

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BRESCIA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, ARCHITETTURA, TERRITORIO,
AMBIENTE E MATEMATICA**

Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



**SISTEMI MBR (MEMBRANE BIOREACTOR):
RIMOZIONE DELLA TOSSICITÀ E DEI
MICROINQUINANTI DALLE ACQUE REFLUE**

Laureando:

Marianna Corsini

Matricola 78458

Relatore:

Dott.ssa Roberta Pedrazzani

Anno Accademico 2013-2014

Indice

Introduzione	1
1. Membrane biologiche	2
1.1 Generalità	2
1.2 Tipologie di membrane	4
1.2.1 Classificazione in base al materiale	5
1.2.2 Classificazione in base alla struttura	6
1.2.3 Classificazione in base alla natura chimica	6
1.2.4 Diversi tipi di forza motrice	7
1.3 Geometria dei moduli delle membrane di filtrazione	8
1.4 Schemi di processo	13
1.5 Tipologie di processi a membrane	14
1.6 Processi a membrana in pressione	16
1.7 Principi di funzionamento dei sistemi MBR	17
1.8 Il <i>fouling</i>	19
2. Tossicità	21
2.1 Definizione	21
2.2 La valutazione del rischio ecologico	22
2.3 Variabili che influenzano la tossicità	23
2.3.1 Caratteristiche della sostanza	23
2.3.2 Caratteristiche dell'organismo esposto	24
2.3.3 Caratteristiche dell'esposizione	25
2.3.4 Processo di sinergia	26
2.4 Valutazione della tossicità	27
2.4.1 Test di tossicità acuta	30
2.4.2 Test di tossicità cronica	31
2.5 Metodi ecotossicologici	33
2.5.1 Test di tossicità acuta	34
2.5.2 Test di tossicità cronica	39
3. Abbattimento della tossicità e rimozione di inquinanti in tracce	43

3.1	Generalità-----	43
3.2	Analisi dei dati-----	44
3.3	LCA – <i>Life Cycle Assessment</i> -----	48
3.4	Analisi dei dati - LCA -----	49
4.	Conclusioni-----	52
	Bibliografia-----	54
	Indice delle figure -----	57
	Indice delle tabelle -----	58

Introduzione

In questo lavoro di tesi si vuole valutare come l'utilizzo di sistemi MBR (Membrane BioReactor) sia in grado di abbattere la tossicità e rimuovere gli inquinanti durante il processo di depurazione delle acque reflue.

Nel primo capitolo verranno trattate le membrane biologiche, descrivendo le diverse tipologie in base al materiale, alla struttura, alla natura chimica e alla geometria. Si farà riferimento anche alle tipologie di processi che le vedono coinvolte. Dopo aver spiegato brevemente i principi che ne regolano il funzionamento, si analizzeranno i vantaggi e gli svantaggi legati alla loro applicazione.

Nel secondo capitolo si darà una definizione di tossicità e rischio ecologico. Si farà cenno alle variabili che influenzano la tossicità e alla sua valutazione. L'attenzione sarà posta sui metodi ecotossicologici, illustrando i principi su cui si basano i principali test per la valutazione della tossicità acuta e cronica.

Infine, nel terzo capitolo verranno raccolti i dati reperibili in letteratura al fine di stabilire quali siano gli effettivi vantaggi apportati dalla tecnologia a membrane rispetto ai trattamenti tradizionali a fanghi attivi e quali siano invece i punti di debolezza che ne scoraggiano l'utilizzo.

1. Membrane biologiche

1.1 Generalità

I sistemi tradizionali a fanghi attivi sono basati su processi biologici messi in atto da una popolazione batterica che utilizza, per i propri metabolismi, sostanze nutritive del refluo. I batteri vivono agglomerati in fiocchi gelatinosi, chiamati *fanghi attivi*, che nei reattori biologici vengono miscelati al refluo da trattare.

Lo schema generale che descrive le diverse fasi del trattamento di depurazione, come si vede in *Figura 1.1*, prevede pretrattamenti (grigliatura, dissabbiatura, disoleatura), sedimentazione primaria, ossidazione biologica, sedimentazione secondaria e disinfezione.

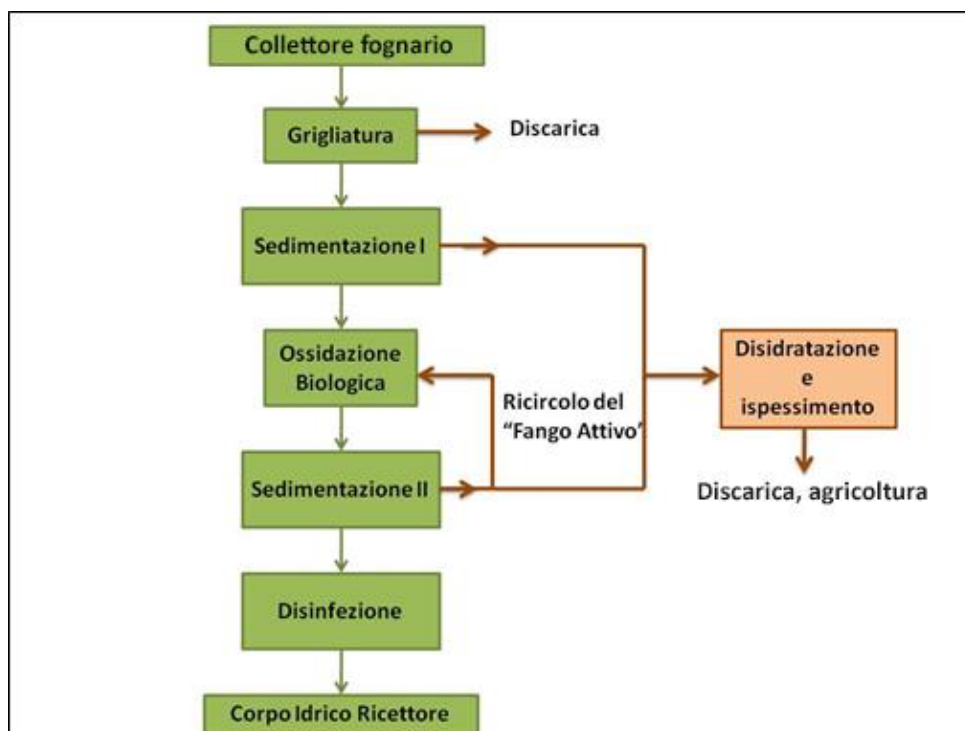


Figura 1.1 Schema a blocchi del trattamento di depurazione tradizionale a fanghi attivi

Le normative sempre più restrittive riguardo alla qualità dell'effluente e la necessità di un risparmio in termini di ingombro planimetrico e volumetrico suggeriscono l'utilizzo di trattamenti più avanzati. L'accoppiamento del processo convenzionale a fanghi attivi con quello a filtrazione su membrane sembra rispondere bene a queste esigenze. Questo tipo di trattamento viene chiamato MBR (*Membrane Biological Reactor*). L'inserimento delle membrane porta alla eliminazione del sedimentatore secondario e del comparto di disinfezione (Figura 1.2).

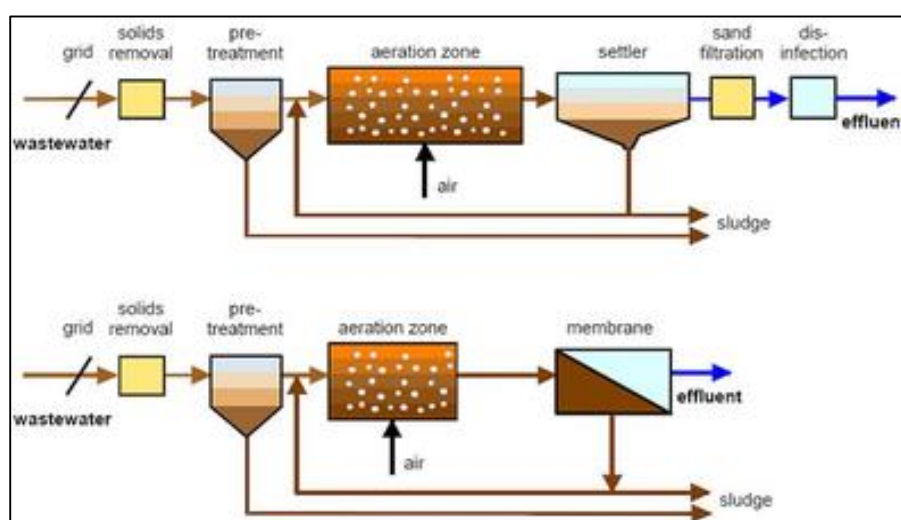


Figura 1.2 Confronto tra processo tradizionale e MBR

[www.acqua-depurazione.it]

Il sistema di trattamento MBR, come già detto, prevede l'azione combinata dei fanghi attivi e delle membrane. Con la presenza di queste ultime si ha una barriera in grado di opporre una resistenza selettiva che consente la separazione dal flusso liquido sia di particelle sospese sia di sostanze in esso disciolte. La membrana presenta sulla propria superficie dei pori aventi una dimensione tale per cui a particelle più piccole è concesso il passaggio, mentre quelle più grandi vengono trattenute. Il flusso in ingresso prende il nome di *alimento*, la parte trattenuta viene chiamata *retentato* e quella che attraversa la membrana *permeato*.

1.2 Tipologie di membrane

Le membrane utilizzate per i processi di depurazione si classificano secondo parametri strutturali e chimici e in base al tipo di forza motrice che permette all'alimento di attraversare la superficie filtrante.

Innanzitutto va considerato il fatto che la possibilità di realizzare processi di separazione è strettamente connessa alle caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche delle membrane disponibili. La membrana, affinché il processo di separazione sia tecnologicamente fattibile, deve avere:

- una buona resistenza meccanica;
- una elevata permeabilità;
- un adeguato grado di selettività nei confronti delle specie da separare;
- la capacità di mantenere queste proprietà nel tempo senza deteriorarsi nel normale esercizio o nei cicli di lavaggio.

La resistenza complessiva di una membrana è direttamente proporzionale al suo spessore. La permeabilità, ovviamente, cresce all'aumentare della densità dei pori e quindi un materiale dotato di una notevole porosità è preferibile. Infine, la selettività è compromessa da un'ampia distribuzione dell'apertura dei pori. Queste proprietà sono fra loro in contrasto poiché un alto grado di selettività è ottenibile solamente usando membrane dotate di pori molto piccoli che ridurrebbero però la permeabilità.

Alla luce di ciò, la migliore struttura per una membrana potrebbe consistere in un sottile strato di materiale con un limitato *range* della dimensione dei pori ed un'ampia superficie porosa.

1.2.1 Classificazione in base al materiale

I materiali di cui sono costituite le membrane possono essere naturali o sintetici, organici, inorganici e compositi.

Le **membrane organiche o polimeriche** (naturali o sintetiche) sono resistenti a moderate variazioni di pH ma sono sensibili alla presenza di cloro. La loro idrofobicità causa l'adsorbimento di contaminanti idrofobici (per esempio grassi, proteine, ma anche batteri) presenti nell'acqua che riducono il grado di permeabilità.

In *Tabella 1.1* sono riportati i principali tipi di materiali polimerici che formano le membrane organiche.

Polimero	Acronimo
Acetato di cellulosa	CA
Polietilene	PE
Polipropilene	PP
Poliammidi aromatiche	PA
Polisolfonati	PS
Nylon	
Poliacrilonitrile	PAN
Polivinilalcol	PVA
Polivinildifluoruro	PVDF
Politetrafluoroetilene	PTFE

Tabella 1.1 Polimeri per la realizzazione di membrane

Le membrane **inorganiche o ceramiche** (naturali o sintetiche) sono principalmente metalliche o ceramiche. Lo strato selettivo può essere composto da ossidi di metalli come alluminio, silicio o titanio che presentano una maggiore resistenza chimica, meccanica e termica e una maggiore durata operativa rispetto a quelle organiche ma sono più fragili e costose (per questa ragione il lo-

ro utilizzo è limitato al trattamento di acque reflue industriali). Il supporto invece è generalmente realizzato in acciaio inox o carburo di silicio.

1.2.2 Classificazione in base alla struttura

In base alla struttura le membrane si dividono in isotrope, anisotrope, porose e dense.

Le membrane **isotrope o simmetriche** sono formate da uno strato di materiale omogeneo i cui pori hanno forma cilindrica, sono distribuiti casualmente e posizionati ortogonalmente alla superficie della membrana. Il loro maggior limite è la facilità con cui si ostruiscono e pertanto sono poco utilizzate.

Le membrane **anisotrope o asimmetriche** sono caratterizzate da due strati distinti sovrapposti, tipicamente dello stesso materiale, con caratteristiche differenti: lo strato superiore è più denso e sottile ($0.1 \div 0.5 \mu\text{m}$), mentre l'altro funge da supporto e ha uno spessore maggiore ($150 \div 200 \mu\text{m}$). I pori hanno forma conica con la sezione minore rivolta verso l'alimento.

Le membrane **porose** agiscono come un setaccio consentendo il passaggio esclusivamente alle particelle di dimensioni inferiori a quelle dei pori.

Le membrane **dense o non porose** separano le varie sostanze in base alla diversa solubilità e diffusione attraverso lo strato denso della membrana. I pori hanno diametri inferiori a 1 nm. Esse possono essere omogenee oppure composite a film sottile. Queste ultime consistono in una membrana asimmetrica ricoperta da un ulteriore strato di diverso materiale caratterizzato da pori di dimensioni ridotte.

