e non pari a quella influente come nel caso delle prove OxiTop svolte). La presenza di fenomeni idrolitici determina inoltre, come già riportato, l'innalzamento dei livelli di pH, di salinità e di ammoniaca libera che determinano aggiuntivi fenomeni di inibizione del metabolismo anammox. L'inibizione rilevata per la biomassa anammox nelle prove sui reflui tessili concentrati non è quindi da imputarsi esclusivamente a caratteristiche proprie del refluo ma anche a non trascurabili effetti inibenti legati al livello di pH, salinità ed ammoniaca libera. La determinazione delle caratteristiche inibenti del refluo tessile concentrato risulta quindi problematica e non realizzabile in questa sede. Si specifica che i valori di attività ed inibizione riscontrati sono quindi da considerarsi fortemente cautelativi in quanto considerano non solo le capacità inibenti proprie del refluo tessile ma anche ulteriori fenomeni indesiderati legati all'idrolisi dell'urea che verrebbero scongiurati in una eventuale realizzazione impiantistica. Si può quindi ragionevolmente ipotizzare che il valore di attività batterica misurato possa crescere con l'acclimatazione e, quindi, che i valori di inibizione stimati in questa sede sono probabilmente superiori a quelli che si potrebbero osservare in un reattore alimentato in continuo e in cui la biomassa abbia possibilità di adattarsi al tipo di refluo.

Per quanto sopra esposto, prima di passare a una fase di sperimentazione a scala dimostrativa, si ritiene quindi necessario effettuare test in continuo, a scala di laboratorio, per verificare la effettiva fattibilità del processo di rimozione autotrofa del carico di azoto sui reflui tessili concentrati e valutare



anche gli effetti dei pretrattamenti sul refluo per individuare, caso per caso, la scelta più opportuna, vantaggiosa ed economica.

- 4) I vantaggi derivanti da un eventuale pretrattamento biologico ad alto carico sono valutabili dal confronto delle caratteristiche del refluo tal quale e del refluo pretrattato: si constatano la rimozione di parte del COD e l'idrolisi di parte dell'urea ad ammonio, testimoniata dall'incremento del rapporto $\text{NH}_4^+\text{-N/TKN}$ (Tab. 10.29, Tab. 10.39). La riduzione del carico di COD alimentato alla fase autotrofa di rimozione del carico di azoto permette vantaggi gestionali consistenti nella limitazione della crescita di biomassa eterotrofa nel reattore anammox, prevenendo il wash out a lungo termine della biomassa autotrofa. Inoltre i liquami sottoposti a pretrattamento biologico hanno mostrato minori valori di inibizione, individuando un altro vantaggio derivante dall'introduzione di tale pretrattamento, con interessanti possibilità realizzative.

Tuttavia, non si esclude che i fenomeni ureolitici osservati nelle bottiglie OxiTop (Tab. 10.34, Tab. 10.44 e Tab. 10.54) potrebbero essere ottenuti già in vasche di accumulo ed equalizzazione dei reflui tessili concentrati o, anche, previa conferma sperimentale, all'interno del reattore PN/anammox a singolo stadio, evitando oneri di gestione derivanti dal pretrattamento con fanghi attivi.

Per un'ottimale conduzione del processo PN/anammox si potrebbe quindi prevedere a monte di questo la realizzazione di una vasca di accumulo per gli scarichi tessili concentrati, in modo da omogeneizzarne le caratteristiche e conseguire la massima idrolisi possibile dell'urea. Se necessario, ovvero se l'idrolisi dell'urea fosse insufficiente nella vasca di accumulo, si dovrebbe introdurre uno stadio di pretrattamento biologico per completare l'ureolisi e ridurre il carico di COD alimentato nel reattore PN/anammox, fattore da non trascurare viste le concentrazioni molto maggiori rispetto al caso dei reflui equalizzati. Il compartimento aerato potrebbe inoltre svolgere un effetto positivo in termini di riduzione dell'inibizione dei batteri anammox se venissero confermati i risultati individuati per la stamperia di Lipomo (Fig. 11.14).

Un ulteriore aspetto da approfondire in successive attività di ricerca consiste nelle interazioni tra il refluo tessile ed il fango di depurazione e sulle conseguenze che potrebbe avere sul processo di ureolisi. Il fango utilizzato dalle prove proveniva, infatti, dagli impianti di Comodepur e Larianadepur, che ricevono un notevole carico industriale e può rilasciare metalli pesanti (che inibiscono l'ureolisi), anche in piccola concentrazione, a seguito dell'interazione con il refluo tessile concentrato a elevata salinità. Si dovrà quindi verificare l'attività di ureolisi nel fango che si svilupperà nei pretrattamenti aziendali.

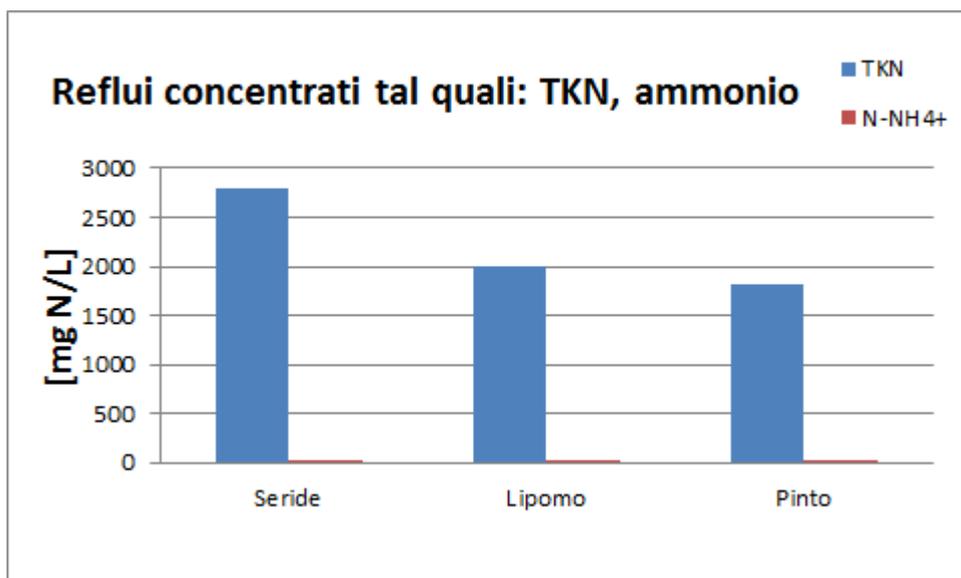


Fig. 11.9 - confronto delle concentrazioni di TKN e NH₄⁺-N per il refluo tessile concentrato tal quale proveniente dalle diverse stamperie digitali considerate.

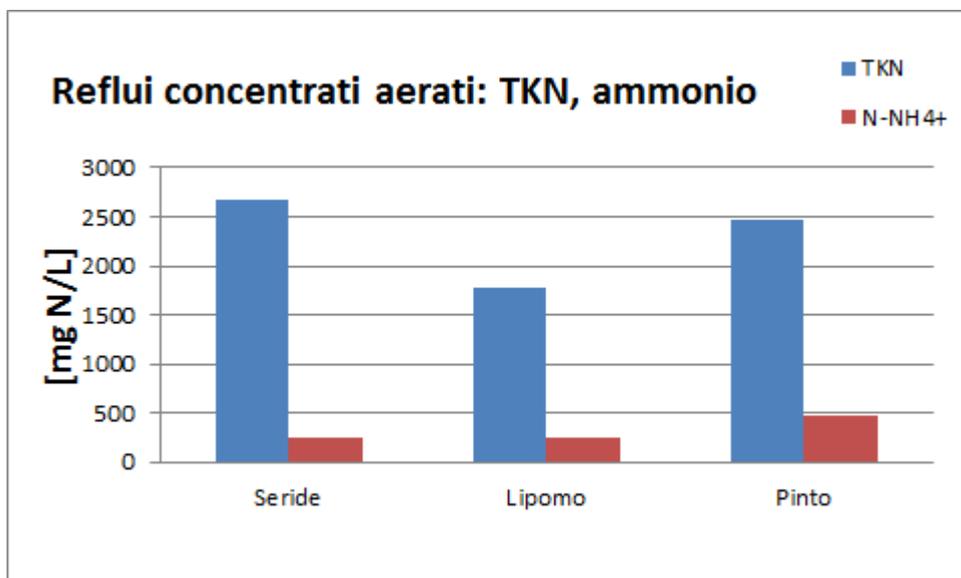


Fig. 11.10 - confronto delle concentrazioni di TKN e NH₄⁺-N per il refluo tessile concentrato sottoposto a pretrattamento biologico proveniente dalle diverse stamperie digitali considerate.

