

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e
dei Processi Sostenibili



**Politecnico
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

Modellazione cinetica di un fotobioreattore per la crescita delle microalghe

Relatore

Prof. Marco VANNI

Candidato

Vittorio BUSCARNERA

Marzo 2025

Sommario

La presente tesi si propone di applicare un modello cinetico a un sistema reattoristico, rappresentativo di un fotobioreattore esistente, per la produzione di microalghe. La complessità dei meccanismi biologici coinvolti rende particolarmente difficile la modellazione di tali sistemi. Tuttavia, lo sviluppo di un recente modello cinetico, chiamato BIO_ALGAE, ha concesso una previsione della dinamica del reattore.

Il modello presenta un elevato numero di parametri che, a causa della complessità dei meccanismi coinvolti, possono essere soggetti a errori di calcolo. Pertanto, la sua applicazione al sistema reattoristico ha richiesto una verifica preliminare di tali parametri. Successivamente, è stato possibile confrontare il nuovo modello con un prototipo precedentemente pubblicato e validato.

L'obiettivo principale del lavoro è l'ampliamento del prototipo mediante l'integrazione del nuovo modello, introducendo meccanismi aggiuntivi relativi alle microalghe, tra cui la dipendenza dal fosforo come nutriente. Questo rappresenta la base di partenza per lo studio della dinamica del reattore, ponendo l'attenzione anche alla produttività delle microalghe e al consumo di nutrienti. Un importante fenomeno correlato a questi aspetti è l'inibizione dovuta all'eccessiva presenza di anidride carbonica, che determina una riduzione della velocità di crescita e, di conseguenza, un minore sequestro di essa.

I risultati ottenuti hanno dimostrato la possibilità di realizzare sistemi operanti in regime stazionario, dipendenti dalla produttività e dal consumo. Generalizzando i calcoli, è possibile scrivere dei bilanci in funzione delle concentrazioni volute, determinando così un numero indefinito di configurazioni del sistema. Tuttavia, è necessario prestare attenzione all'eccessiva concentrazione di ossigeno, rappresentante una delle principali criticità dei fotobioreattori.

Indice

Elenco delle tabelle	III
Elenco delle figure	V
1 Introduzione	1
2 Stato dell'arte	5
2.1 Il processo di fotosintesi	5
2.1.1 I pigmenti fotosintetici	6
2.1.2 Fase luminosa	7
2.1.3 Fase oscura	8
2.2 Metabolismo delle microalghe	9
2.2.1 Dipendenza dalla luce	9
2.2.2 Dipendenza dalla temperatura	11
2.2.3 Dipendenza dal pH	12
2.2.4 Dipendenza dai nutrienti	12
2.3 Modelli matematici in letteratura	14
2.3.1 Modelli sulle microalghe	14
2.3.2 Modelli sui batteri	18
2.3.3 Modelli sui consorzi microalghe-batteri	19
3 Modello BIO_ALGAE	27
3.1 Modello a 19 componenti	27
3.1.1 Componenti	28
3.1.2 Processi	30
3.1.3 Matrice di Petersen	36
3.1.4 Calcolo e correzione dei coefficienti stechiometrici	38
3.2 Riadattamento dei 19 componenti	39
3.2.1 Componenti	40
3.2.2 Processi	41
3.2.3 Matrice di Petersen e coefficienti stechiometrici	42
3.3 Modello a 10 componenti	43
3.3.1 Componenti	44
3.3.2 Processi	44

3.3.3	Matrice di Petersen e coefficienti stechiometrici	45
3.4	Modello a 6 componenti	46
3.4.1	Componenti	46
3.4.2	Processi	47
3.4.3	Matrice di Petersen e coefficienti stechiometrici	48
4	Il caso studio	49
4.1	Il sistema in esame	49
4.2	Modellazione del sistema	51
4.2.1	Fluidodinamica	51
4.2.2	Modello reattoristico	54
4.3	Risoluzione del modello	57
4.3.1	Schema risolutivo	57
4.3.2	Descrizione del codice	59
5	Studio del modello	63
5.1	Calcoli iniziali	63
5.1.1	Scelta dei dati e correzione dei coefficienti	63
5.1.2	Profili ottenuti	66
5.2	Revisione del modello	68
5.2.1	Dati e correzione dei parametri	68
5.2.2	Profili ottenuti	71
5.3	Consumo dei nutrienti	73
5.3.1	Dati delle prove dinamiche	74
5.3.2	Profili ottenuti	75
5.3.3	Confronto sull'effetto della CO ₂	82
5.4	Prove in regime stazionario	86
5.4.1	Calcolo dei dati in input	86
5.4.2	Dati e profili ottenuti	89
6	Conclusione	95
A	Parametri del modello BIO_ALGAE	97
	Bibliografia	115