1.2.3 Classificazione in base alla natura chimica

Le modalità di interazione con altre sostanze permette di suddividere le membrane in:

- membrane **idrofile**: sono in grado di attrarre molecole d'acqua;

- membrane **idrofobe**: non interagiscono con le molecole d'acqua;
- membrane **cariche**: consentono o impediscono il passaggio di ioni dipendentemente dalla loro carica. Contengono gruppi ionici fissi come, per esempio, gruppi solfonici, carbossilici, ammonici o fosfonici.

1.2.4 Diversi tipi di forza motrice

La forza motrice che spinge l'alimento attraverso la superficie filtrante può essere prodotta da diverse condizioni che generano processi di:

- **filtrazione**, quando vi è un gradiente di pressione tra una faccia e l'altra della membrana;
- **elettrodialisi**, quando vi è una differenza di potenziale elettrico tra una faccia e l'altra della membrana;
- **osmosi**, quando vi è una differenza di potenziale chimico tra una faccia e l'altra della membrana;
- **dialisi**, quando vi è un gradiente di concentrazione.

Ovviamente l'entità della forza motrice è legata alle dimensioni delle particelle in questione: quanto più le particelle sono ridotte, tanto maggiore dovrà essere, ad esempio, la pressione da applicare per ottenere la filtrazione.

1.3 Geometria dei moduli delle membrane di filtrazione

Nell'ambito delle membrane, con il termine "modulo" si intende un'unità completa che comprende la membrana, la struttura di supporto della membrana in pressione, le connessioni per l'ingresso e l'uscita dei liquidi, la struttura complessiva di supporto dell'apparecchiatura.

La migliore configurazione del modulo dovrebbe avere le seguenti caratteristiche:

- elevata superficie specifica (area della membrana/volume del modulo);
- elevato grado di turbolenza sulla superficie di alimentazione per favorire il trasferimento di massa;
- basso consumo di energia per unità di volume trattato;
- basso costo specifico (costo per unità di volume trattato);
- design che faciliti le operazioni di lavaggio e manutenzione.

La struttura geometrica del modulo è uno degli aspetti più importanti in sede di progettazione.

Le configurazioni più diffuse sono a spirale avvolta, a fibre cave, tubolare e planare.

Spirale avvolta (*spiral wound*). Un foglio di materiale plastico flessibile per la raccolta del permeato viene posto tra due fogli di membrana piana. Le membrane vengono sigillate su tre lati mentre il quarto lato viene lasciato aperto. Quanto così ottenuto viene arrotolato insieme ad una rete flessibile in plastica, che ha lo scopo di formare una camera per il passaggio dell'alimentazione, attorno ad un cilindro perforato per la raccolta del permeato. Il termine "spirale" deriva dal fatto che i flussi del permeato e del concentrato nel sistema for-

mato da membrane e supporti avvolti insieme seguono un percorso a spirale. La membrana è mantenuta rigida da una copertura esterna in vetroresina oppure da una rete rigida. Il liquido da trattare viene alimentato in pressione da un lato dell'elemento. Per effetto della componente radiale della pressione, parte del liquido permea attraverso la membrana. Per effetto della componente tangenziale, invece, il liquido non permeato viene spinto verso l'uscita della membrana raccogliendo le particelle più grosse e, di conseguenza, la ripulisce. Questo modulo è ad elevato rapporto superficie/volume ($800 \div 1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) e ha come vantaggi il basso consumo energetico e la compattezza che assume il modulo. Infatti esso ha dimensioni massime di 1 metro di lunghezza e 10 centimetri di diametro a fronte di 5 m^2 di superficie filtrante. Svantaggiosa è invece la tendenza al rapido sporcamento dovuto alle basse velocità tangenziali con cui l'alimento attraversa il sistema e alla mancata possibilità di effettuare controllavaggi.

Questa configurazione è utilizzata per la nanofiltrazione, l'osmosi inversa e la ultrafiltrazione.

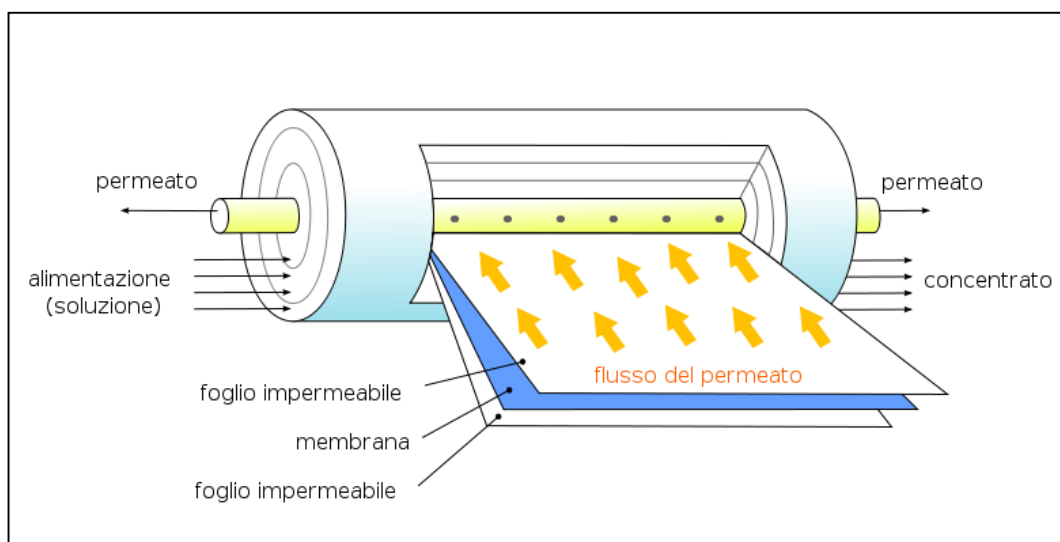


Figura 1.3 Schema di modulo a spirale avvolta [it.wikipedia.org]

Fibre cave (*hollow fine fibre*). Questi moduli sono caratterizzati da un altissimo rapporto superficie/volume ($1000 \div 100000 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Si presentano come dei tubi capillari costituiti da una guaina ad elevata porosità sulla quale poggia la membrana vera e propria (avente diametro interno di $40 \mu\text{m}$, diametro esterno di $100 \mu\text{m}$ e superficie filtrante di $15000 \text{ m}^2/\text{m}^3$). I tubi vengono inseriti, con un percorso a U, all'interno di un tubo in pressione fissandone le estremità in due setti di resina epossidica. Il flusso di permeato viene estratto dalle fibre mantenendo al loro interno una parziale depressione. I moduli possono essere immersi direttamente nel reattore biologico oppure possono essere montati esternamente. Vantaggi di questa geometria sono la predisposizione ai controlavaggi e la resistenza ad alte concentrazioni di colloidali. Questo è possibile perché il gas immesso per l'aerazione e il conseguente movimento delle fibre ostacolano la formazione, sulla superficie esterna delle stesse, dello strato solido responsabile della riduzione della permeabilità.

Questa configurazione è adottata per la microfiltrazione.

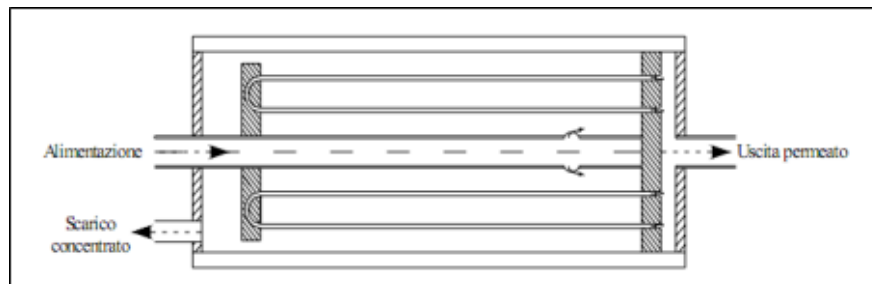


Figura 1.4 Schema di modulo a fibre cave [Durante et al., 2004]

Tubolare (*tubular module*). Un modulo è costituito da più tubi porosi di materiale plastico alla cui parete interna è appoggiata la membrana. Sono realizzate anche in materiale ceramico che gli conferisce una buona resistenza alle alte temperature e all'aggressione chimica ma anche fragilità meccanica. L'alimento fluisce all'interno di ciascun tubo poroso, facendo fuoriuscire lateral-

mente il permeato che è raccolto dall'involucro esterno (che potrebbe anche essere assente). Il rapporto superficie/volume di questa configurazione assume valori compresi tra 1000 e 100000 m²/m³. Le sue elevate velocità di flusso la rendono adatta per il trattamento di flussi carichi di solidi sospesi. Infatti queste velocità, dovute al grosso ricircolo del concentrato contenuto nel reattore, danno origine a una forte turbolenza. Essa fa sì che non si crei lo strato di solidi sull'interfaccia liquido-membrana. Le membrane tubolari presentano però lo svantaggio degli effetti di taglio, legati all'alta velocità, che possono rompere le pareti cellulari dei batteri e un considerevole consumo energetico.

Questa configurazione è utilizzata per il trattamento di flussi carichi di solidi sospesi, per la microfiltrazione e per l'ultrafiltrazione.

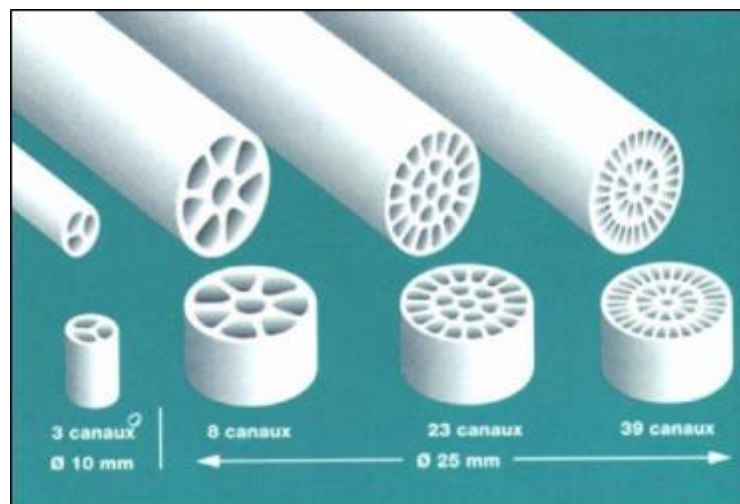


Figura 1.5 Tipi di moduli tubolari [Durante et al., 2004]

Planare con supporto (*plate and frame*). Due membrane sono disposte parallelamente e tra di esse vi è uno spaziatore che distribuisce la corrente sulle due facce dell'accoppiamento, evita lo schiacciamento del compartimento del permeato e ne permette il drenaggio. Più unità di questo tipo vengono montate tra loro per creare una cartuccia filtrante. Le cartucce vengono poi inserite in moduli dotati di canali comuni a tutte le cartucce per l'alimentazione e la rac-

colta del permeato. Nella zona sottostante i moduli ci sono dei diffusori che immettono aria compressa al fine di mantenere in agitazione il fluido a contatto con le superfici delle membrane. Lo sporcamento di questi moduli è limitato e possono essere puliti ex-situ. Rispetto ad altre geometrie, il rapporto superficie/volume è minore essendo compreso tra i 100 e i 400 m²/m³.

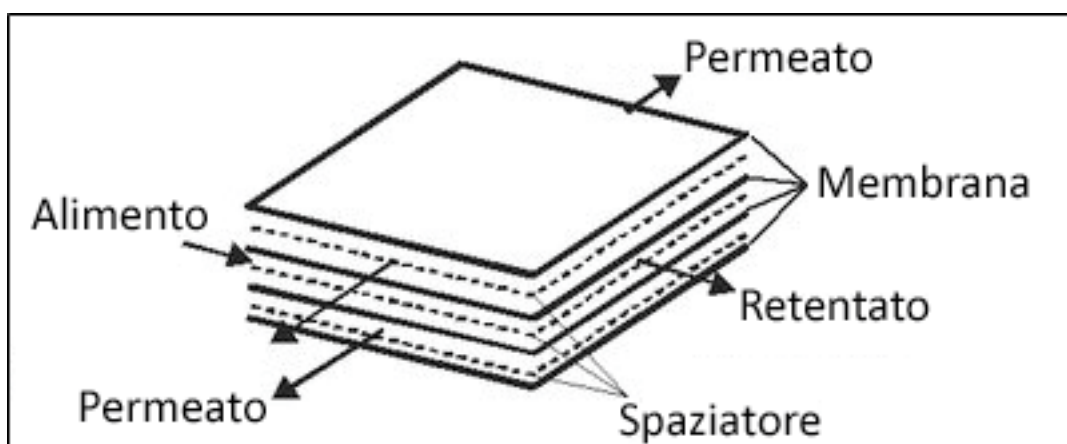


Figura 1.6 Schema di modulo planare [technologyreport.mecadi.com]

Nella *Tabella 1.2*, riportata di seguito, si riassumono le caratteristiche delle varie configurazioni descritte.