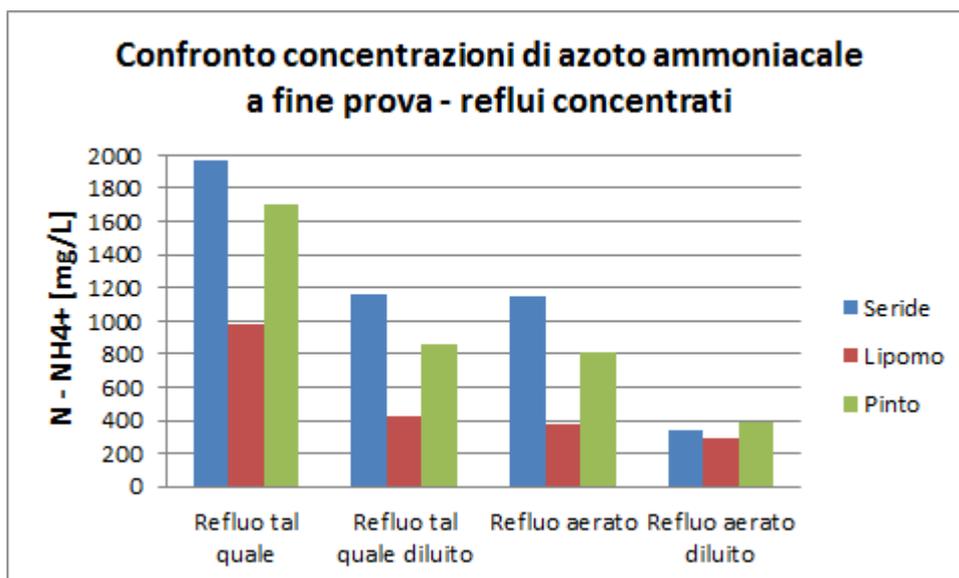


Fig. 11.11 - concentrazioni di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ al termine delle prove batch di attività anammox per le diverse tipologie di refluo tessile concentrato derivanti dalle diverse stamperie digitali.

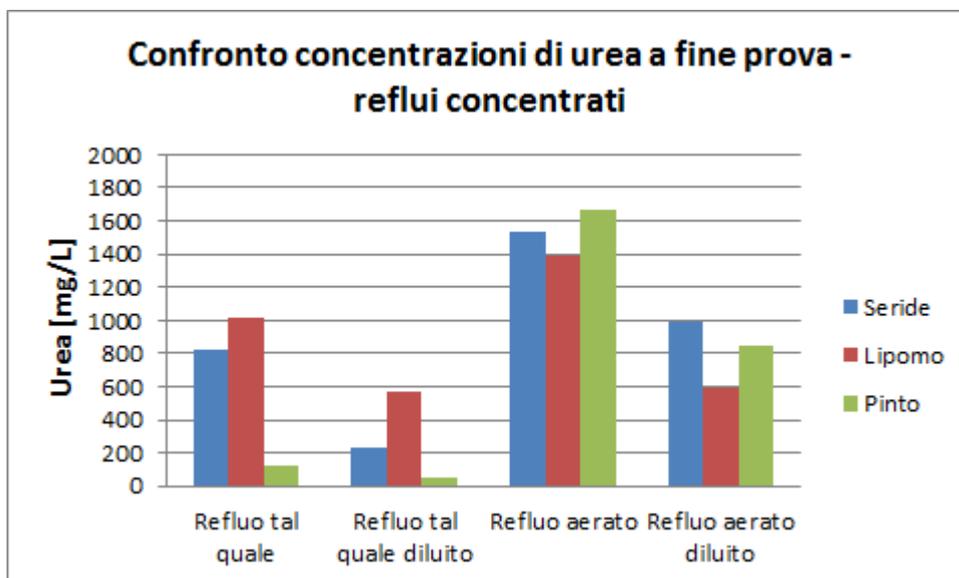


Fig. 11.12 - concentrazione di urea al termine delle prove batch di attività anammox per le diverse tipologie di refluo tessile concentrato derivanti dalle diverse stamperie digitali. La concentrazione di urea risulta coincidente con la componente non ammoniacale del TKN.

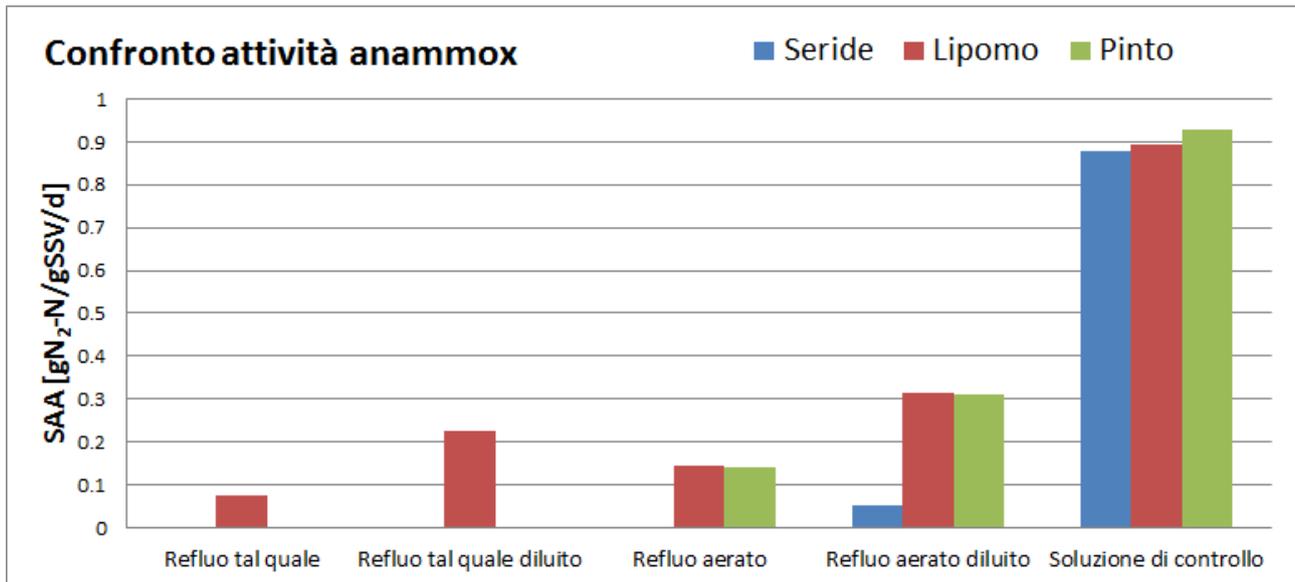


Fig. 11.13 - confronto dell'attività specifica anammox SAA per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.

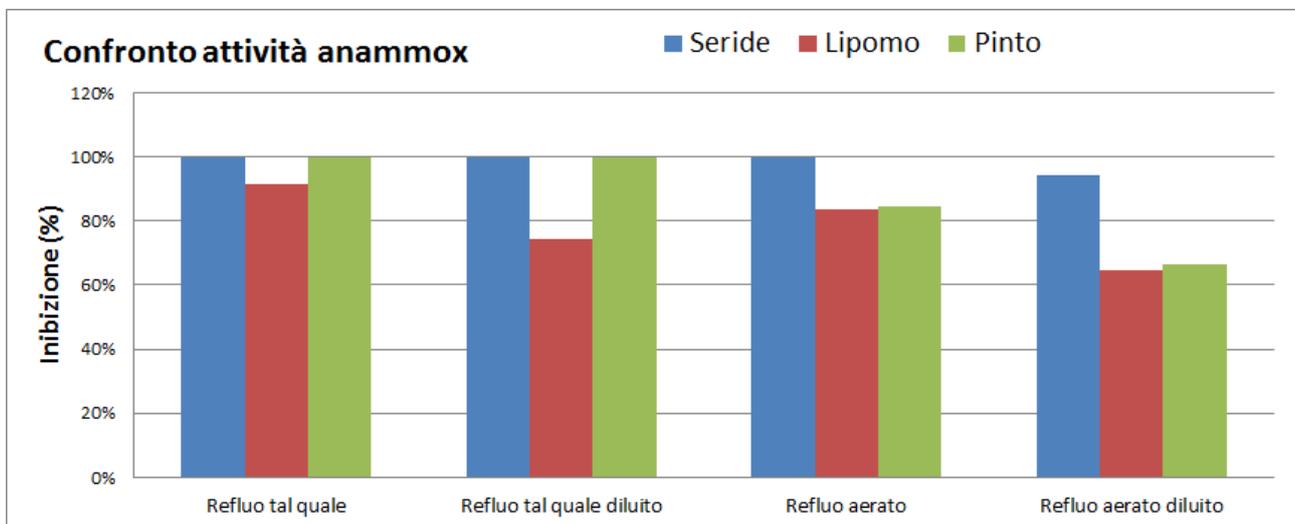


Fig. 11.14 - confronto dell'inibizione percentuale della biomassa anammox per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.