Elenco delle tabelle

2.1	Cinetiche dei processi in ASM-A [38]	22
2.2	Cinetiche dei processi in RWQM1 [9]	23
2.3	Cinetiche dei processi nel modello di Sah et al. [10]	25
3.1	Matrice di Petersen del modello a 19 componenti	37
3.2	Matrice di Petersen del modello a 13 componenti	43
3.3	Matrice di Petersen del modello a 10 componenti	46
3.4	Matrice di Petersen del modello a 6 componenti	48
4.1	Numero di equazioni da risolvere, ad ogni time step, al variare del numero di CSTR, di nodi e di componenti	62
5.1	Concentrazione iniziale dei componenti $[g/m^3]$	63
5.2	Dati di input dei calcoli iniziali	64
5.3	Inoculo dei nutrienti dei calcoli iniziali $[g/d]$	64
5.4	Confronto delle espressioni dei coefficienti stechiometrici tra il modello a 10 componenti e il modello a 19 componenti	69
5.5	Confronto dei coefficienti stechiometrici di decadimento e respirazione endogena	70
5.6	Concentrazione iniziale dei componenti nei calcoli di revisione $[g/m^3d]$. . .	70
5.7	Dati di input per il sistema	74
5.8	Concentrazione iniziale dei componenti nello studio del consumo di nutrienti	74
5.9	Matrice di Petersen del modello a 10 componenti, esplicitata rispetto ai valori dei parametri del modello	78
5.10	Matrice di Petersen del modello a 19 componenti riadattato, esplicitata rispetto ai valori dei parametri del modello	79
5.11	Concentrazione dei componenti estrapolati dal lavoro di [45]	83
5.12	Dati di input per il sistema semplificato	83
5.13	Valori delle concentrazioni di saturazione utilizzati al variare della percentuale di CO_2 utilizzata	84
5.14	Concentrazione dei componenti nella prima prova stazionaria	90
5.15	Condizioni per ottenere un sistema in stato stazionario, per tutte le prove sono stati impostati i valori di $S_{NH_4} = 0,1 g(N - NH_4^+)/m^3$ e $S_{PO_4} = 1 g(P - HPO_4^{2-})/m^3$	91

A.1	Valori dei parametri cinetici, modello a 19 componenti [11]	97
A.2	Valori dei parametri dei coefficienti stechiometrici, modello a 19 componenti [11]	100
A.3	Espressione matematica dei coefficienti stechiometrici, modello a 19 componenti [11]	102
A.4	Valori dei parametri cinetici e dei coefficienti stechiometrici, modello a 10 componenti [40]	108
A.5	Espressione matematica dei coefficienti stechiometrici, modello a 10 componenti [40]	111
A.6	Espressione matematica dei coefficienti stechiometrici, modello a 6 componenti	113

Elenco delle figure

1.1	Sintesi delle possibili funzioni svolte dalle microalghe. Immagine tratta da <i>Exploring the Impact of Environmental Conditions and Bioreactors on Microalgae Growth and Applications</i> [2].	2
2.1	Schema della fotosintesi clorofilliana. Immagina tratta da <i>Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology</i> [3].	5
2.2	Principali gruppi di pigmenti. Clorofilla (A). Ficobilina (B). Carotenoidi (C e D). Immagina tratta da <i>Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology</i> [3].	6
2.3	Rappresentazione grafica delle reazioni della fotosintesi durante la fase luminosa. Immagina tratta da <i>Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology</i> [3].	7
2.4	Step dei ciclo di Calvin-Benson. Immagina tratta da <i>Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology</i> [3].	8
2.5	Curva P/I. Immagine tratta da <i>Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology</i> [3].	10
2.6	Curve di velocità di crescita rispetto alla temperatura per diverse microalghe. Immagine tratta da <i>Temperature effect on microalgae: a crucial factor for outdoor production</i> [14].	11
2.7	Andamento nel tempo della biomassa microbica e della concentrazione dei nutrienti in un sistema chiuso. Immagine tratta da <i>Growth kinetic models for microalgae cultivation: A review</i> [5].	14
3.1	Schema generale semplificato del modello BIO_ALGAE che mostra l'interazione tra microalghe e batteri all'interno di un HRAP, in presenza e in assenza di luce. L'autore ha voluto segnalare i componenti che entrano all'interno del reattore con un *. Immagine tratta da <i>Integral microalgae-bacteria model (BIO_ALGAE): Application to wastewater high rate algal ponds</i> [11].	28
3.2	Schema generale semplificato del modello BIO_ALGAE a 10 componenti. Immagine tratta da <i>New mechanistic model to simulate microalgae growth</i> [40].	43