	Spirale avvolta	Fibra cava	Tubolare	Piana
Tolleranza solidi sospesi	Bassa	Scarsa	Buona	Media
Controllo fouling	Limitato	Scarso	Ottimo	Buono
Facilità di pulizia	Media	Scarsa	Ottima	Media
Rapporto sup/vol	Alto	Ottimo	Basso/Medio	Medio
Costo al m³	Basso	Molto basso	Medio/Alto	Alto

Tabella 1.2 Caratteristiche delle diverse geometrie

1.4 Schemi di processo

I moduli sopra descritti sono utilizzati con differenti schemi di processo.

A singolo passaggio. L'alimento attraversa una sola volta la membrana ed a valle di questa si ottengono i due flussi separati (retentato e permeato). A seguito di una sola passata la portata di permeato sarà una frazione piccola rispetto al flusso alimentato; l'aumento di concentrazione del retentato sarà di scarsa entità e pertanto questo schema viene utilizzato quando non sono richiesti fattori di concentrazione elevati.

Con alimentazione e spurgo. Il retentato è ricircolato totalmente fino a raggiungere la concentrazione desiderata che viene poi mantenuta per mezzo dello spurgo.

Con ricircolo multistadio. Più moduli di alimentazione e spurgo vengono messi in serie. Essi operano a fattori di concentrazione via via crescenti ed a flussi di permeato decrescenti.

1.5 Tipologie di processi a membrane

A seconda della diversa porosità delle membrane, si possono classificare differenti schemi di processo. Partendo dalla microfiltrazione per arrivare all'osmosi inversa è dunque possibile separare composti con pesi molecolari decrescenti.

Microfiltrazione (MF). Queste membrane permettono di separare particelle da 0,01 a 20 μm , quindi microrganismi, particelle inorganiche, colloidi, pigmenti ed emulsioni oleose. Il meccanismo prevalente di separazione dal flusso liquido si basa sulla ritenzione dovuta alle maggiori dimensioni delle particelle rispetto a quelle dei pori del supporto. La forza motrice è un gradiente di pressione applicato sul lato dell'alimento ed è generalmente dell'ordine di 2 bar ma può scendere fino a $0,7 \div 1$ bar al fine di minimizzare il *fouling* (sporcamento) della membrana. Pressioni superiori a quelle indicate provocherebbero flussi troppo elevati e quindi un accumulo sulle superfici di particelle non filtrate che potrebbe compromettere la resistenza strutturale della membrana. Inoltre lo strato che si verrebbe a creare costituirebbe a sua volta una vera e propria membrana che eserciterebbe un'ulteriore azione filtrante.

Ultrafiltrazione (UF). Permette la separazione dal flusso liquido di grosse molecole solubili e polimeri a carattere lipofilo o lipofobo, proteine, virus e batteri. Queste membrane hanno pori con diametri compresi tra i 2 e i 20 nm. La pressione applicata varia da qualche bar fino ad un massimo di 10 bar. Il meccanismo di separazione è prevalentemente analogo a quello della microfiltrazione. L'utilizzo di questo processo è proposto per il trattamento delle acque reflue industriali e, integrandolo con altri processi, anche per la produzione di acqua potabile a partire da acque superficiali di bassa qualità.

Nanofiltrazione (NF). Il diametro dei pori di queste membrane è approssimativamente di $1 \div 2$ nm. Rimuove i sali disciolti bivalenti, i pesticidi e gli erbicidi grazie anche ad un meccanismo di tipo elettrostatico dovuto alla super-

ficie filtrante dotata di carica. Per questo motivo è utilizzata per la rimozione del colore, per la disinfezione e per l'addolcimento delle acque primarie.

Osmosi inversa (OI). È da tempo utilizzata per la dissalazione dell'acqua di mare, ma negli ultimi anni è stata applicata anche alla depurazione delle acque reflue. In questo caso i pori presentano un diametro $0,1 \div 1$ nm e le pressioni applicate raggiungono anche i $60 \div 70$ bar causando grandi consumi energetici. Vengono trattenute tutte le specie ioniche in soluzione, anche monovalenti. Come già detto, si utilizza questo processo per la dissalazione a scopo potabile e per la depurazione dell'acqua a scopo industriale e farmaceutico.

Nella seguente tabella vengono riassunte le caratteristiche dei processi sopra trattati.

	MF	UF	NF	OI
Forza motrice	Gradiente di pressione ($0,7 \div 2$ bar)	Gradiente di pressione ($2 \div 10$ bar)	Gradiente di pressione ($10 \div 30$ bar)	Gradiente di pressione ($60 \div 70$ bar)
Meccanismo di separazione	Setaccio	Setaccio	Diffusione, solubilità e carica elettrica	Diffusione e solubilità
Materiale trattenuto	Materiale in sospensione	Macromolecole, colloidi	Sostanze disciolte, ioni bivalenti	Sostanze disciolte, ioni monovalenti
Applicazioni principali	Separazione di microrganismi e sostanze sospese	Separazione di macromolecole o colloidali da soluzioni o emulsioni	Separazione di sali	Separazione di sali

Tabella 1.3 Caratteristiche dei processi a membrana

1.6 Processi a membrana in pressione

Rimane da descrivere la classificazione delle membrane in base alla direzione in cui l'alimento le investe.

Dead-end. Questo è il processo convenzionale in cui l'alimento investe ortogonalmente la membrana; il retentato è il prodotto trattenuto dalla membrana e si deposita sulla stessa. Viene utilizzato per flussi a basso contenuto di solidi sospesi poiché il problema principale è legato al consistente deposito di sostanze sulla superficie filtrante che ne diminuisce quindi la capacità depurativa.

Cross-flow. L'alimento scorre tangenzialmente alla membrana e viene forzato ad attraversarla mediante un gradiente di pressione sulle facce della stessa. Rispetto al processo *dead-end* si ottiene un limitato deposito di solidi sul mezzo filtrante riducendo dunque il *fouling*; infatti l'azione tangente dell'alimento tende a trascinare via le particelle evitando un rapido intasamento del sistema. Conseguenza di tutto ciò è la bassa frequenza di controlavaggi.

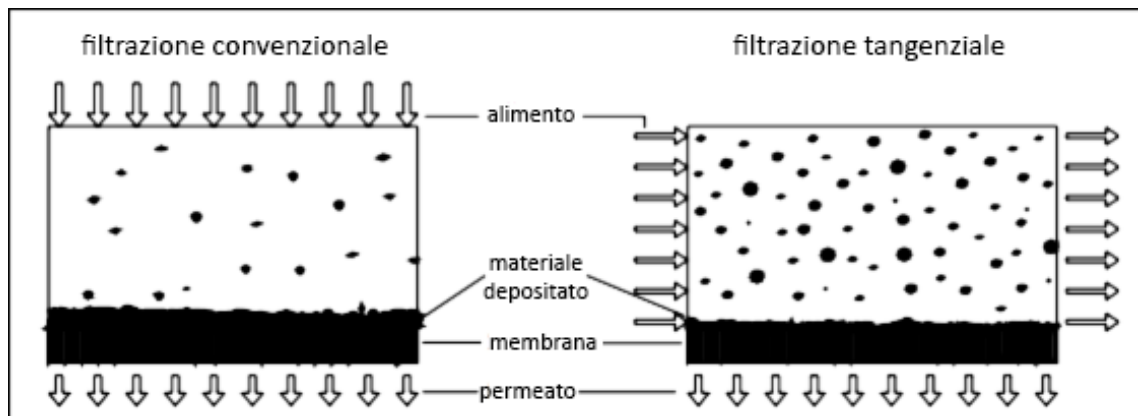


Figura 1.7 Schema di processo *dead-end* (sinistra) e *cross-flow* (destra) [Durante et al., 2004]

1.7 Principi di funzionamento dei sistemi MBR

Brevemente verranno descritti i principi di funzionamento dei sistemi MBR, senza però addentrarsi nei dettagli, per i quali si può fare riferimento a trattazioni più complete (segnalate in bibliografia).

I bioreattori a membrana si basano sull'abbinamento del processo biologico tradizionale con il processo di separazione a membrane. Questa combinazione ha dato origine a tre differenti schemi impiantistici [Andreottola et al., 2003]:

- schema con **membrane esterne al comparto biologico (*side stream*)** in cui si origina un continuo ricircolo dei solidi sospesi trattenuti dalle membrane;
- schema a **membrane sommerse all'interno del reattore di ossidazione-nitrificazione** in cui il deflusso del fango con l'effluente viene impedito disponendo opportunamente il corpo filtrante all'interno del comparto. Non richiedono un ricircolo dei fanghi e pertanto è uno schema molto diffuso;
- schema con **membrane immerse all'interno di un reattore esterno alla vasca di ossidazione-nitrificazione** in cui si hanno modesti costi energetici relativi alla pulizia delle membrane.

Come è noto, in un processo depurativo tradizionale avviene una selezione naturale dei microrganismi presenti che si basa esclusivamente sulla sedimentabilità del fango, senza considerare le capacità degradative e depurative nei confronti delle varie sostanze inquinanti presenti nelle acque di scarico. Spesso vengono allontanati con l'effluente alcuni batteri che hanno scarsa sedimentabilità ma elevate efficienze depurative.

Abbinando un sistema di separazione dei solidi a membrana si riesce a scavalcare questo problema. Infatti, la biomassa sospesa prodotta in un reattore viene trattenuta dalle superfici filtranti della membrana consentendo così di trattene-

re anche le particelle sospese troppo piccole e poco sedimentabili. Col sistema a membrane si conservano nel reattore biologico quei batteri che hanno maggiori potenzialità depurative.

Vantaggiosa è anche la possibilità di ricircolo del retentato all'interno del reattore biologico di parte degli inquinanti trattenuti non ancora degradati, o degradati solo parzialmente, riducendo di molto la produzione di fango di supero. Rispetto a un processo tradizionale si vede accresciuta la velocità di nitrificazione e un elevato rendimento di rimozione degli organismi infettanti.

Nella *Tabella 1.4* vengono riassunti i vantaggi e gli svantaggi dei sistemi MBR rispetto ad un sistema tradizionale a fanghi attivi.

Vantaggi	Svantaggi
Ingombro ridotto	Limitazioni sul trasferimento di ossigeno
Miglior qualità effluente finale	Costo elevato delle membrane
Rese migliori rispetto ai fanghi attivi	<i>Fouling</i> delle membrane
Non richiede sedimentazione secondaria	Alta tecnologia
Disinfezione dell'effluente	Difficile disidratazione del fango di supero
Assenza problemi di <i>bulking</i>	Alti costi energetici
Elevati carichi volumetrici	
Trattamento anche di composti a lenta biodegradabilità	
Ridotta produzione di fango	
Avvio del sistema più rapido	

Tabella 1.4 Vantaggi e svantaggi MBR [Sorlini, 2012]

1.8 Il fouling

Nel descrivere le diverse tipologie di membrane si è nominato in più occasioni lo sporcamento o *fouling*.

Secondo la definizione IUPAC, il *fouling* è “*quel processo che ha come risultato una diminuzione dell'efficienza della membrana, a causa del deposito di sostanze sospese o disciolte sopra le sue superfici esterne, sulle aperture dei pori o all'interno dei pori*” [Koros et al., 1996].

Questo fenomeno fa quindi riferimento alle conseguenze dei meccanismi di intasamento e occlusione dei pori della membrana. La sua natura è molteplice poiché diverse sono le componenti e le dinamiche che esercitano azione sporcante.

A seconda della possibilità di ricondurre o meno la membrana alle prestazioni precedenti la fase di sporcamento, il *fouling* può essere definito come reversibile o irreversibile; tipicamente è detto irreversibile quel tipo di intasamento che richiede un intervento di pulizia chimica per ripristinare la permeabilità originaria.

Le principali classi di agenti sporcanti, detti *foulants*, sono:

- materiale particolato e colloidale;
- agenti sporcanti di origine organica e biologica;
- idrossidi metallici;
- precipitati di sali scarsamente solubili.

Le strategie più comuni per controllare lo sporcamento sono:

- creazione di condizioni idrodinamiche ottimali attraverso l'induzione di un regime di turbolenza mediante insufflazione di bolle d'aria al fine di ridurre lo spessore dello strato solido;

- controlavaggi con permeato;
- interventi di pulizia chimica;
- mantenimento del flusso al di sotto di un valore definito “flusso critico”.

Altri modi per ridurre il *fouling* sono legati all'adozione di membrane idrofile, poco rigide e aventi un diametro maggiore dei pori.

2. Tossicità

2.1 Definizione

La tossicità è la proprietà di alcune sostanze, naturali ed artificiali, di provocare effetti dannosi negli esseri viventi. Lo studio di questa proprietà è compito della tossicologia classica, nata nella prima metà del XVI secolo per opera di Paracelso con l'obiettivo di salvaguardare la salute umana o di animali di particolare interesse in quel periodo storico. Nel corso dei secoli la disciplina si è sviluppata, ma l'obiettivo di fondo è sempre stato quello di studiare gli effetti tossici dei composti chimici e delle radiazioni sui vari livelli di organizzazione biologica, a partire da quello subcellulare all'individuo fino ad arrivare alla popolazione e alla comunità, ponendo particolare attenzione all'uomo. Questa attenzione è stata estesa anche ad altre specie di esseri viventi nel ventesimo secolo, quando il notevole sviluppo dell'industria e la nascita della consapevolezza ambientale all'interno della società hanno messo in luce gli effetti diffusi a tutti gli esseri viventi delle sostanze tossiche. Nel 1977, infatti, Truhaut dà una prima definizione di *ecotossicologia* come *"quella branca della tossicologia che si occupa dello studio degli effetti tossici, causati da inquinanti sia naturali sia sintetici, sui componenti degli ecosistemi animale (incluso l'uomo), vegetale e microbico, in un contesto integrante"*.