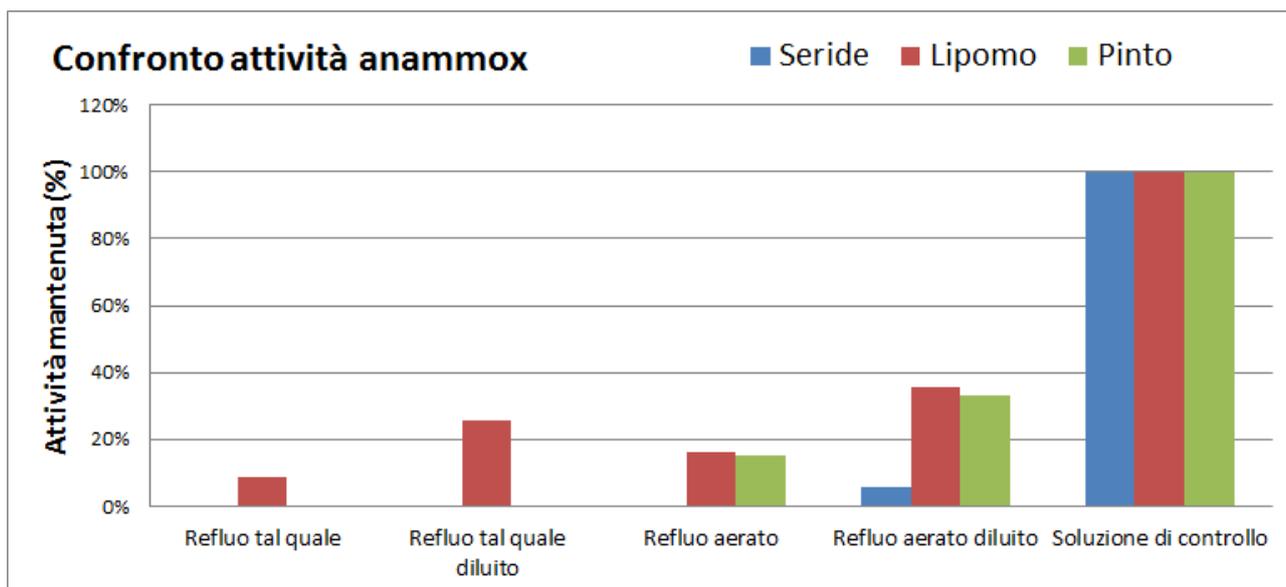


Fig. 11.15 - confronto dell'attività mantenuta percentuale della biomassa anammox per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.

11.2.2 Biomassa AOB esposta a reflui tessili concentrati da stamperia digitale

Valutando l'attività batterica degli AOB, si constatano per ciascuna stamperia ratei specifici di rimozione del carico ammonico [$\text{gN-NH}_4^+ \text{gSSV}^{-1} \text{h}^{-1}$] confrontabili nel caso di esposizione sia al refluo tessile concentrato sia tal quale sia pretrattato biologicamente (Fig. 11.16).

I ratei specifici di rimozione del carico ammonico individuati per le prove sulle stamperie Seride e Pinto riportano valori coerenti con precedenti prove di nitrificazione condotte su refluo misto urbano-industriale presso gli stessi impianti che hanno fornito il fango per lo svolgimento delle prove descritte in questo elaborato. Sulla base di tre campionamenti eseguiti in passato (Menin et al., 2008) sono infatti stati individuati intervalli di valori per il rateo specifico di rimozione del carico ammonico (Tab. 11.1) in accordo con i risultati sperimentali osservati nei campioni prelevati dai liquami delle stamperie Seride e Pinto.

Nel caso della stamperia di Lipomo si riscontrano invece ratei con valori minori, probabilmente dovuti alla ridotta attività nitrificante del fango utilizzato. A causa della disomogeneità dei valori dei ratei specifici delle prove condotte sui reflui concentrati delle diverse stamperie si è deciso di valutare la compatibilità della biomassa AOB con i reflui tessili concentrati tramite il confronto dei valori percentuali di attività mantenuta e di inibizione (Fig. 11.17 e Fig. 11.18). Così facendo, si è constatato che a successive aggiunte di refluo corrisponde una diminuzione dei ratei di attività batterica rispetto al caso di esposizione a cloruro d'ammonio, tuttavia con un progressivo attenuarsi dei fenomeni di inibizione (Tab. 10.37, Tab. 10.47 e Tab. 10.57) che permette di escludere fenomeni di inibizione acuta.

Sulla base di queste considerazioni si conclude che gli effetti inibitori sugli AOB del refluo concentrato tessile sia tal quale sia pretrattato biologicamente risultano direttamente confrontabili con quelli generati dai reflui normalmente trattati dagli impianti di depurazione considerati. I valori percentuali di attività batterica AOB rilevati per i reflui di ciascuna stamperia e per i tipi di liquame analizzati (Fig. 11.17 e Fig. 11.18) indicano pertanto valori compatibili con l'implementazione della rimozione autotrofa del carico d'azoto provenienti da stamperie digitali. Si specifica che i valori così individuati rappresentano, al pari della determinazione dell'attività batterica anammox, una valutazione cautelativa dell'attività batterica AOB, anche in questo caso a motivo del tipo di prova che non consente l'acclimatazione della biomassa.

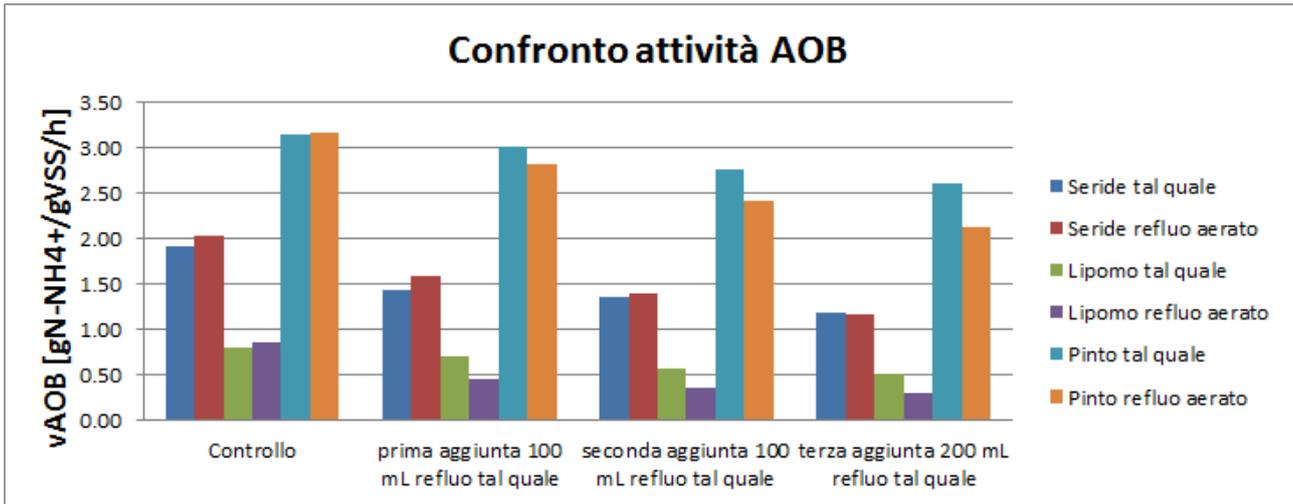


Fig. 11.16 - confronto dell'attività batterica AOB [gN-NH₄⁺ gVSS⁻¹ h⁻¹] per tipo di liquame e per stamperia di provenienza.