L'ecotossicologia, inoltre, descrive i metodi utilizzati per verificare se e quanto una determinata sostanza può interferire con l'ambiente e quali sono le soluzioni per evitare, alleviare o porre rimedio a eventuali danni arrecati.

2.2 La valutazione del rischio ecologico

La valutazione del rischio ecologico è la definizione scientifica e sistematica dei potenziali effetti avversi che un'esposizione a sostanze o situazioni potenzialmente pericolose possono generare sulla salute umana o sull'ambiente. Essa è pertanto di fondamentale importanza per prendere quelle decisioni che riguardano la tutela della salute dell'uomo e dell'ambiente relativamente a:

- **inquinanti e contaminanti:** fissazione dei livelli accettabili, definizione di limitazioni e precauzioni d'uso, regolamentazione del bando e dei controlli;
- **sostanze chimiche industriali:** regolamentazione delle autorizzazioni, delle revoche, delle limitazioni, etc.;
- **farmaci, pesticidi, additivi di cibi e acqua:** definizione del rapporto rischio/beneficio e delle precauzioni, regolamentazione delle autorizzazioni.

I criteri per la valutazione del rischio ecologico e conseguenti decisioni variano da paese a paese (UE, USA, etc.) e a seconda delle Autorità coinvolte (agenzia, organizzazione, etc.) e dei loro compiti (tutela dell'ambiente, della salute umana, etc.).

2.3 Variabili che influenzano la tossicità

Un organismo esposto a una determinata sostanza tossica manifesta effetti il cui studio è molto complesso poiché vi sono in gioco diversi fattori. Questi si riassumono in quattro categorie:

- caratteristiche della sostanza tossica;
- caratteristiche dell'organismo esposto;
- caratteristiche dell'esposizione;
- processo di sinergia (positiva o negativa).

2.3.1 Caratteristiche della sostanza

Affinché una sostanza possa essere rischiosa per le forme viventi deve essere biodisponibile. La biodisponibilità dipende dal tipo di sostanza e dalle condizioni ambientali in cui essa si trova. È legata a caratteristiche di mobilità e persistenza delle molecole, quali:

- solubilità in acqua (S);
- coefficiente di assorbimento nel suolo (K_d);
- coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (K_{ow});
- costante di Henry (K_H);
- reattività biologica-chimica (t_{50});
- tensione di vapore (V_p).

Nell'ambiente si possono trovare sostanze tossiche in forme fisiche come:

- solidi: sostanze che in condizioni di temperatura e pressione ambientali si trovano allo stato solido;

- liquidi: sostanze che in condizioni di temperatura e pressione ambientali si trovano allo stato liquido;
- gas: sostanze che in condizioni di temperatura e pressione ambientali si trovano allo stato gassoso;
- vapori: sostanze in fase gassosa evaporate da liquidi o sublimare da solidi;
- polveri: particelle solide respirabili prodotte dalla frantumazione di solidi;
- fumi: particelle solide derivanti dalla condensazione dei vapori;
- nebbie: liquido in piccole gocce.

Per l'uomo e gli animali, le principali vie di esposizione a sostanze tossiche sono quelle per via epidermica, per inalazione e per via orale; secondarie sono le vie rettale, vaginale e parenterale.

È necessario considerare anche i meccanismi di tossicità, ovvero la capacità della sostanza di colpire organi specifici (tossicità locale) o l'intero organismo (tossicità sistemica). Ciò dipende dalle caratteristiche chimiche che determinano la capacità di attraversare le membrane cellulari, la diversa solubilità nei tessuti e la differenza nelle reattività chimiche.

Infine, non è da trascurare la biotrasformazione, ovvero il processo attraverso il quale le sostanze tossiche subiscono trasformazioni chimiche all'interno dell'organismo che danno origine a composti "figli" più o meno tossici.

2.3.2 Caratteristiche dell'organismo esposto

Gli effetti di una sostanza tossica su un organismo vivente variano a seconda della specie cui appartiene. Ciò è legato alle differenti caratteristiche morfologiche (peso corporeo, superficie corporea, sviluppo corporeo legato all'età) e fi-

siologiche (anche queste legate all'età) che sono responsabili delle velocità metaboliche e della sensibilità. Molti effetti tossici sono addirittura specie-specifici, ovvero si manifestano in alcune specie e non in altre.

All'interno della stessa specie si hanno varie risposte alle sostanze tossiche a causa delle caratteristiche di ciascun individuo come, ad esempio, la velocità metabolica, l'ipersensibilità o l'iposensibilità.

Complessivamente la sensibilità di una popolazione nei confronti di un particolare composto tossico è descritta dalla tipica forma della campana gaussiana (vedi paragrafo 2.4, *Figura 2.1*).

2.3.3 Caratteristiche dell'esposizione

Oltre alle vie di assunzione (vedi paragrafo 2.3.1), grande importanza è da attribuire alla durata e alla frequenza di esposizione poiché permettono di stabilire se l'intervallo di tempo tra due successive esposizioni è sufficientemente ampio da permettere il fenomeno della detossificazione. In base a quanto appena descritto si distinguono tre tipi di tossicità che, ovviamente, causeranno effetti diversi:

- **tossicità acuta:** una o più esposizioni generalmente intense in un breve periodo di tempo, comunque non superiore a un terzo del tempo medio tra nascita e raggiungimento della maturità sessuale dell'organismo;
- **tossicità subcronica:** ripetute o continue esposizioni su un periodo di tempo minore del 10% della vita dell'organismo;
- **tossicità cronica:** ripetute o continue esposizioni, spesso non particolarmente intense, su un lungo periodo di tempo (maggiore del 50% della vita dell'organismo).

Infine, la variabile più importante è la quantità di sostanza tossica a cui l'organismo viene esposto, cioè la **dose**. Essa è normalmente espressa in unità di massa corporea, ma spesso viene indicata anche la concentrazione.

2.3.4 Processo di sinergia

Molti studi ecotossicologici vengono condotti testando singole sostanze chimiche. Nella realtà però si è spesso a contatto con miscele di più sostanze che possono far variare il tipo e il grado della tossicità in seguito alle loro interazioni. Questo avviene poiché una sostanza può, ad esempio, modificare la biodisponibilità di un'altra sostanza, la permeabilità di una membrana o può verificarsi una competizione per i siti recettori.

Si parla dunque di effetti additivi o sinergici quando l'effetto tossico complessivo di più sostanze non coincide con la somma degli effetti di ciascuna di esse. Si ha *potenziamento* o sinergia positiva quando una sostanza non tossica aumenta l'azione di una tossica, mentre si verifica l'*antagonismo* o sinergia negativa quando una sostanza attiva diminuisce l'azione di un'altra attiva.

2.4 Valutazione della tossicità

Al fine di valutare gli effetti di una sostanza tossica è necessario stabilire una relazione tra l'esposizione dell'organismo a tale sostanza e una misura del danno all'organismo stesso. Questa funzione è assunta dalla curva dose-risposta che rappresenta l'andamento delle risposte all'interno di una popolazione di organismi piuttosto numerosa.

Come già definito nel paragrafo 2.3.3, la dose è la misura della quantità di sostanza a cui l'organismo viene esposto, espressa come quantità di sostanza per unità di peso oppure come concentrazione nel mezzo di esposizione. La risposta, invece, è l'effetto osservabile nell'organismo a seguito dell'esposizione alla suddetta sostanza.

Prima di tracciare la curva dose-risposta è richiesto specificare quale sia il tipo di risposta che si vuole prendere in considerazione, chiamata *endpoint*; esempi di risposta sono la morte dell'organismo, l'inibizione della crescita, l'inibizione della capacità produttiva, etc. Infine rimane il compito di definire la durata della somministrazione della dose.

Come si può vedere nella *Figura 2.1*, la curva dose-risposta presenta la dose in ascissa e la percentuale di frequenza delle risposte in ordinata. Generalmente questa curva ha un andamento gaussiano, con la tipica forma a campana.

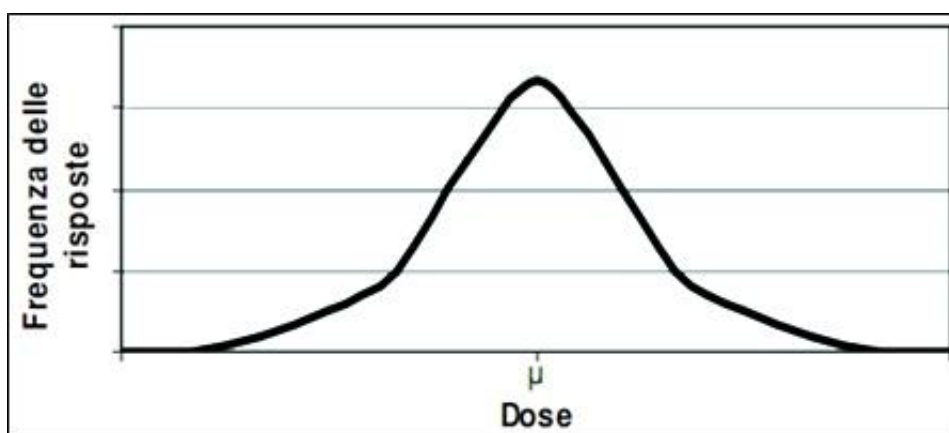


Figura 2.1 Curva dose-risposta – frequenza delle risposte

Come si evince dal grafico, la maggior parte degli organismi rispondono a una dose media μ , mentre altri, meno frequenti, sono o più sensibili e rispondono a dosi minori (nella parte a sinistra della media) e o più resistenti e rispondono a dosi maggiori (a destra).

Al fine dello studio e dell'analisi dei dati raccolti, è più significativa e utile la rappresentazione dell'integrale della curva dose-risposta. Essa è la curva di frequenza cumulativa e ha la forma di sigmoide (*Figura 2.2*). Anche in questo caso sull'asse delle ascisse è rappresentata la dose, ma su quello delle ordinate si trova la percentuale di risposta cumulativa, cioè la percentuale degli organismi che rispondono a una certa dose o a dosi inferiori. Ciò significa che ad ogni dose risponderanno tutti gli organismi sensibili a quella dose ma anche tutti quelli sensibili a dosi inferiori. Ovviamente, a dosi basse risponde pressoché nessun organismo e a dosi molto elevate rispondono tutti gli organismi.

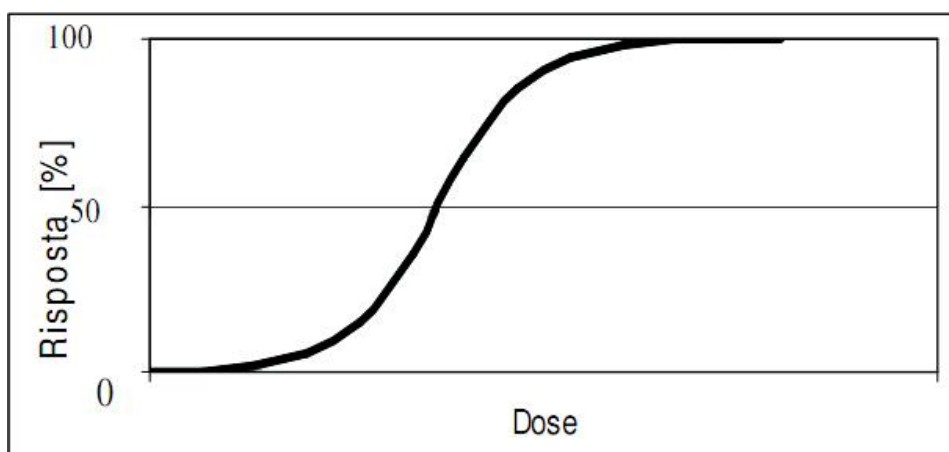


Figura 2.2 Curva dose-risposta – frequenza cumulativa delle risposte

Dal grafico si possono ricavare quei dati che poi verranno utilizzati per studiare la tossicità. In particolare, si considera la dose o la concentrazione in corrispondenza della quale si ha una risposta per il 50% degli organismi formanti la popolazione. Nel caso in cui come *endpoint* si considera la morte, si fa riferimento al parametro *50% Lethal Dose* indicato con **LD₅₀**; qualora si operi in termini di concentrazioni si parla di *50% Lethal Concentration* espresso anche come **LC₅₀**.

Scegliendo invece un *endpoint* subletale si parlerà di *50% Effective Concentration* o **EC₅₀**. Allo stesso modo si possono ricavare valori al 5% e al 95%: LD₅ (LC₅), EC₅, LD₉₅ (LC₉₅), EC₉₅.

Un altro elemento estraibile dal grafico è la pendenza della curva. Al fine di visualizzare meglio questo dato, è consigliato l'utilizzo di una scala logaritmica per l'asse delle ascisse. La pendenza della retta che si visualizza dopo il cambiamento di scala fornisce informazioni importanti relative alla velocità di assorbimento e di tossificazione. Il valore di questo parametro è facilmente comprensibile se, per esempio, si confronta l'*endpoint* mortalità di due sostanze tossiche differenti su una stessa popolazione di organismi (*Figura 2.3*).