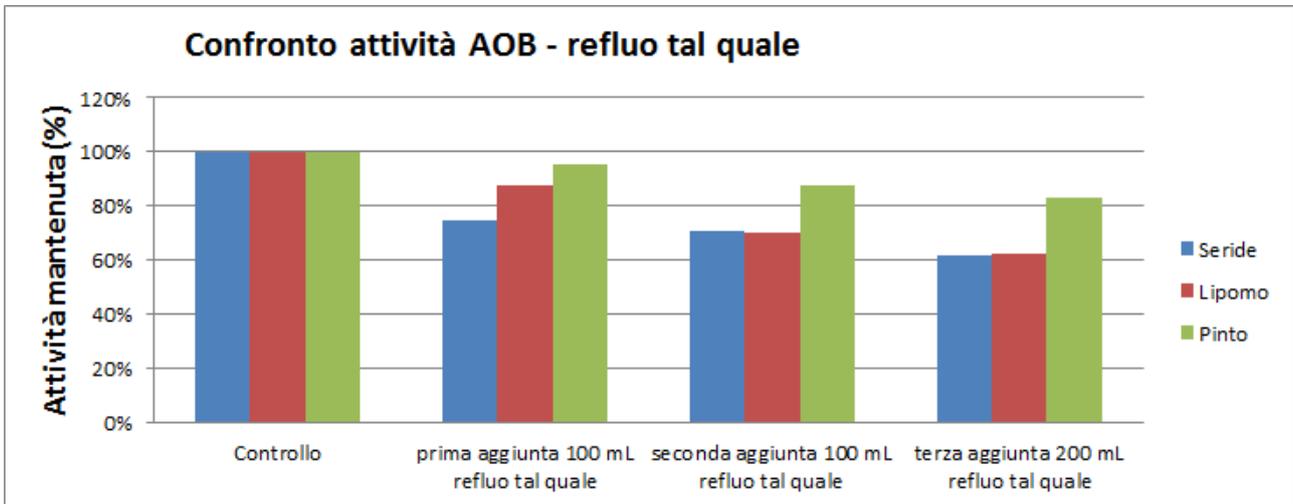


Fig. 11.17 - confronto dell'attività mantenuta percentuale dei batteri AOB per il refluo concentrato tal quale per stamperia di provenienza.

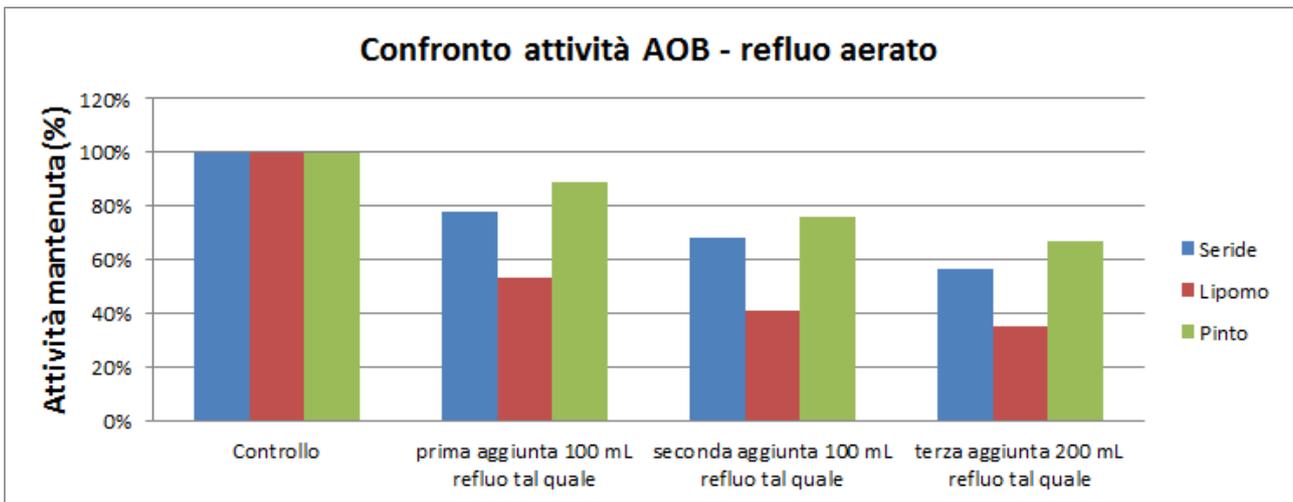


Fig. 11.18 - confronto dell'attività mantenuta percentuale dei batteri AOB per il refluo concentrato aerato per stamperia di provenienza.



12 Conclusioni

Il presente elaborato ha valutato la fattibilità del processo biologico di rimozione autotrofa dell'azoto mediante biomassa anammox dai reflui equalizzati provenienti da stamperie digitali. Tre diverse stamperie del distretto serico comasco hanno fornito campioni di refluo equalizzato (prelevato a valle della vasca di equalizzazione) e concentrato (prelevato in corrispondenza del primo lavaggio).

A conoscenza di chi scrive, non si sono reperite in letteratura pubblicazioni che documentino la trattabilità di reflui tessili da stamperie digitali con biomassa anammox, e si ritiene pertanto che il presente elaborato rappresenti il primo caso in assoluto.

Ciascun refluo è stato sottoposto a prove manometriche per stabilire l'attività specifica anammox secondo una procedura sperimentale affermata in letteratura (Lotti et al., 2012; Scaglione et al., 2009), individuando l'inibizione della biomassa in seguito ad esposizione al refluo tal quale, tal quale diluito, pretrattato biologicamente e pretrattato biologicamente diluito.

12.1 Prove su reflui tessili equalizzati da stamperia digitale

Le **prove di attività anammox** in batch a breve termine nelle bottiglie OxiTop condotte sui reflui equalizzati sono risultate coerenti tra loro (Fig. 11.4 e Fig. 11.5) indicando contenuti valori di inibizione di breve termine e l'assenza di fenomeni di progressiva perdita di attività biologica. I reflui equalizzati sottoposti a trattamento biologico evidenziano i minori livelli di inibizione, si evidenzia che anche nel caso di inibizione maggiore, corrispondente al refluo tal quale, si riportano valori di inibizione comunque compresi tra il 40% ed il 60%. I valori di inibizione determinati in questa sede sono da ritenersi a favore di sicurezza, in quanto si sono eseguite prove di durata inferiore al tempo di duplicazione tipico della biomassa anammox, che escludono lo sviluppo di fenomeni di acclimatazione dei ceppi batterici al refluo a cui sono stati esposti. Non si sono rilevati effetti di inibizione acuta, poiché non si è osservata progressiva perdita di attività batterica. Si ritiene, pertanto, che i valori di inibizione individuati in questa sede siano superiori a quelli che si osserverebbero in prove in continuo in cui la biomassa abbia la possibilità di acclimatarsi ed adattarsi al refluo.

Le concentrazioni rilevate di ioni e metalli (Tab. 10.3) indica che i reflui equalizzati contengono i nutrienti necessari per sostenere il metabolismo anammox, e non occorrono dosaggi integrativi. Tutti i reflui equalizzati esercitano sulla biomassa minori effetti di inibizione se diluiti con soluzione di controllo e in seguito a pretrattamento biologico. Nel caso dei reflui pretrattati biologicamente si rileva tuttavia anche un contestuale incremento nelle concentrazioni di metalli pesanti, che si ritiene possano essere causati dall'interazione tra reflui tessili e fanghi di depurazione. Pertanto, qualora si volesse realizzare un pretrattamento aerobico dei reflui tessili equalizzati, si ritengono necessari ulteriori studi per una maggior comprensione dei fenomeni di interazione fango/reflui.

Le **prove di attività svolte sulla biomassa AOB** risultano coerenti con precedenti campionamenti condotti presso le utenze che hanno fornito il fango utilizzato per il pretrattamento aerobico. In particolare si evidenziano ratei specifici ammoniacali comparabili nel caso di esposizione del fango sia al refluo tessile equalizzato sia al refluo tipicamente trattato dagli impianti consortili. Lo sviluppo di fenomeni inibitori comparabili tra il refluo tessile equalizzato ed il refluo medio conferito permette di concludere che anche la biomassa AOB risulta compatibile con il trattamento del refluo tessile equalizzato.

Dalle prove condotte sui reflui tessili equalizzati si deduce la fattibilità della rimozione autotrofa del carico di azoto dei reflui tessili equalizzati in virtù della compatibilità tra il refluo da trattare e dei ceppi batterici



coinvolti nel processo PN/anammox. Si evidenzia che l'ottimale interazione tra la biomassa AOB ed anammox necessita di una successiva fase di studio tramite test in continuo a scala di laboratorio.

La sperimentazione condotta conferma la sostanziale compatibilità del processo PN/anammox per il trattamento di reflui equalizzati da stamperia digitale, anche senza pretrattamento aerobico.

La possibilità di trattare direttamente il refluo equalizzato tal quale costituisce infatti una notevole semplificazione degli interventi da predisporre presso le stamperie digitali del distretto serico comasco, rendendo necessaria solo la realizzazione e la gestione di una vasca di equalizzazione seguita da un reattore monostadio PN/anammox.

Sebbene sia stata verificata attività di idrolisi di urea in condizioni anossiche a 35°C, si ritiene che, laddove non esistente, una vasca di equalizzazione contribuisca a facilitare il processo per due motivi principali.

Il primo è l'effetto di omogeneizzazione delle caratteristiche del refluo tessile, che risente dei frequenti cambiamenti di produzione tipici della stamperia digitale, e, quindi, tutelare il processo PN/anammox da eventuali picchi di sostanze potenzialmente inibenti.

Il secondo è quello di consentire l'idrolisi dell'urea ad azoto ammoniacale, che costituisce il substrato direttamente utilizzabile dal processo PN/anammox.

12.2 Prove su reflui tessili concentrati da stamperia digitale

Durante le **prove di attività anammox** in batch a breve termine nelle bottiglie OxiTop, sono stati osservati effetti diversi per i tre campioni di reflui prelevati da tre stamperie.

Nel caso dei reflui concentrati tal quale e tal quale diluito, si evidenzia inibizione totale per le stamperie Seride e Pinto, individuando invece valori inferiori di inibizione per la stamperia di Lipomo, nella fattispecie del 92% per il refluo tal quale e del 75% per il refluo tal quale diluito. La minore inibizione rilevata per la stamperia di Lipomo viene imputata ai minori fenomeni ureolitici rilevati (minori concentrazione di ione ammonio a fine a prova rispetto alle equivalenti prove sulle altre stamperie) con conseguenti minori effetti di auto-inibizione complessivi.

Nel caso dei reflui concentrati aerati ed aerati diluiti si rilevano valori di inibizione rispettivamente attorno al 85% ed al 66% sia per la stamperia di Lipomo sia per la Pinto. Nel caso della stamperia Seride si rilevano invece maggiori valori di inibizione, probabilmente dovuti ad una differente interazione tra il fango usato nel pretrattamento ed il refluo tessile. Si specifica, infatti, che il refluo tessile pretrattato della stamperia Seride ha valori di salinità particolarmente elevati (a causa del dosaggio di HCl per portare il pH del refluo tal quale a valori compatibili con il pretrattamento aerobico ad alto carico) che potrebbero aver determinato il rilascio di metalli pesanti da parte del fango industriale fornito da Larianadepur. Ciò sarebbe in accordo con la completa soppressione dell'attività batterica, sia anammox sia nitrificante, osservata nel refluo aerato mentre nel caso del refluo aerato diluito si rileva una successiva ripresa delle attività batterica in virtù della diluizione dei composti inibenti.

A differenza del caso dei reflui equalizzati, i diversi risultati ottenuti sui tre campioni esaminati di reflui concentrati non consentono di trarre conclusioni generalizzabili, anche e soprattutto per l'impossibilità di controllare in modo indipendente l'ureolisi e la conseguente auto-inibizione derivante da alte concentrazioni di azoto ammoniacale, e l'inibizione dovuta a caratteristiche intrinseche del refluo.

Le prove condotte sui reflui concentrati hanno manifestato infatti notevoli fenomeni ureolitici associati al refluo tessile concentrato. In particolare si è riscontrato che ad una maggiore attività ureolitica corrispondono elevati livelli di pH, conducibilità elettrica ed ammoniaca libera. Poiché ciascuno di questi effetti determina fenomeni di inibizione del metabolismo anammox, si evidenzia che l'impossibilità di



controllare i fenomeni ureolitici durante lo svolgimento delle prove OxiTop determina fenomeni di inibizione che si sommano a quelli derivanti dalle caratteristiche proprie del refluo tessile concentrato.

L'inibizione determinata tramite le prove eseguite in questa sede non può quindi essere attribuita esclusivamente alle caratteristiche del refluo tessile, ma è fortemente influenzata dall'attività ureolitica che si è osservata nei test batch (bottiglia OxiTop).

Anche in presenza di fenomeni di inibizione molto rilevanti, quali quelli rilevati, in particolare, sul refluo concentrato tal quale e tal quale diluito 1:2, vi sono due motivi per i quali non si può quindi concludere l'effettiva incompatibilità della biomassa anammox con il refluo tessile concentrato, che deve comunque essere preventivamente omogeneizzato prima del trattamento.

Il primo motivo è la mancanza di acclimatazione: le prove hanno avuto durata inferiore al tempo di duplicazione della biomassa, e non si sono quindi potuti sviluppare fenomeni di acclimatazione della biomassa al refluo cui sono esposte.

Il secondo motivo è che, nel processo in continuo, la biomassa, oltre ad essere via via più acclimatata, sarebbe in contatto con una concentrazione di ione ammonio biomassa assai inferiore. Infatti, in reattori completamente miscelati, la concentrazione nella fase liquida è pari a quella dell'effluente, e, quindi dell'80-85% inferiore a quella del refluo in ingresso.

Per determinare i fenomeni inibenti derivanti esclusivamente dalle caratteristiche del refluo, si ritiene necessaria l'implementazione di test in continuo, tenendo separati gli effetti dell'auto-inibizione da substrato, causata dall'idrolisi dell'urea.

Le **prove di attività svolte sulla biomassa AOB** risultano nel caso delle stamperie Seride e Pinto coerenti con precedenti campionamenti condotti presso le utenze che hanno fornito il fango utilizzato per il pretrattamento aerobico. In particolare si evidenziano ratei specifici ammoniaci comparabili nel caso di esposizione del fango sia al refluo tessile equalizzato sia al refluo tipicamente trattato dagli impianti consortili. Nel caso del fango usato per la stamperia di Lipomo si individuano risultati discordanti con minori valori dei ratei specifici indipendentemente dal fatto che il fango sia esposto al refluo tessile piuttosto che alla soluzione di controllo. Questa discrepanza viene quindi attribuita a caratteristiche di scarsa attività nitrificante del fango attivo utilizzato nei test, piuttosto che non a fenomeni imputabili al refluo tessile.

Si ritiene quindi che i risultati individuati nelle prove MARTINA per le stamperie Seride e Pinto siano rappresentativi per valutare le caratteristiche di compatibilità della biomassa AOB con il refluo tessile concentrato. Nello specifico, lo sviluppo di fenomeni inibitori comparabili tra il refluo tessile equalizzato ed il refluo medio conferito permette di concludere che anche la biomassa AOB risulta compatibile con il trattamento del refluo tessile equalizzato.

12.3 Considerazioni finali

In sintesi, **le prove condotte sui reflui tessili equalizzati** determinano un quadro omogeneo tra le varie stamperie analizzate, con possibilità di trattamento per tutte le categorie di liquame considerati. Si è osservata l'idrolisi dell'urea in condizioni anossiche a 35°C, che potrebbe essere realizzata in vasche di equalizzazione delle portate e di omogeneizzazione delle caratteristiche dei reflui. In via preliminare, sembrano possibile indicare come fattibile, salvo verifica sperimentale su impianto in continuo, il trattamento single-step PN/anammox del refluo tessile equalizzato tal quale. La verifica su processo continuo, anche a scala di laboratorio, è necessaria per verificare la effettiva attività biologica in condizioni



di processo più simili a quelle reali e anche a valutare gli effetti dei pretrattamenti sul refluo, per valutare caso per caso la scelta più opportuna, vantaggiosa ed economica.

Le **prove condotte sui reflui tessili concentrati** delineano invece un quadro più eterogeneo tra le varie stamperie analizzate. Non si sono, infatti, rilevati valori di inibizione per la biomassa anammox univoci per le categorie di liquame considerati. Si riscontra invece coerenza nei fenomeni ureolitici rilevando elevati valori di concentrazione di ammonio nelle prove OxiTop svolte sul refluo concentrato tal quale, tal quale diluito e sul refluo aerato. In corrispondenza di più intensa attività idrolitica, si sono osservati maggiori effetti inibenti derivanti dall'aumento dei livelli di pH, di conducibilità elettrica e di concentrazione di ammoniaca libera. L'impossibilità di controllare o inibire i fenomeni ureolitici all'interno delle bottiglie OxiTop fa sì che all'inibizione derivante dalle caratteristiche proprie del reflui si sommino fenomeni inibenti determinati dal procedere dell'idrolisi dell'urea. Le prove OxiTop svolte sul refluo tessile concentrato determinano quindi valori di inibizione sovrastimati e non rappresentativi della effettiva incompatibilità della biomassa anammox. In questo senso, si ritiene necessaria la realizzazione di futuri test in continuo per il contestuale controllo dei fenomeni ureolitici e la determinazione dell'inibizione derivante dalle caratteristiche del refluo tessile concentrato. L'eventuale conferma di valori di inibizione comparabili con quelli individuati per le stamperie di Lipomo e Pinto sul refluo aerato ed aerato diluito confermerebbe la fattibilità del processo PN/anammox anche sui reflui tessili concentrati, eventualmente sottoposti ad un preventivo pretrattamento biologico ad alto carico, o, comunque, a una preventiva fase ureolitica e di abbattimento di una aliquota di COD.

In fase realizzativa si ritiene molto opportuna l'introduzione di una vasca di equalizzazione delle portate e di omogeneizzazione delle caratteristiche del refluo concentrato, seguita, a valle, dal pretrattamento aerobico ad alto carico e dal processo single-step PN/anammox.