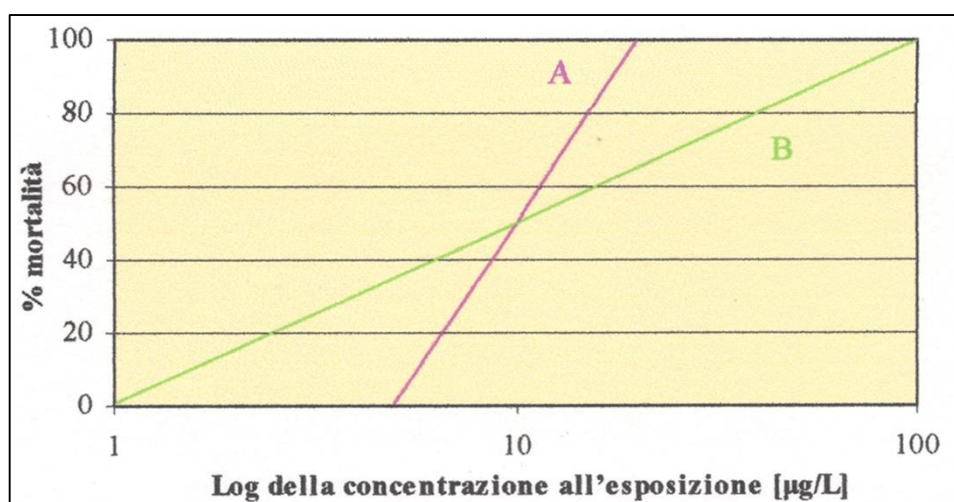


Figura 2.3 Curva dose-risposta per due sostanze A e B aventi la stessa LC₅₀ ma diversa pendenza (in scala logaritmica) [Belluardo, 2003]

Si osserva che le due curve restituiscono il medesimo valore di LC₅₀, ma evidentemente le due sostanze non sono tossiche allo stesso modo. Infatti, il composto A esaurisce tutte le risposte della popolazione in un intervallo di concentrazioni minore rispetto a B. Ciò significa che esso presenta una velocità di assorbimento più alta di B e forse una maggiore velocità di detossificazione. Tuttavia, nell'ecotossicologia si è più interessati alle basse concentrazioni (quindi sulla

parte in basso a sinistra del grafico). Sotto quest'ottica è quindi la sostanza B ad essere più tossica.

2.4.1 Test di tossicità acuta

Le prove di tossicità acuta vengono effettuate su animali di laboratorio e valutano le proprietà tossiche di una sostanza dopo un'unica somministrazione. Nonostante la somministrazione delle sostanze da analizzare debba avvenire in una seduta unica, l'osservazione sugli animali deve essere prolungata per un periodo di 14 giorni dopo l'inizio della prova al fine di non trascurare effetti tossici che si manifestano con una certa latenza, ma che sono comunque classificabili come effetti acuti.

Le diverse prove (così come quelle per la tossicità cronica) verranno illustrate nel paragrafo 2.5.

La misura principale della tossicità acuta è la LD_{50} che viene utilizzata per:

- definire la tossicità acuta di un farmaco o di un tossico;
- calcolare l'indice terapeutico di un farmaco o definire la pericolosità di un tossico;
- definire le dosi di una sostanza prive di effetto tossicologico acuto. Queste dosi sono proprio quelle che durante un esperimento di tossicità acuta non provocano la morte di alcun animale (NOAEL);
- selezionare le dosi in un esperimento di tossicità subcronica o cronica;
- raccogliere informazioni sulla biodisponibilità di una sostanza chimica.

Ciascun valore di LD_{50} è spesso associato a un giudizio di tossicità. Un esempio è riportato in *Tabella 2.1*.

Giudizio di tossicità	LD ₅₀
Estremamente tossico	<1 mg/kg
Tossico	1÷50 mg/kg
Moderatamente tossico	50÷500 mg/kg
Leggermente tossico	500÷5000 mg/kg
Praticamente non tossico	5000÷15000 mg/kg
Relativamente innocuo	> 15000 mg/kg

Tabella 2.1 Giudizi di tossicità [Belluardo, 2003]

2.4.2 Test di tossicità cronica

Nei test di tossicità cronica vengono utilizzate sostanze in concentrazioni inferiori al valore di LC₅₀.

La mortalità viene valutata in pochi casi poiché essa richiede lunghissimi tempi di esposizione. Si utilizzano quindi diversi *endpoint* subletali, come, ad esempio, particolari livelli di attività biochimica, fecondità o crescita.

Anziché la LC₅₀, vengono presi in considerazione altri parametri, quali:

- **EC₅₀**: concentrazione in corrispondenza della quale si osserva l'*endpoint* subletale nel 50% degli organismi;
- **NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*)**: livello di dose di sostanza che non ha alcun effetto tossico in esperimenti di tossicologia o in seguito ad esposizione naturale;

- **LOAEL (*Lowest Observed Adverse Effect Level*)**: valore più basso di dose di sostanza che dà luogo a qualche effetto tossicologico osservabile in una certa specie;
- **I_{c_p} (*Percentage Inhibition Concentration*)**: concentrazione di sostanza che causa inibizione delle nascite o della velocità di crescita (rispetto al controllo) del p%;
- **ADI (*Acceptable Daily Intake*)**: dose massima di contaminante considerata sicura. Dosi di esposizione giornaliera inferiori alla ADI sono considerate non tossiche. Per determinare questo parametro si parte dal NOAEL e lo si divide per un fattore 10 per tenere in considerazione le variazioni tra un individuo e un altro di una popolazione e per un ulteriore fattore 10 per considerare le variazioni interspecifiche.

$$ADI = \frac{NOAEL}{100}$$

Nel caso di sostanze presunte molto tossiche, il calcolo viene modificato con fattori di aggiustamento che si basano su variazioni di tossicità o di cinetica effettivamente misurate nelle popolazioni.

2.5 Metodi ecotossicologici

I metodi ecotossicologici esaminati prendono in considerazione gli animali acquatici. Questi metodi consistono in saggi di tossicità volti a valutare se un dato composto, una miscela di composti o un campione di acqua di scarico sono tossici e, in caso positivo, a valutare il grado di tossicità o i valori di diluizione compatibili con la vita acquatica. Questi saggi presentano alcune limitazioni intrinseche; infatti condurre le misure su un numero limitato di specie lascia aperto un notevole margine di incertezza sul grado di tolleranza degli innumerevoli organismi che popolano i sistemi acquatici. Inoltre non esiste una singola specie adatta a descrivere gli effetti di tutti i possibili tossici ed è quindi necessario ricorrere a una batteria di test che utilizzi almeno un batterio, un'alga ed un invertebrato. Nella conduzione dei saggi di tossicità occorre tenere presente la possibilità che fattori non considerati nel piano sperimentale influenzino i risultati. Questi possono essere dovuti a particolari caratteristiche degli organismi scelti, oppure ad alcuni parametri chimici o fisici del mezzo di somministrazione o di coltura.

Tra questi vi sono alcuni **fattori biologici**, quali:

- **acclimatazione:** l'esposizione a concentrazioni subletali può rendere gli organismi più resistenti o più sensibili all'azione dei tossici. Se non si ha intenzione di studiare gli effetti dell'acclimatazione è necessario verificare se gli organismi scelti siano stati precedentemente esposti al tossico in esame;
- **stato nutrizionale:** la suscettibilità degli organismi può essere influenzata dalle condizioni di coltura, nutrizionali o dalla dieta;
- **stadio di sviluppo:** gli stadi embrionali, larvali e giovanili solitamente presentano una maggiore sensibilità rispetto al periodo adulto.

Anche i **fattori abiotici** interferiscono con i risultati dei saggi. Infatti, nei saggi di tossicologia acquatica, la temperatura, l'ossigeno disciolto, la presenza di solidi in sospensione e di sostanze complessanti, l'acidità, la durezza o la salinità sono in grado di modificare l'azione dei tossici.

2.5.1 Test di tossicità acuta

I saggi di tossicità acuta possono durare pochi minuti così come 24 o 96 ore. Con essi si ottengono informazioni relative agli effetti immediati di immissioni di determinate sostanze. Lo scopo di questi saggi è quello di determinare la concentrazione o la dose di una sostanza in grado di causare un effetto facilmente osservabile in tempi rapidi. I principali effetti presi in esame sono la morte, l'immobilizzazione, la riduzione della crescita o la compromissione di una funzione caratteristica. La somministrazione dell'agente tossico avviene per contaminazione dell'acqua.

Le condizioni in cui si effettuano i saggi danno luogo a tre distinti tipi di approccio:

- test statici: si prepara una serie di soluzioni con concentrazioni al livello desiderato, senza ulteriori aggiunte di contaminante sino al termine della prova;
- test con rinnovo periodico della soluzione: si procede come nel caso del test statico, ma con un ricambio totale dell'acqua alla quale viene riaggiunto il tossico per ripristinare le concentrazioni;
- test a flusso continuo: un sistema automatico produce in continuo acqua alla concentrazione voluta al fine di mantenere la soluzione del test in stato stazionario.

Si tenga presente che la mancata osservazione di tossicità di tipo acuto non esclude la presenza di effetti cronici.

In *Tabella 2.2* sono elencati i pesci e gli invertebrati di largo impiego per questo tipo di applicazioni.

Acqua dolce	
Pesci	
Salmonidi	<i>Oncorhynchus mykiss</i> , <i>Salvelinus fontinalis</i>
Ciprinidi	<i>Pimephales promelas</i>
Ictaluridi	<i>Ictalurus punctatus</i>
Centrarchidi	<i>Lepomis macrochirus</i>
Invertebrati	
Cladoceri	<i>Daphnia magna</i> , <i>D. pulicaria</i> , <i>D. pulex</i>
Anfipodi	<i>Gammarus lacustris</i> , <i>G. fasciatus</i> , <i>G. pseudolimnaeus</i>
Decapodi	<i>Orconectes sp.</i> , <i>Cambarus sp.</i>
Ditteri	<i>Chironomus sp.</i>
Gasteropodi	<i>Physa integra</i>
Acqua di mare	
Pesci	
Ciprinodontidi	<i>Cyprinodon variegatus</i> , <i>Fundulus heteroclitus</i> , <i>F. similis</i>
Aterinidi	<i>Menidia sp.</i>
Invertebrati	
Copepodi	<i>Acartia tonsa</i> , <i>A. clausi</i>
Decapodi	<i>Peneus setiferus</i> , <i>P. duorarum</i> , <i>Palaemonetes pugio</i> , <i>P. vulgaris</i> , <i>Crangon septemspinosa</i> , <i>Mysidiopsis bahia</i> , <i>Callinectes sapidus</i> , <i>Uca sp.</i>
Lamellibranchi	<i>Crassostrea virginica</i> , <i>C. gigas</i>
Policheti	<i>Capitella capitata</i> , <i>Neanthes sp.</i>

Tabella 2.2 Pesci ed invertebrati correntemente impiegati nei saggi di tossicità acuta
[Provini et al., 1998]

Metodi di valutazione della tossicità con pesci

I metodi per il rilevamento di effetti diversi dalla morte per i pesci si basano su manifestazioni di tipo:

- morfologico: osservazione di alterazioni strutturali di tessuti e cellule di organi come le branchie, il fegato, il rene, le gonadi;
- fisiologico: rilevamento dell'attività elettrocardiografica o respiratoria, misura della diuresi, valutazione della resistenza al nuoto;
- biochimico: determinazione di vari indicatori di stress quali, ad esempio, ormoni e enzimi;
- biologico: osservazioni riguardo anomalie nel ciclo riproduttivo;
- comportamentale: osservazione di effetti di allontanamento o fuga dalla zona perturbata dal tossico.

Metodo di valutazione della tossicità acuta con *Cyprinodon variegatus*.

Questa prova viene effettuata sul pesce *Cyprinodon variegatus* e serve per valutare la presenza di inquinanti in effluenti sversati in acque marine. La durata massima del saggio è di 96 ore e viene effettuato su soggetti coetanei di età compresa tra 1 e 14 giorni in un campione di acqua di scarico a cinque diverse diluizioni. Al termine della prova si elabora il numero di individui deceduti alle diverse diluizioni al fine di stimare la diluizione letale per il 50% dei soggetti (LC₅₀).

Metodo di valutazione della tossicità acuta con trota iridea (*Oncorhynchus mykiss*). I soggetti utilizzati sono esemplari giovani di trota iridea. Il saggio viene condotto su campioni di effluenti e su acque prelevate da corpi idrici recettori. Nel primo caso i pesci sono esposti a cinque diluizioni di uno scarico e al termine del periodo di esposizione si determina la LC₅₀ contando i pesci deceduti. Nel caso del corpo idrico recettore, invece, si ricorre più spesso ad un unico campione non diluito poiché raramente il corpo idrico dà luogo a effetti tossici acuti di tale entità da permettere di valutare la relazione “concentrazione-risposta”. Il risultato, in questo caso, si basa sulla percentuale di organismi deceduti e su un esame statistico della sua significatività.

Metodi della valutazione della tossicità con crostacei

Gran parte dei test di tossicità sono condotti su crostacei, in particolare sul genere *Daphnia*. Di seguito vengono descritti i principi di alcuni di questi test.