Per l'elevata temperatura tipica degli scarichi dei primi lavaggi delle stamperie digitali, occorre ricordare che il processo PN/anammox non è compatibile con temperature superiori a 38°C. Ciò rende necessaria l'introduzione di un circuito di raffreddamento per abbassare la temperatura dei reflui a 30-35°C per non compromettere le funzionalità della biomassa anammox ed, eventualmente, sfruttare il cascame di energia termica per utilizzi interni all'azienda (ad es.: riscaldamento/raffrescamento mediante pompa di calore).

13 Sviluppi futuri

Si sottolinea che le prove sperimentali in batch a breve termine sono ancora in corso al momento in cui si redige la presente tesi. In particolare, sono programmate le prove descritte nel paragrafo 9.5 su reflui sottoposti a filtrazione preliminare su membrana.

In base alle prove sperimentali in batch a breve termine sin qui svolte si sono comunque tratte alcune indicazioni utili circa la trattabilità dei reflui da stampa tessile digitale.

Prima di poter dedurre criteri di progetto e di conduzione di un processo PN/anammox che operi a scala industriale la rimozione del carico azotato presente negli scarichi di processi di stampa tessile digitale, è necessario eseguire test in continuo a scala di laboratorio che consentano di acquisire una maggiore comprensione dei fenomeni coinvolti, specie per valutare le condizioni operative che consentano l'interazione ottimale tra i ceppi batterici coinvolti, soprattutto nel caso si volessero trattare i reflui concentrati scaricati dalle prime fasi di lavaggio.

Tale ulteriore fase di studio sperimentale su un reattore in continuo a scala di laboratorio dovrà essere finalizzata a:



- 1) Valutare la fattibilità della rimozione autotrofa del carico d'azoto anche nel caso dei reflui tessili concentrati per contenere le portate da trattare e quindi le volumetrie dei reattori. Sono infatti necessari test in continuo in cui si prevencono effetti di inibizione da alti valori di pH, salinità e concentrazione di ammoniaca libera indotti dall'idrolisi dell'urea. I valori di inibizione individuati in questa sede per il refluo concentrato sono infatti sovrastimati e non esemplificativi della reale incompatibilità della biomassa anammox con il refluo tessile concentrato.
 Qualora si rilevassero elevati fenomeni di inibizione sui reflui tessili del primo lavaggio si potrebbe valutare la trattabilità di un refluo tessile ottenuto dalla segregazione degli scarichi dei primi tre lavaggi. Il refluo così trattato conterrebbe la quasi totalità del carico di azoto complessivamente scaricato dalla stamperia ma beneficerebbe della diluizione con le acque dei lavaggi successivi al primo per una, ragionevole, migliore trattabilità tramite processo PN/anammox.
- 2) Individuare le condizioni operative che consentono il bilanciamento dell'attività AOB e anammox, determinando una configurazione in cui il rateo di idrolisi dell'urea e di ossidazione dell'ammonio sono tali rispettare i rendimenti di processo richiesti senza determinare il contemporaneo accumulo nei granuli di nitrito, potenzialmente inibente per i batteri anammox. Si tratta di determinare le condizioni operative per cui, a regime, il rateo dei batteri AOB maggiore o uguale al rateo ureolitico e per cui il rateo anammox risulta maggiore o uguale a quello dei batteri AOB. Questa configurazione garantirebbe la massima idrolisi di urea ad ammonio, successivamente trasformato ad azoto molecolare dall'azione congiunta dei batteri AOB ed anammox, senza accumulo di nitrito potenzialmente inibente all'interno dei granuli.
- 3) Individuare il bilanciamento dei carichi di azoto e di COD alimentati alla fase PN/anammox compatibili con il dilavamento della biomassa eterotrofa per evitarne il prevalere sulla popolazione autotrofa. In caso contrario le maggiori cinetiche tipiche dei batteri eterotrofi potrebbero determinare il wash-out dei batteri anammox nel lungo termine.
- 4) Confrontare le prestazioni del pretrattamento biologico con un pretrattamento di filtrazione su membrana per la rimozione del COD per via fisica. Nel caso di preferibilità del processo biologico sarebbe necessaria l'ottimizzazione di quest'ultimo, di cui si riportano sinteticamente i criteri di dimensionamento secondo la procedura esposta da Metclaf & Eddy (2014) in appendice (Fig. 16.2).

14 Bibliografia

- Abeling U., Seyfried C.F., (1992) Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater - nitrogen removal via nitrite. *Wat. Sci. Tech.* 26(5-6), 1007-1015.
- Ahmed N., Youssef Y., El-Shishtawy R. and Mousa A. (2006) Urea/alkali-free printing of cotton with reactive dyes. *Society of Dyers and Colourists, Color. Technol.*, 122, 324–328
- Andreoli S. (2002) Evaluation of the effect of the IPPC application on the sustainable waste management in textile industries. TOWEFO (Toward Effluent Zero) Process identification and data collection sheet (WP02.02.3-WP02.03.3), Sampling and data collection period: July-September.
- Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., Srinath, E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48 (5), 835–852.
- Arrojo B., Figueroa M, Mosquera-Corral A, Campos JL, Méndez R. (2008) Influence of gas flow-induced shear stress on the operation of the Anammox process in a SBR. *Chemosphere*, 72 (11):1687-93.



- Artiga P., Gonzalez F., Mosquera-Corral A., Campos J. L., Garrido J. M., Ficara E., Mendez R. Multiple analysis reprogrammable titration analyser for the kinetic characterization of nitrifying and autotrophic denitrifying biomass, *Biochemical Engineering Journal* 26 (2005) 176–183
- Bisschops I. and Spanjers H., (2003) Literature review on textile wastewater characterisation, *Environmental Technology*, 24:11, 1399-1411, DOI: 10.1080/09593330309385684
- Blackburne R, Yuan Z. and Keller J. (2008) Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Res.* 42(8-9):2166-76.
- Bonmati, A., Flotats, X. (2003). Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Manage.* 23, 261–272.
- Eser B., Özgüney A. T., Özerdem A. (2012), Investigation of the usage of different thickening agents in ink-jet printing with reactive dyes, *Industria Textila ISSN 1222–5347 (85–90) 2/2012*
- Burton S., Prosser J. (2001), Autotrophic ammonia oxidation at low pH through urea hydrolysis, *Applied and environmental microbiology*, July, p. 2952–2957.
- Canziani R., Emondi V., Garavaglia M., Malpei M., Pasinetti E., Buttiglieri G. (2006) Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate. *J. of Membrane Science*, vol. 286, 1-2, pp. 202–212
- Cath T., Gormly S., Beaudry E., Flynn M., Adams D., Chidress A. (2005), Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space, Part I. Direct osmotic concentration as pretreatment for reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, 257, 85–98.
- Cath T., Adams D., Chidress A. (2005), Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space, Part II. Combined direct osmosis, osmotic distillation, and membrane distillation for treatment of metabolic wastewater. *Journal of Membrane Science*, 257, 111–119.
- Changhai Ru, Jun Luo, Shaorong Xie and Yu Sun (2014), A review of non-contact micro- and nano-printing technologies, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 24, 053001 (11pp).
- Choi P. S. R., Yuen C. W. M., Ku S. K. A, and Kan C. W. (2005) Digital Ink-jet Printing for Chitosan-treated Cotton Fabric, *Fibers and Polymers*, Vol.6, No.3, 229-234.
- Dapena-Mora A., Fernandez I., Campos J.L., Mosquera-Corral A., Mendez R., Jetten M.S.M. (2007). Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme Microbiol. Technol.*, 40, 859-865
- Egli K., Fanger U., Alvarez P.J., Siegrist H., van der Meer J.R., Zehnder A.J. (2001). Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate. *Arch. Microbiol.* 175, 198–207.
- EPA 832-F-00-019 (2000) Wastewater Technology Fact Sheet - Ammonia Stripping. US Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington DC.
- Fang H.P. and Chian E.S.K. (1976) Reverse osmosis separation of polar organic compounds in aqueous solution, *Environmental Science & Technology*, 10, 4, 364-369.
- Fang K., Wang S., Wang C., Tian A. (2007) Inkjet Printing Effects of Pigment Inks on Silk Fabrics Surface-Modified with O₂ Plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 5, 2949–2955.
- Fernandez I., Vázquez-Padín J.R., Mosquera-Corral A., Campos J.L., Méndez R. (2008), Biofilm and granular systems to improve Anammox biomass retention, *Biochem. Eng. J.* 42 (3) 308–313.
- Fernandez I., Dosta J., Fajardo C., Campos J.L., Mosquera-Corral A., Méndez R. (2012), Short- and long-term effects of ammonium and nitrite on the Anammox process, *J. Environ. Manage.* 95 170–174.



- Fux C., Marchesi V., Brunner I., Siegrist H. (2004). Anaerobic ammonium oxidation of ammonium-rich waste streams in fixed-bed reactors. *Water Science and Technology* 49, 11/12, 77-82.
- Gupta S. (2001) Inkjet printing — A revolutionary ecofriendly technique for textile printing, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, March-June, vol. 26, pp. 156-161.
- Güven D., Dapena A., Kartal B., Schmid M.C., Maas B., van de Pas-Schoonen K., Sozen S., Mendez R., Op den Camp H.J.M., Jetten M.S.M., Strous M., Schmidt I. (2005) Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.* 71 (2) 1066–1071.
- Haidara H., Ayda B., Viallier P. (2004) Morphology-dependent properties and swelling-induced transition in 'sodium-alginate/urea' thin films, *Polymer*, 45, 8333–8338.
- Hellings C, Schellen A.A.J.C, Mulder, J.W, Van Loosdrecht, M.C., Heijnen J. J (1998) The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonia-rich wastewater. *Wat. Sci. Tech.*, 37 (9): 135-142.
- Jaroszynski L.W., Cicek N., Sparling R., Oleszkiewicz J.A. (2011) Importance of the operating pH in maintaining the stability of anoxic ammonium oxidation (Anammox) activity in moving bed biofilm reactors, *Bioresour. Technol.* 102 (14) 7051–7056.
- Jetten M.S.M., Strous M., van de Pas-Schoonen K.T., Schalk J., van Dongen U.G.J.M., Van De Graaf A.A., Logemann S., Muyzer G., van Loosdrecht M.C.M., Kuenen J.G. (1999) The anaerobic oxidation of ammonium, *FEMS Microbiology Reviews* 22, 421–437.
- Jetten MSM, Wagner M, Fuerst J, van Loosdrecht MCM, Kuenen JG, Strous M. (2001) Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (anammox) process. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 12:283–8.
- Jin Ren-Cun, Yang Guang-Feng, Yu Jin-Jin, Zheng Ping (2012) The inhibition of the Anammox process: A review, *Chemical Engineering Journal*, 197, 67–79.
- Joss A., Salzgeber D., Eugster J., König R., Rottermann K., Burger S., Fabijan P., Leumann S., Mohn J. and Siegrist H. (2009) Full-scale Nitrogen Removal from Digester Liquid with Partial Nitrification and Anammox in One SBR. *Environ. Sci. Technol.* 43: 5301-5306.
- Jubany I. G., Lafuente J., Baeza J.A., Carrera J. (2009) Total and stable washout of nitrite oxidizing bacteria from a nitrifying continuous activated sludge system using automatic control based on oxygen uptake rate measurements. *Water Research*, 43, 2761–2772.
- Kaimouz A., Wardman R., Christie R. (2010) The inkjet printing process for Lyocell and cotton fibres. Part 1: The significance of pre-treatment chemicals and their relationship with colour strength, absorbed dye flow pre and ink penetration, *Dyes and Pigments* 84, 79–87.
- Kang J. (2014) Community Analysis And Mixotrophic Study Of One-Stage Anammox System, Master thesis at University Of British Columbia, available at:
https://circle.ubc.ca/bitstream/handle/2429/48388/ubc_2014_september_kang_john.pdf?sequence=1
- Kartal B., Koleva M., Arsov R., van der Star W.R.L., Jetten M.S.M., Strous M. (2006) Adaptation of a freshwater Anammox population to high salinity wastewater, *J. Biotechnol.* 126 (4) 546–553.
- Kartal B., Rattray J., van Niftrik L.A., van de Vossenberg J., Schmid M.C., Webb R.I., Schouten S., Fuerst J.A., Damsté J.S., Jetten M.S., Strous M. (2007) Candidatus "Anammoxoglobus propionicus" a new propionate oxidizing species of anaerobic ammonium oxidizing bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.* 30, 39-49.
- Koops H., Pommerening-Röser A. (2001) Distribution and ecophysiology of the nitrifying bacteria emphasizing cultured species. *FEMS Microbiol. Ecol.* 37, 1–9.
- Král P., Canziani R., Ficara E. (2014) Modelling NOB activity under different dissolved oxygen, ammonia and nitrite concentrations. Proceedings of the 2nd IWA Specialized International Conference "ecoSTP2014 -



EcoTechnologies for Wastewater Treatment, Technical, Environmental & Economic Challenges, Verona, Italy, 23-27 June, pp. 594-597, website:

http://www.univr.it/documenti/AllegatiOA/allegatooa_44049.pdf

- Isaka K., Sumino T., Tsuneda S. (2007) High nitrogen removal performance at moderately low temperature utilizing anaerobic ammonium oxidation reactions, *J. Biosci. Bioeng.* 103 (5) 486–490.
- Isaka K., Suwa Y., Kimura Y., Yamagishi T., Sumino T., Tsuneda S. (2008), Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) irreversibly inhibited by methanol, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 81 (2) 379–385.
- Lackner S., Terada A., Smets B.F. (2008) Heterotrophic activity compromises autotrophic nitrogen removal in membrane-aerated biofilms: results of a modelling study, *Water Research*, 42, 1102–1112.
- Lan R., Tao A., Irvine J. (2010), A direct urea fuel cell – power from fertiliser and waste, *Energy Environ. Sci.*, 3, 438–441.
- Larianadepur S.p.A. (2015) Valutazione delle caratteristiche del refluo aziendale e dei contributi al carico di azoto, rapporto riservato non pubblicato.
- Li A., Sun G., Xu M. (2008) Recent patents on anammox process. *Recent Patents on Engineering*, 2(3), 189–194.
- Lee S., Lueptow R.M. (2001), Reverse osmosis filtration for space mission wastewater: membrane properties and operating conditions, *Journal of Membrane Science* 182, 77–90.
- Liu J., Chen X., Shao Z., Zhou P. (2003) Preparation and characterization of Chitosan/Cu(II) affinity membrane for urea adsorption, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 1108–1112
- Lotti T. (2011) Study of the anammox process: physiological aspects for full-scale implementation. PhD Thesis. Università della Basilicata (I), pp. 1-122.
- Lotti T., Scaglione D., Canziani R., Ficara E., Malpei F. (2014) Rimozione completamente autotrofa dell'azoto: passato, presente e futuro, *Ingegneria dell'Ambiente*, vol. 1, n. 1, pp. 3-26, Ledizioni Editrice, Milano
- Menin G., Redaelli C., Ficara E., Fiocchi N. e Canziani R. (2008) Monitoraggio delle cinetiche di nitrificazione in cinque grandi impianti in Provincia di Como mediante tecnica a titolazione pH/DO-stat. *IA Ingegneria Ambientale* vol. 38, n. 6, pp. 290-296 (1,21 – 2,37: dic-marzo 2007; 1,54 – 2,27 apr. –luglio 2007; 1,33 – 1,91: settembre 2007 – febr. 2008)
- Mobley H., Hausinger R. (1989) Microbial ureases: significance, regulation, and molecular characterization. *Microbiol. Rev.*; 53(1):85–108.
- Mobley H. L., Island M., Hausinger, R. (1995) Molecular biology of microbial urease, *Microbiol. Rev.*, Vol. 59, pp. 451-480.
- Muda K., Aris A., Salim M.R., Zaharah I., Yahya A., van Loosdrecht M.C.M., Ahmad A., Nawahwi M.Z. (2010), Development of granular sludge for textile wastewater treatment, *Water Research*, 44, 4341-4350.
- Mulder A. (2003) The quest for sustainable nitrogen removal technologies, *Water Science & Technology* 48 (1) 67–75.
- Nielsen M., Bollmann A., Sliemers O., Jetten M., Schmid M., Strous M., Schmidt I., Larsen L.H., Nielsen L.P., Revsbech N.P. (2005) Kinetics, diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor, *FEMS Microbiology Ecology* 51 (2) 247–256.
- Peng Y., Zhu G. (2006) Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 73, 15–26.
- Picioreanu C., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1997) Modelling of the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Water Sci. Technol.* , 36:147–156.