Metodi di valutazione della tossicità con *Daphnia*. L'organismo utilizzato per il saggio è il crostaceo cladocero della specie *Daphnia magna*. Gli organismi impiegati sono i neonati di età inferiore alle 24 ore (chiamati dafnidi). Si procede allestendo una serie di recipienti, di volume contenuto, contenenti soluzioni con concentrazioni di sostanza tossica in progressione geometrica. I dafnidi vengono posti nei suddetti contenitori di prova mantenuti in condizioni standard di illuminazione e temperatura per l'intera durata dell'esperimento (24÷96 ore). Allo scadere del tempo si contano gli animali immobili che non sono in grado di riprendere a nuotare anche se stimolati e si calcola la IC_{50} , ovvero la concentrazione immobilizzante il 50% degli esposti.

Metodo di valutazione della tossicità acuta con *Ceriodaphnia dubia*. Questo metodo viene utilizzato per valutare se in effluenti di scarico o in acque superficiali la concentrazione di inquinanti è tale da causare effetti tossici acuti sul crostaceo d'acqua dolce *Ceriodaphnia dubia*. Giovani individui di crostacei vengono esposti per un tempo massimo di 48 ore (eventualmente prolungabile a 96 ore) a campioni dei quali si vuole misurare la tossicità acuta. Generalmente un campione di acqua di scarico è saggiato ad almeno cinque diluizioni. Elaborando i dati di mortalità si calcola il valore della LC_{50} . Nel caso di acque di corpi idrici la prova si limita a valutare la significatività statistica di pochi eventuali decessi in un campione non diluito.

Metodo di valutazione della tossicità acuta con *Mysidopsis bahia*. La prova viene effettuata su campioni di acque di scarico e di corpi idrici con il crostaceo marino *Mysidopsis bahia*. Esemplari di età compresa tra 1 e 5 giorni vengono posti in cinque campioni di effluente a diversa concentrazione. I decessi osservati permettono di valutare la LC_{50} . Nel caso di acqua di mare dell'a-

rea recettrice ci si limita ad indagare l'eventuale risposta degli organismi in un campione non diluito.

Metodi della valutazione della tossicità con batteri

Nei saggi condotti su batteri si studiano l'inibizione della crescita e la sopravvivenza in coltura di specie come *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *P. Putida*. Altri parametri considerati sono l'assunzione di glucosio e altri substrati e la velocità di respirazione. Recentemente è comparsa una metodica che utilizza le risposte di batteri bioluminescenti appartenenti alle specie *Photobacterium phosphoreum*, *Vibrio harveyi* e *Vibrio fischeri*. La bioluminescenza scaturisce da una reazione enzimatica ed è molto sensibile alle sostanze tossiche. La perdita di luminescenza dovuta all'azione di un tossico viene misurata con appositi luminometri e permette di ricavare un valore di EC_{50} in tempi rapidi: i test durano 5÷15 minuti.

Metodo di valutazione della tossicità acuta con batteri bioluminescenti. Il metodo consente di valutare la tossicità acuta di campioni provenienti da corpi idrici d'acqua dolce, marina o salmastra utilizzando come risposta l'inibizione della bioluminescenza naturalmente emessa dai batteri marini della specie *Vibrio fischeri*. I batteri vengono messi a contatto con soluzioni a diverse diluizioni. Si misura la luminescenza iniziale I_0 , quella dopo 15 minuti, la I_{15} , e quella dopo 30 minuti, la I_{30} . Questa procedura deve essere ripetuta più volte. Infine si calcola l'inibizione percentuale di ciascuna diluizione del campione¹. Si calcolano poi le medie delle inibizioni percentuali delle repliche di ciascuna diluizione del campione. Seguendo opportune procedure è possibile convertire i dati così raccolti in valori di EC_{50} e EC_{20} .

¹ In questa trattazione i calcoli sono omessi, ma sono reperibili sul sito dell'Istituto di Ricerca Sulle Acque al link <http://www.irsacnr.it/ShPage.php?lang=it&pag=metod>

Metodi della valutazione della tossicità con alghe

Le ricerche con le alghe hanno avuto una notevole espansione a seguito delle problematiche legate all'eutrofizzazione delle acque interne. L'azione dei tossici si manifesta con un'inibizione reversibile della crescita che può divenire irreversibile. Le specie usate sono alghe unicellulari come, ad esempio, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Dunaliella tertiolecta* e *Skeletonema costatum*. I metodi si basano sul confronto tra la crescita di una popolazione di alghe in un mezzo colturale di riferimento e la crescita nello stesso mezzo additivato con concentrazioni della sostanza tossica in progressione geometrica. A tempi prefissati si effettuano campionamenti in modo da poter descrivere la crescita attraverso misure di densità di popolazione. Dalle diverse risposte ottenute si potrà ricavare il valore della EC₅₀. Il limite di questi test è dovuto al costo della strumentazione e alla durata del test.

2.5.2 Test di tossicità cronica

I saggi a lungo termine sono necessari nel caso di esposizioni di lunga durata. Si otterranno concentrazioni efficaci più contenute di quelle individuate nei test di tossicità acuta, soprattutto quando gli esperimenti sono condotti sull'intero ciclo di vita degli organismi o su più generazioni. La durata di queste prove varia dai 12 mesi o più per i pesci ad alcune settimane per gli invertebrati. Il trattamento prevede l'esposizione, oltre che degli individui adulti, anche degli stadi larvali e giovanili. Inoltre consente di valutare l'effetto dell'esposizione a un tossico sulla riproduzione.

In *Tabella 2.3* sono elencati i pesci e gli invertebrati di largo impiego per questo tipo di applicazioni.

Vertebrati	
Acqua dolce	
Ciprinidi	<i>Pimephales promelas</i>
Ciprinodontidi	<i>Jordanella floridae</i>
Salmonidi	<i>Salvelinus fontinalis</i>
Centrarchidi	<i>Lepomis macrochirus</i>
Acqua di mare	
Ciprinodontidi	<i>Cyprinodon variegatus</i>
Invertebrati	
Acqua dolce	
Cladoceri	<i>Daphnia magna</i>
Anfipodi	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>
Ditteri	<i>Chironomus tentans</i>
Acqua di mare	
Decapodi	<i>Mysidiopsis bahia</i>
Copepodi	<i>Acartia tonsa</i>
Policheti	<i>Capitella capitata</i>

Tabella 2.3 Animali impiegati nei test di tossicità cronica per i sistemi acquatici
[Provini et al., 1998]

Metodo di valutazione della tossicità cronica con *Cyprinodon variegatus*. Questo metodo viene utilizzato per valutare la tossicità subcronica di effluenti di scarico di acque di mare sul pesce *Cyprinodon variegatus*. Esemplari schiusi da meno di 24 ore vengono esposti ad un campione delle acque da esaminare per un periodo di 7 giorni. Gli effetti vengono valutati per cinque differenti diluizioni. Al termine del periodo di esposizione la mortalità e l'accrescimento dei pesci sono messi a confronto con le risposte di un gruppo di esemplari mantenuto come controllo. L'esame è condotto con metodi statistici e permette di valutare la concentrazione di scarico che non riduce significativamente sia la sopravvivenza che l'accrescimento degli animali (NOEC – *No Observed Effect Concentration*). Le percentuali di organismi deceduti possono es-

sere elaborate per ottenere il valore della LC_{50} . Questo valore può essere calcolato per tempi di esposizione crescenti sino al termine massimo dei sette giorni del saggio. Nel caso in cui si voglia effettuare la prova su acqua di mare, gli organismi sono esposti al campione tal quale.

Metodo di valutazione della tossicità cronica con *Ceriodaphnia dubia*. Il metodo viene applicato qualora si voglia indagare la presenza in un effluente di scarico o in un'acqua superficiale di inquinanti a concentrazioni tali da causare effetti tossici di tipo cronico sul crostaceo *Ceriodaphnia dubia*. Gli individui neonati sono esposti per 7 giorni a campioni acquosi con cinque diluizioni. Nell'arco di sette giorni i neonati di questa specie raggiungono la maturità sessuale e sono in grado di produrre, a loro volta, tre schiuse di nuovi individui. Solitamente un campione capace di effetti cronici manifesta la propria tossicità inibendo l'attività riproduttiva del cladocero, ma anche alterandone l'accrescimento. A saggio ultimato, i dati relativi all'accrescimento si ottengono misurando il peso secco oppure, più semplicemente, la lunghezza corporea. Confrontando la riproduzione e la crescita con quella di organismi mantenuti come controllo, è possibile individuare il valore di NOEC. Elaborando gli eventuali dati di mortalità si calcola la LC_{50} a diversi tempi di esposizione, sino a un massimo di sette giorni.

Metodi di valutazione della tossicità cronica con *Mysidopsis bahia*. Questo metodo stima la tossicità subcronica di effluenti di scarico o di acque naturali sul crostaceo marino *Mysidopsis bahia*. Giovani esemplari di 7 giorni di età sono esposti ad uno scarico acquoso o all'acqua di mare. Nel caso la procedura venga effettuata per un effluente, gli organismi sono messi a contatto con cinque diluizioni per sette giorni. Al termine di questi, vengono esaminati la sopravvivenza, l'accrescimento e la fecondità mettendoli a confronto con i risultati di controllo. In questa maniera si può individuare il valore di NOEC e, elaborando gli eventuali decessi, quello della LC_{50} per tempi crescenti di esposizione, fino al limite massimo di sette giorni. Anche in questo caso, se si svolge la prova

su acque di mare, i crostacei vengono messi a contatto con il campione non diluito.

3. Abbattimento della tossicità e rimozione di inquinanti in tracce

3.1 Generalità

I tradizionali impianti a fanghi attivi sono progettati in modo tale da degradare la sostanza organica presente nel liquame che, collettato nelle fognature, arriva nel depuratore. I trattamenti che qui avvengono fanno sì che l'acqua sversata nell'effluente sia incolore e inodore, a contenuto di sostanza organica e altre sostanze (come ad esempio fosforo e azoto) regolamentato da limiti di legge.

Durante questi processi molte sostanze chimiche vengono rimosse, mentre altre raggiungono il corpo superficiale posto a valle dell'impianto. La necessità di trovare trattamenti alternativi che garantiscano una migliore qualità dell'effluente è dettata non solo dalla normative sempre più restrittive ma anche dal potenziale riutilizzo a scopo non potabile.

Recentemente è stato notato che l'introduzione di trattamenti avanzati, come quelli a membrane biologiche, ha portato ad un abbattimento della tossicità e ad una rimozione dei microinquinanti per effetto delle membrane stesse. In particolare l'ultrafiltrazione e l'osmosi inversa sembrano essere i processi più interessanti in tal senso. L'ultrafiltrazione presenta un'elevata efficienza nella rimozione di alcuni composti organici colloidali mentre l'osmosi inversa rimuove la maggior parte dei composti organici e inorganici.

3.2 Analisi dei dati

La *Tabella 3.1* riportata di seguito si prefigge l'obiettivo di raccogliere dati da svariati articoli scientifici al fine di valutare la differenza di parametri in uscita tra sistemi a membrane biologiche e sistemi tradizionali a fanghi attivi a pari valori di input.

In	Out (MBR)	Out (CAS)	Fonte
Test di tossicità			
<i>Vibrio fischeri</i> [%I]			
54÷95	5÷22	19÷37	Farré et al., 2007
<i>Daphnia magna</i> [% mortalità]			
70	65 (UF)	-	Cao et al., 2008
70	~ 0 (RO)	-	Cao et al., 2008
<i>Polytox</i> (consorzio di batteri) [%I]			
0÷35	< 30	-	Mendonça et al., 2008
Inquinanti in tracce			
<i>Triclosan</i> [ng/L]			
400÷9400	100÷600	200÷700	Farré et al., 2007
-	16	87	Lundström et al., 2010
<i>Methyl triclosan</i> [ng/L]			
100÷1000	0	0÷200	Farré et al., 2007

In	Out (MBR)	Out (CAS)	Fonte
<i>Nonilfenolo</i> [ng/L]			
-	7500	12000	Lundström et al., 2010
<i>Bisfenolo A</i> [ng/L]			
-	62	1700	Lundström et al., 2010
<i>NH₄⁺-N</i> [mg/L]			
1.9	1.1 (UF)	1.7	Cao et al., 2008
1.9	0.1 (RO)	1.7	Cao et al., 2008
19.90	0.53	-	Hospido et al., 2011
26	10.8	-	Libralato et al., 2010
<i>PO₄³⁻-P</i> [mg/L]			
2.81	0.42	-	Hospido et al., 2011
3.09	0.77	-	Libralato et al., 2010

Tabella 3.1 Dati di confronto tra bioreattori a membrane (MBR) e impianti convenzionali (CAS). *UF* = ultrafiltrazione; *RO* = osmosi inversa; *%I* = percentuale di inibizione

Dalla tabella si può chiaramente vedere la differenza tra la maggiore efficienza degli impianti a membrana rispetto a quella degli impianti tradizionali a fanghi attivi. In alcuni casi non è riportata la concentrazione in ingresso e quindi non è possibile calcolare il rendimento; tuttavia è possibile osservare la notevole diversità tra la concentrazione in uscita dalle due tipologie di impianti. Altri studi non riportano i valori relativi agli impianti tradizionali ma si può comunque

apprezzare l'alto rendimento di abbattimento di sostanze tossiche e di inquinanti in tracce ad opera di membrane. Alcune misurazioni sono state condotte confrontando non solo i trattamenti convenzionali e quelli avanzati a membrane, ma valutando anche i diversi effetti dovuti a membrane a ultrafiltrazione (UF) e osmosi inversa (RO) [Cao et al., 2008]. Come si può osservare dai test con *Daphnia magna* e dalle misure delle concentrazioni di NH_4^+-N , i migliori risultati sono ottenuti per mezzo del processo a osmosi inversa. Altri dati non inseriti nella tabella soprastante mostrano che l'ultrafiltrazione, applicata sia alle acque reflue domestiche che industriali, è responsabile della superiore qualità degli effluenti nonostante sporadicamente alcuni limiti relativi all'ecotossicità siano stati ecceduti [Libralato et al., 2010].