- Pollice A., Tandoi V., Lestingi C. (2002) Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate, *Wat. Res.* 36(10): 2541-2546.
- Progetto UE TIEPRINT (LIFE 99 ENV/IT/000122) - Un modello per la valutazione economica della tecnologia ink-jet applicata alla produzione tessile, Paolo Maccarrone, unpublished data disponibili presso stamperia di Lipomo.
- Rahimpour M.R., Mottaghi H.R., Barmaki M.M. (2010), Enhancement of urea, ammonia and carbon dioxide removal from industrial wastewater using a cascade of hydrolyser–desorber loops, *Chemical Engineering Journal* 160 594–606.
- Ramesh Babu B., Parande A.K., Raghu S. and Prem Kumar T. (2007)., Cotton textile processing: Waste generation and effluent treatment, *The Journal of Cotton Science* 11:141–153
- Rittstieg K., Robra K., Somitsch W. (2001), Aerobic treatment of a concentrated urea wastewater with simultaneous stripping of ammonia, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56:820–825
- Sarayu K., Sandhya S. (2012), Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater – A Review, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 167:645 – 661
- Savvidis G., Karanikas E., Nikolaidis N., Eleftheriadis I. and Tsatsaroni E. (2013), Ink-jet printing of cotton with natural dyes, *Society of Dyers and Colourists, Color. Technol.*, 130, 200–204.
- Scaglione D, Caffaz S, Bettazzi E, Lubello C. (2009) Experimental determination of Anammox decay coefficient. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*; 84(8): 1250–4.
- Scaglione D. (2012) Advanced biological processes for nitrogen removal from agricultural digestate. PhD Thesis. Politecnico di Milano (I), pp. 1-151.
https://www.politesi.polimi.it/bitstream/10589/56844/1/2012_03_PhD_Scaglione.pdf
- Scaglione D., Ficara E., Corbellini V., Tornotti G., Teli A., Canziani R., Malpei F. (2015) Autotrophic nitrogen removal by a two-step SBR process applied to mixed agro-digestate, *Bioresource Technology*, 176, pp. 98-105.
- Schalk J., Oustad H., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (1998) The anaerobic oxidation of hydrazine: a novel reaction in microbial nitrogen metabolism. *FEM Microbiol Lett.*; 158:61–7.
- Sinha B., Annachatre A.P. (2007) Partial nitrification–operational parameters and microorganisms involved. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* 6, 285–313.
- Sliekers O., Derwort N., Gomez J.L.C., Strous M., Kuenen J.G., and Jetten M.S.M. (2002). Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. *Water Res.*, 36:2475–2482.
- Sliekers A., Haaijer S., Schmid M., Harhangi H., Verwegen K., Kuenen J., and Jetten M.S.M. (2004) Nitrification and Anammox with Urea as the Energy Source, *System. Appl. Microbiol.* 27, 271–278.
- Strous M., Van Gerven E., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (1997) Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge, *Applied & Environmental Microbiology*, 63, 2446–2448.
- Strous M., Heijnen J.J., Kuenen J.G. and Jetten M.S.M. (1998) The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganism. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 50, 589-596.
- Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M. (1999) Key physiological parameters of anaerobic ammonium oxidation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 65, 3248-3250.
- Strous M., Fuerst J.A., Kramer E.H.M., Logemann S., Muyzer G., van de Pas-Schoonen K.T., Webb R., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (1999), Missing lithotroph identified as new planctomycete, *Nature*, 400, 446–449.



- Tchobananoglous G., F.L. Burton (2003) Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. Metcalf & Eddy, Inc., McGraw-Hill, 4th Edition, McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering, New York, USA.
- Toh S.K., Ashbolt N.J. (2002) Adaptation of anaerobic ammonium-oxidising consortium to synthetic coke-ovens wastewater, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59 (2–3) 344–352.
- Turk O., Mavinic D.S. (1986) Preliminary assessment of a shortcut in nitrogen removal from wastewater. *Can. J. Civil Eng.*, 13:600–605.
- Turk O., Mavinic D.S. (1989) Maintaining nitrite buildup in a system acclimated to free ammonia. *Water Research* 23 1383–1388.
- Upadhyay L. (2012) Urease inhibitors: A review. *Indian Journal of biotechnology*. Vol. 11, October, pp 381-388.
- Van de Graaf A.A., de Bruijn P., Robertson L.A., Jetten M.S.M. and Kuenen J.G. (1996) Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *J. Microbiol.* 142, 2187–2196.
- Van der Star W. R. L., Abma W. R., Blommers D., Mulder J.-W., Tokutomi T., Strous M., Picioreanu C. & van Loosdrecht M. C. M. (2007) Start-up of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. *Water Res.* 41(18), 4149–4163.
- Van Dongen L.G.J.M., Jetten M.S.M. and van Loosdrecht M.C.M. (2001) The Combined Sharon/Anammox Process: A Sustainable Method for N-removal from Sludge Water. IWA Publishing, London.
- Van Dongen U., Jetten M.S., Van Loosdrecht, M.C. (2001) The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 44:153-160.
- Van Hulle S.W.H., Vandeweyer H.J.P., Meesschaert B.D., Vanrolleghem P.A., Dejans P., Dumoulin A. (2010) Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams. *Chem. Eng J.* 8/1;162(1):1-20.
- Van Kempen R., Mulder J.W., van Loosdrecht M.C.M. (2001) Overview: full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Science & Technology* 44, 145–152.
- Wiesmann U. (1994), Biological nitrogen removal from wastewater. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 51 113–154.
- Winkler, M.K.H., Kleerebezem, R., van Loosdrecht, M.C.M. (2012). Integration of anammox into the aerobic granular sludge process for main stream wastewater treatment at ambient temperatures. *Water Res.* 46, 136–144.
- Wett B. (2006). Solved upscaling problems for implementing deammonification of rejection water. *Water Sci. Technol.*, 53, 121-128.
- Yang L., Alleman J.E. (1992) Investigation of batchwise nitrite build-up by an enriched nitrification culture, *Water Science & Technology*, 26 (5–6), 997–1005.

15 Sitografia

- AA.VV. (2012) Osservatorio Distretto Tessile di Como, Camera di Commercio di Como, 28 novembre <http://images.co.camcom.gov.it/f/StudiEconomici/ST/STUDIOCentroStudiSMI281112.pdf>
- AA.VV. (2014a) Osservatorio Distretto Tessile di Como, Area Centro Studi SMI, 19 giugno http://images.co.camcom.gov.it/f/pubblicazioni/OS/OSSERVATORIO_tessile_0614.pdf
- AA.VV. (2014b) Osservatorio Nazionale Distretti Italiani, aggiornamento II trimestre 2014



<http://www.osservatoriodistretti.org/node/187/dati-qualitativi>

NILO (2010) <http://www.lavoro.regione.lombardia.it/shared/ccurl/684/12/QdR%20n.117%20NILO.pdf>

Politecnico di Milano (2001) Trattamento ed elaborazione dati per lo sviluppo di un'analisi dell'impatto economico-ambientale della stampa digitale del tessuto all'interno di una filiera tessile, con particolare riferimento alle caratteristiche economico-produttive delle aziende tessili appartenenti al distretto industriale comasco. Relazione intermedia. Politecnico di Milano.

http://www.comune.como.it/export/sites/como/citta/conoscere-como/economia-lavoro/allegati/Laboratorio_per_lxAnalisi_della_Mobilitx_e_dei_Sistemi_Innovativi_di_Trasporto.PDF

STOWA (2012) Explorative research on innovative nitrogen recovery. Report 51, ISBN 978.90.5773.585.1

http://www.stowa.nl/Upload/publicaties/STOWA%202012%2051_LR.pdf

TOWEFO (2004) Home page: http://spring.bologna.enea.it/towefo/ip_default.asp

USEPA (2013) Emerging Technologies for Wastewater Treatment and in-plant wet-weather management; full report, downloaded on 2014, Nov. 30th:

<http://water.epa.gov/scitech/wastetech/upload/Emerging-Technologies-Report-2.pdf>



16 Appendice

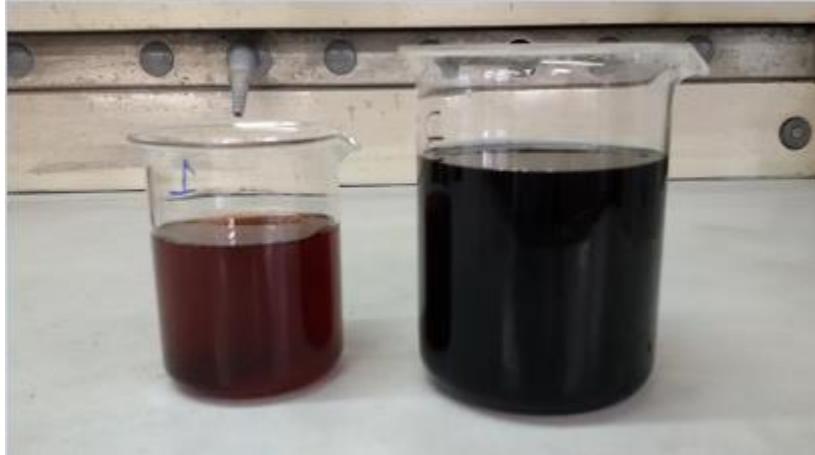


Fig. 16.1 – fotografia del cambiamento di colore del refluo concentrato tal quale della stamperia Seride prima (sinistra) e dopo (destra) la prova OxiTop.