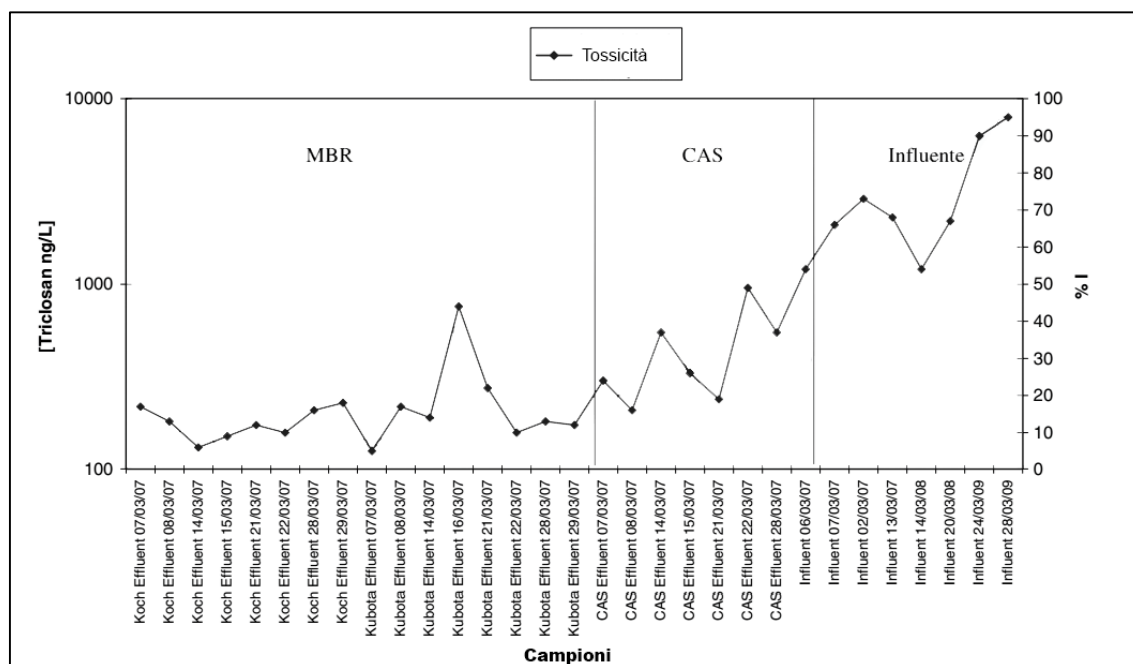


Figura 3.1 Tossicità espressa come percentuale di inibizione della bioluminescenza per acque reflue nell'influente e a seguito di un trattamento convenzionale (CAS) e a membrane Koch e Kubota (MBR) [Farré et al., 2007]

Il grafico in *Figura 3.1* illustra in maniera più dettagliata i dati raccolti nella *Tabella 3.1*; è possibile, infatti, seguire l'andamento decrescente della percentuale di inibizione della bioluminescenza dei batteri della specie *Vibrio fischeri* e della

concentrazione di *Triclosan*, a partire dall'influente, passando per i trattamenti tradizionali, fino agli impianti MBR dove si confrontano due membrane di produttori diversi (Kubota e Koch).

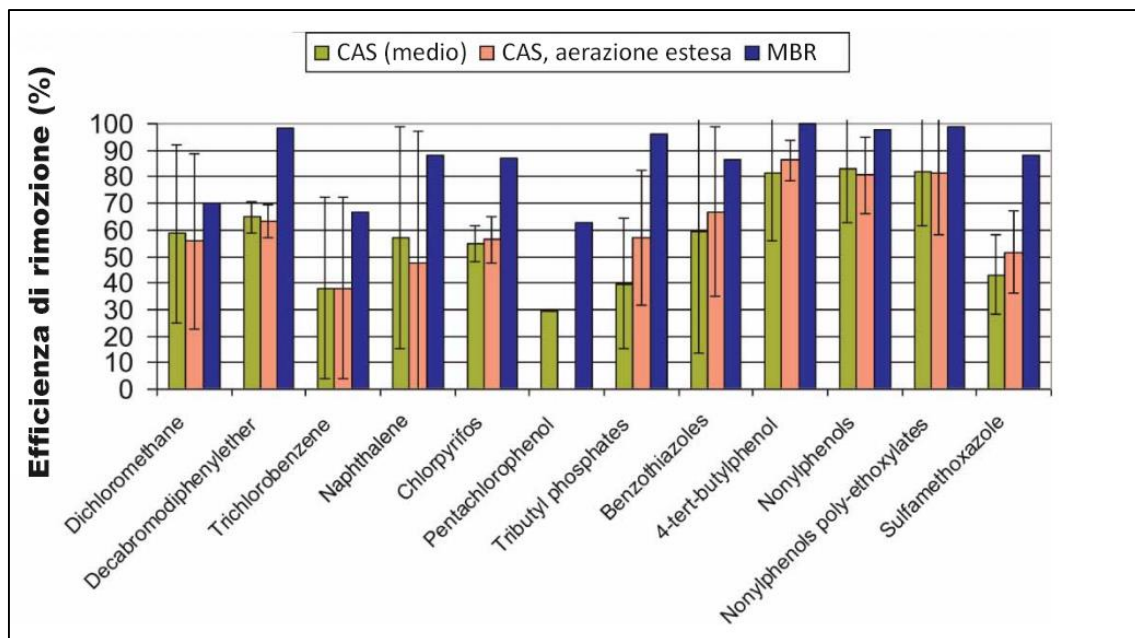


Figura 3.2 Confronto dell'efficienza di rimozione di microinquinanti organici in impianti tradizionali (CAS) e a membrane biologiche (MBR) [Lazarova et al., 2012]

La *Figura 3.2* evidenzia la migliore efficienza di rimozione di microinquinanti organici ad opera di membrane rispetto a due tipologie di impianti convenzionali. Per diverse sostanze la rimozione degli MBR è prossima al 100%, discostandosi di parecchio dagli altri valori.

Da altre prove si è osservato che i sistemi MBR sono in grado di ridurre parzialmente la citotossicità di alcune sostanze anche se un trattamento terziario è comunque necessario per eliminarle completamente [Delgado et al., 2010]. Probabilmente questi tossici sono assorbiti da sostanze umiche o sostanze organiche derivanti dalla lisi cellulare che, però, contribuiscono fortemente al fenomeno del *fouling* delle membrane.

3.3 LCA – Life Cycle Assessment

Nel paragrafo precedente sono stati messi in risalto i vantaggi dei sistemi MBR per quanto concerne l'abbattimento della tossicità e la rimozione dei microinquinanti. L'elevata efficienza in questo campo porta a pensare che l'utilizzo delle membrane sia preferibile rispetto alle tecnologie tradizionali. Tuttavia, prima di prendere una decisione in tal senso, è opportuno valutare anche tutti gli altri impatti che il trattamento in esame può avere sull'ambiente. Per questo motivo si fa riferimento alla LCA (*Life Cycle Assessment* o in italiano *valutazione del ciclo di vita*). In generale, la LCA è un metodo che valuta un insieme di interazioni che un prodotto o un servizio ha con l'ambiente, considerando il suo intero ciclo di vita. Quest'ultimo include le fasi di preproduzione, produzione, distribuzione, uso (anche riuso e manutenzione), riciclaggio e dismissione finale. La LCA considera gli impatti ambientali nei confronti della salute umana, della qualità dell'ecosistema e dell'impoverimento delle risorse, considerando anche gli impatti di tipo economico e sociale. Gli obiettivi della LCA sono quelli di fornire un quadro completo delle interazioni con l'ambiente di un prodotto o di un servizio, contribuendo a comprendere le conseguenze ambientali direttamente o indirettamente causate e quindi dare a chi ha potere decisionale (chi ha il compito di definire le normative) le informazioni necessarie per definire i comportamenti e gli effetti ambientali di una attività e identificare le opportunità di miglioramento al fine di raggiungere le migliori soluzioni per intervenire sulle condizioni ambientali.

In questa trattazione verranno analizzati il consumo energetico, la tossicità acquatica e la produzione di gas serra.

3.4 Analisi dei dati - LCA

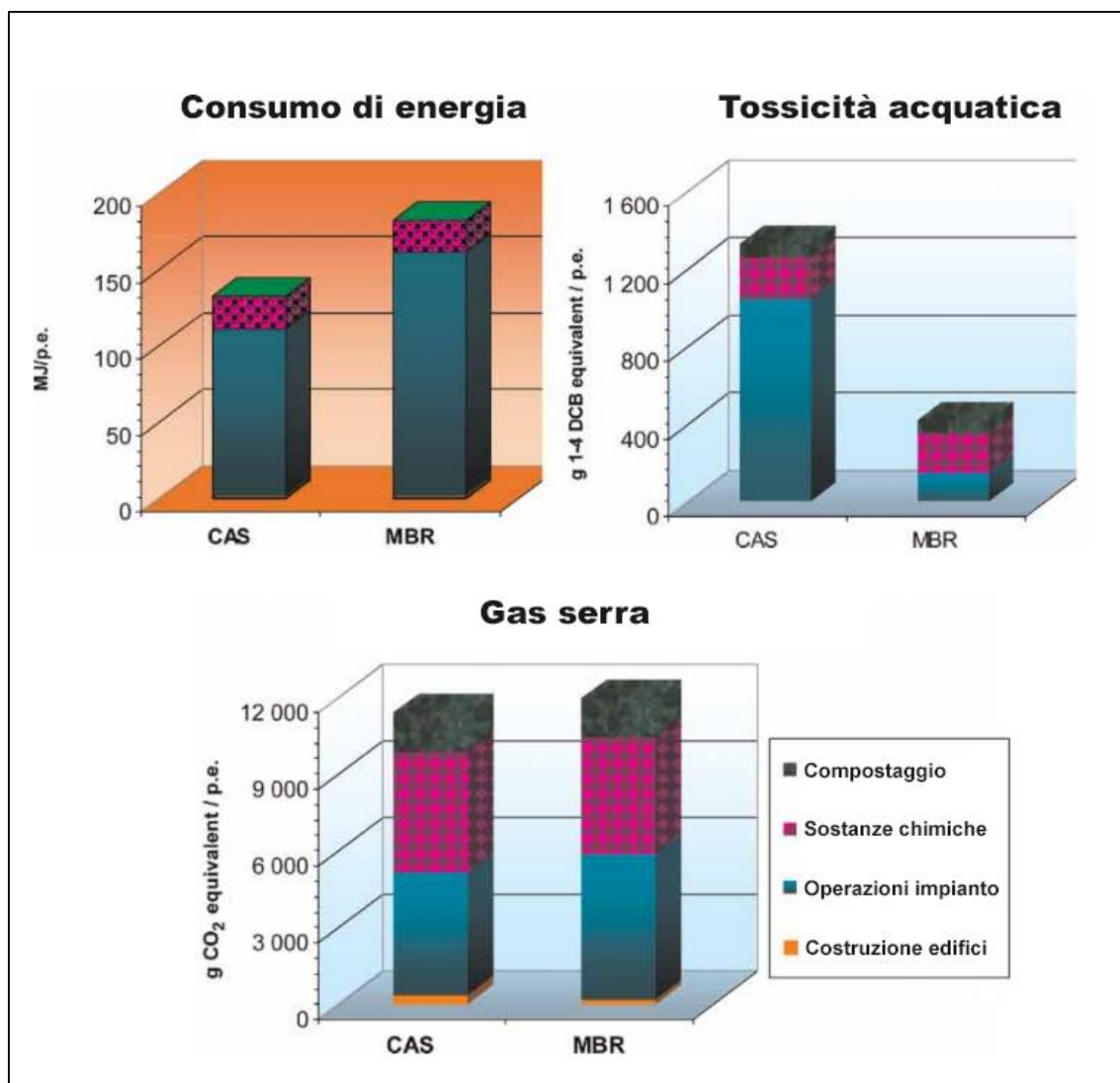


Figura 3.3 Risultati LCA relativi al consumo energetico, alla tossicità acquatica e alla produzione di gas serra in un impianto tradizionale (CAS) e a membrane biologiche (MBR) [Lazarova et al., 2012]

Nella *Figura 3.3* sono messi a confronto due impianti: uno a reattori a membrana (MBR) e uno tradizionale (CAS). Nel caso MBR si ha un elevato consumo energetico compensato, però, da un marcatamente minore impatto sulla tossicità acquatica. Non ci sono invece differenze sostanziali relativamente alla produzione di gas serra che è lievemente maggiore nel caso MBR. Il miglioramento

della qualità dell'ambiente acquatico e una migliore protezione sanitaria sono di primaria importanza e dovrebbero pertanto essere i fattori discriminanti nell'analisi della LCA di soluzioni alternative per il trattamento delle acque. Sotto questo punto di vista i sistemi MBR hanno impatti più limitati a causa della migliore rimozione di azoto organico e fosforo dai solidi sospesi [Lazarova et al., 2012]. È importante sottolineare che gli strumenti attuali per la valutazione del ciclo di vita non considerano il potere disinfettante delle membrane. Spesso anche i microinquinanti e i metalli pesanti non sono inclusi in questa analisi a causa di mancanza di dati.

Altri dati di questo genere sono osservabili dalla *Figura 3.4*. Il confronto viene qui condotto tra diverse configurazioni di impianti MBR. Trascurando i dettagli impiantistici (per i quali fare riferimento all'articolo citato in bibliografia [Hospido et al., 2011]), è evidente che il consumo energetico rimane comunque piuttosto ingente.

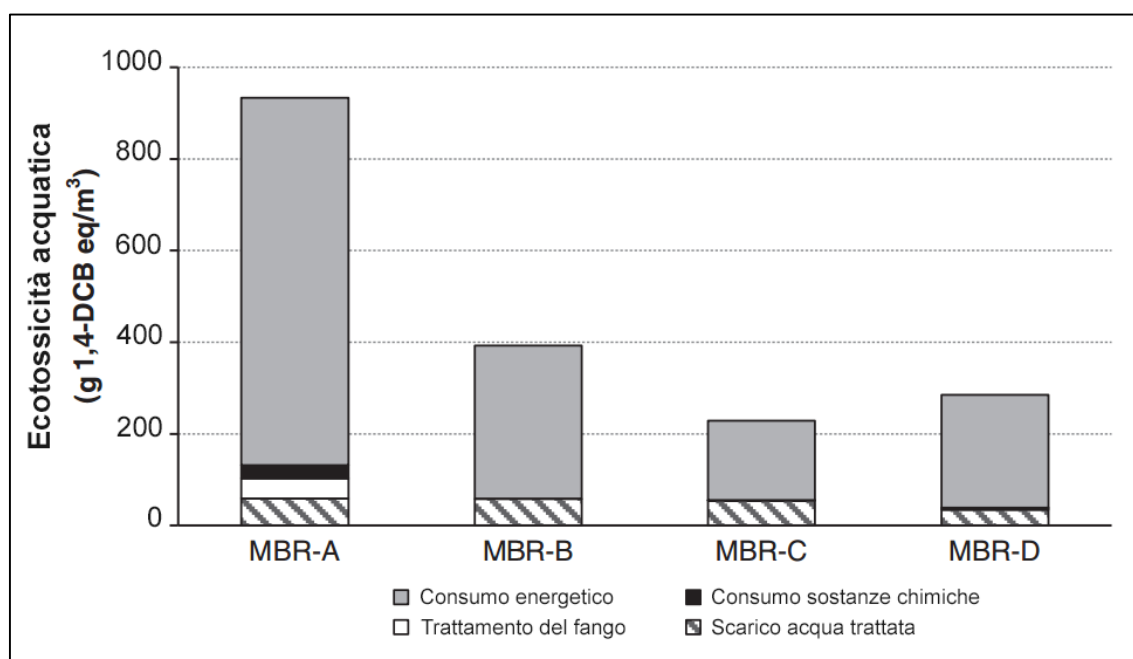


Figura 3.4 Potenziale di ecotossicità acquatica di impianti a membrane (MBR) aventi quattro diverse configurazioni [Hospido et al., 2011]

Volendo fare un confronto trasversale tra i valori relativi alla tossicità acquatica dei grafici in *Figura 3.3* e *Figura 3.4* è immediato notare che l'impatto maggiore tra quelli degli MBR è comunque inferiore a quello degli impianti tradizionali. Anche in altri studi [Wenzel et al., 2008] viene messo in risalto il grande impatto indotto dal consumo energetico. Tuttavia esso è dello stesso ordine di grandezza di quello evitato per merito della riduzione della concentrazione di svariate sostanze. È comunque richiesto valutare di volta in volta la situazione poiché non è scontato che si verifichi ma potrebbero esserci dei casi in cui l'impatto legato all'impianto incida maggiormente rispetto a quello evitato dalla migliore rimozione di microinquinanti dall'effluente.

4. Conclusioni

Al termine di questa trattazione si può affermare che gli effluenti di un impianto in cui siano installate membrane biologiche siano caratterizzati da migliori qualità, sia per quanto riguarda l'abbattimento della tossicità che per la rimozione dei microinquinanti. Negli impianti di depurazione delle acque reflue sembrerebbe pertanto preferibile l'utilizzo di bioreattori a membrane (MBR) relativamente alla salvaguardia dell'ambiente ed in particolare degli ecosistemi acquatici dei corpi idrici ricettori se paragonato a trattamenti convenzionali a fanghi attivi.

Al contrario, soffermandosi sull'aspetto economico, gli alti costi richiesti dall'acquisto delle membrane e dal consumo energetico necessario per il loro funzionamento scoraggiano l'utilizzo di questo trattamento avanzato. L'onere energetico va considerato, oltre che per una questione di spese, anche per la maggiore emissione di CO₂ legata alla produzione e al consumo di energia.

Essendo entrambi gli aspetti appena descritti, cioè quello ambientale e quello economico, molto importanti, è consigliabile analizzare la situazione di caso in caso con l'obiettivo di valutare quali siano i rapporti tra benefici e svantaggi che derivano dall'impiego di questa tecnologia. Poiché non è semplice scegliere quale obiettivo perseguire e quale invece "sacrificare", sarebbe utile avere a disposizione i dati della LCA (*Life Cycle Assessment*). In questa maniera è possibile prendere decisioni considerando gli impatti positivi e negativi che l'impianto scelto ha sull'ambiente per il suo intero ciclo di vita, dalla produzione fino allo smantellamento.

In futuro sarebbe opportuno introdurre nuovi parametri per il calcolo della LCA dell'impianto di cui ci si è occupati in questa ricerca. Ad esempio, la riduzione dell'ecotossicità acquatica e il controllo di odori e rumori sono indubbiamente fattori di una certa rilevanza in un contesto di salvaguardia ambientale. I dati

empirici relativi all'abbattimento della tossicità e alla rimozione dei microinquinanti non sono abbondanti. È consigliabile condurre numerose prove che permettano di averne a disposizione una varietà maggiore, in modo da poterne valutare anche la significatività statistica.

Bibliografia

- Andreottola G., Ferrari M., Guglielmi G., Ziglio G. - I reattori biologici a membrana per il trattamento delle acque reflue - Università degli studi di Trento – 2003
- Belluardo G. - La valutazione della tossicità del percolato di discarica – Tesi di laurea, Università degli studi di Brescia, 2003
- Cao N., Yang M., Zhang Y., Hu J., Ike M., Hirotsuji J., Matsui H., Inoue D., Sei K. - Evaluation of wastewater reclamation technologies based on in vitro and in vivo bioassays – Science Direct – 2008
- Collivignarelli C. - Lucidi del corso di "Ingegneria sanitaria-ambientale" – Corso di laurea in ingegneria per l'ambiente e il territorio – Università degli studi di Brescia – 2011
- Delgado L. F., Faucet-Marquis V., Pfohl-Leszkowicz A., Dorandeu C., Marion B., Schetrite S., Albasi C. - Cytotoxicity micropollutant removal in a crossflow membrane bioreactor – Bioresource Technology – 2010
- Durante F., Torregrossa M. - Trattamenti a membrane - Corso di impianti di trattamenti sanitari-ambientali - Università di Palermo – 2004
- Farré M., Asperger D., Kantiani L., Gonzalez S., Petrovic M., Barcelò D. - Assessment of the acute toxicity of triclosan and methyl triclosan in wastewater based on the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri* - Springer – 2007
- Hospido A., Sanchez I., Rodriguez-Garcia G., Iglesias A., Buntner D., Reif R., Moreira M.T., Feijoo G. - Are all membrane reactors equal from an environmental point of view? - Desalination – 2011
- it.wikipedia.org

- Judd S. - The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment - Elsevier – 2006
- Koros W. J., Ma Y. H., Shimizu T. - Terminology for membranes and membrane processes - Iupac recommendations - Journal of Membrane Science – 1996
- Lazarova V., Martin Ruel S., Barillon B., Dauthuille P. - The role of MBR technology for the improvement of environmental footprint of wastewater treatment - Water Science & Technology – 2012
- Libralato G., Volpi Ghirardini A., Avezzù F. - How toxic is toxic? A proposal for wastewater toxicity hazard assessment - Ecotoxicology and Environmental Safety – 2010
- Libralato G., Volpi Ghirardini A., Avezzù F. - Toxicity removal efficiency of decentralised sequencing batch reactor and ultra-filtration membrane bioreactors - Science Direct – 2010
- Loda N., Ziliani E. - Monitoraggio della microfauna e del fiocco del fango attivo di un impianto MBR - Tesi di laurea, Università degli studi di Brescia - 2011
- Lundström E., Adolfsson-Erici M., Alsberg T., Björlenius B., Eklund B., Lavén M., Breitholtz M. - Characterization of additional sewage treatment technologies: Ecotoxicological effects and levels of selected pharmaceuticals, hormones and endocrine disruptors - Ecotoxicology and Environmental Safety - 2010
- Manahan S. E. - Fundamentals of Environmental Chemistry - Boca Raton: CRC Press LLC – 2001
- Mendonça E., Picado A., Paixao S. M., Silva L., Cunha M. A., Leitao S., Moura I., Cortez C., Brito F. - Ecotoxicity tests in the environmental anal-

ysis of wastewater treatment plants: Case study in Portugal – Journal of Hazardous Materials – 2008

- Pedrazzani R. - Lucidi del corso di "Chimica ambientale ed ecologica" – Corso di laurea in ingegneria per l'ambiente e il territorio – Università degli studi di Brescia - 2011
- Perin G. - Ecotossicologia: sistema ambiente – Università Ca' Foscari, Venezia - Edizione 27/03/2004
- Provini A., Galassi S., Marchetti R. - Ecologia applicata – Città Studi edizioni – 1998
- Sorlini S. - Lucidi del corso di "Trattamenti avanzati delle acque di rifiuto" - Corso di laurea in ingegneria per l'ambiente e il territorio - Università degli studi di Brescia - 2012
- technologyreport.mecadi.com
- Wenzel H., Larsen H. F., Clauson-Kaas J., Høibye L., Jacobsen B. N. - Weighing environmental advantages and disadvantages of advanced wastewater treatment of micro-pollutants using environmental life cycle assessment – Water Science & Technology – 2008
- www.acqua-depurazione.it
- www.irsacnr.it

Indice delle figure

Figura 1.1 Schema a blocchi del trattamento di depurazione tradizionale a fanghi attivi	2
Figura 1.2 Confronto tra processo tradizionale e MBR	3
Figura 1.3 Schema di modulo a spirale avvolta [it.wikipedia.org]	9
Figura 1.4 Schema di modulo a fibre cave [Durante et al., 2004] Errore. Il segnalibro non è definito.	
Figura 1.5 Tipi di moduli tubolari [Durante et al., 2004] Errore. Il segnalibro non è definito.	
Figura 1.6 Schema di modulo planare [technologyreport.mecadi.com]	12
Figura 1.7 Schema di processo dead-end (sinistra) e cross-flow (destra) [Durante et al., 2004]	16
Figura 2.1 Curva dose-risposta – frequenza delle risposte	27
Figura 2.2 Curva dose-risposta – frequenza cumulativa delle risposte	28
Figura 2.3 Curva dose-risposta per due sostanze A e B aventi la stessa LC_{50} ma diversa pendenza (in scala logaritmica) [Belluardo, 2003]	29
Figura 3.1 Tossicità espressa come percentuale di inibizione della bioluminescenza per acque reflue nell'influente e a seguito di un trattamento convenzionale (CAS) e a membrane Koch e Kubota (MBR) [Farré et al., 2007]	46
Figura 3.2 Confronto dell'efficienza di rimozione di microinquinanti organici in impianti tradizionali (CAS) e a membrane biologiche (MBR) [Lazarova et al., 2012]	47
Figura 3.3 Risultati LCA relativi al consumo energetico, alla tossicità acquatica e alla produzione di gas serra in un impianto tradizionale (CAS) e a membrane biologiche (MBR) [Lazarova et al., 2012]	49
Figura 3.4 Potenziale di ecotossicità acquatica di impianti a membrane (MBR) aventi quattro diverse configurazioni [Hospido et al., 2011]	50

Indice delle tabelle

Tabella 1.1 Polimeri per la realizzazione di membrane -----	5
Tabella 1.2 Caratteristiche delle diverse geometrie-----	12
Tabella 1.3 Caratteristiche dei processi a membrana-----	15
Tabella 1.4 Vantaggi e svantaggi MBR [Sorlini, 2012]-----	18
Tabella 2.1 Giudizi di tossicità [Belluardo, 2003] -----	31
Tabella 2.2 Pesci ed invertebrate correntemente impiegati nei saggi di tossicità acuta [Provini et al., 1998] -----	35
Tabella 2.3 Animali impiegati nei test di tossicità cronica per i sistemi acquatici [Provini et al., 1998] -----	40
Tabella 3.1 Dati di confronto tra bioreattori a membrane (MBR) e impianti convenzionali (CAS). UF = ultrafiltrazione; RO = osmosi inversa; %I = percentuale di inibizione -----	45