4.1	Schema del fotobioreattore in esame con descrizione dei vari componenti. Immagine tratta da <i>Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System</i> [43].	50
4.2	Rappresentazione isometrica 3D del fotobioreattore in esame. Immagine tratta da <i>Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System</i> [43].	50
4.3	Rappresentazione 3D del serbatoio, cross section sull'entrata del liquido (1), cross section sull'uscita del liquido (2), cross section sull'interfaccia tra la fase liquida e l'atmosfera (3). Immagine tratta da <i>Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System</i> [43].	51
4.4	Visualizzazione del campo di moto. Contour plot della magnitudo di velocità (A). Path lines del fluido (B). Rappresentazione vettoriale del campo di moto (C). Immagine tratta da <i>Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System</i> [43].	52
4.5	Risultati dell'esperimento con i traccianti. Contour plot della concentrazione di tracciante in tre tempi diversi, caso del tracciante proveniente dell'inlet (In alto). Concentrazione all'outlet dei traccianti in funzione del tempo (Centrale). Contour plot della concentrazione di tracciante in tre tempi diversi, caso del tracciante proveniente dall'interfaccia liquido-gas (In basso). Immagine tratta da <i>Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System</i> [43].	53
4.6	Distribuzione dei tempi di residenza a metà dei canali del pannello alveolato. Immagine tratta da <i>Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System</i> [43].	54
4.7	Schema del serbatoio visto secondo il modello risolutivo, a sinistra, e serbatoio suddiviso nelle regioni a differente comportamento fluidodinamico, a destra.	57
4.8	Schema del pannello alveolato visto secondo il modello risolutivo.	58
5.1	Curva interpolata dell'alimentazione di NH_4^+ dei calcoli iniziali.	65
5.2	Funzioni di temperatura (rosso) e di illuminazione (blu) nel tempo, nei calcoli iniziali.	65
5.3	Profili delle concentrazioni del confronto iniziale, modello a 10 componenti.	66
5.4	Profili delle concentrazioni del confronto iniziale, modello a 19 componenti.	67
5.5	Andamento delle funzioni corrette di temperatura (rosso) e di illuminazione (blu).	68

5.6	Confronto dei profili di X_{ALG} , S_{O_2} e S_{CO_2} , senza correzione della reazione di decadimento delle microalghe, $f_{ALG} = 0$ e $Y_{ALG} = 0$. Modello a 10 componenti nei grafici soprastanti, modello a 19 componenti nei grafici sottostanti.	71
5.7	Confronto dei profili di X_{ALG} , S_{O_2} e S_{CO_2} , dopo la correzione della reazione di decadimento delle microalghe, $f_{ALG} = 0,1$ e $Y_{ALG} = 0,62$. Modello a 10 componenti nei grafici soprastanti, modello a 19 componenti nei grafici sottostanti.	72
5.8	Confronto dei profili di X_{ALG} , S_{O_2} e S_{CO_2} , dopo la correzione della reazione di decadimento delle microalghe, $f_{ALG} = 0$ e $Y_{ALG} = 0$. Modello a 10 componenti nei grafici soprastanti, modello a 19 componenti nei grafici sottostanti.	73
5.9	Curve di X_{ALG} (a sinistra) e S_{CO_2} (a destra), a diverse portate in ingresso di CO_2 e con S_{HPO_4} in eccesso.	75
5.10	Curve di S_{NH_4} a diverse portate in ingresso di CO_2 e con S_{HPO_4} in eccesso.	76
5.11	Curve di X_{ALG} (a sinistra) e S_{CO_2} (a destra), a diverse portate in ingresso di CO_2 e con S_{NH_4} in eccesso.	77
5.12	Curve di S_{HPO_4} a diverse portate in ingresso di CO_2 e con S_{NH_4} in eccesso.	77
5.13	Curve di X_{ALG} (a sinistra) e di S_{NH_4} (a destra) a diverse concentrazioni iniziali di S_{NH_4}	79
5.14	Curve di X_{ALG} (a sinistra) e di S_{NH_4} (a destra) a diverse concentrazioni iniziali di S_{NH_4} , impostando $f_{ALG} = 0.1$ e $Y_{ALG} = 0.62$	80
5.15	Curve di X_{ALG} (a sinistra) e di S_{PO_4} (a destra) a diverse concentrazioni iniziali di S_{PO_4}	81
5.16	Profili ottenuti nelle prove di coltivazione di <i>Scenedesmus obliquus</i> SJTU-3, con alimentazione di CO_2 tramite corrente gassosa con frazioni pari a 0,03%, 5%, 10%, 20%, 30% e 50%. Immagine tratta da <i>CO₂ biofixation and fatty acid composition of Scenedesmus obliquus and Chlorella pyrenoidosa in response to different CO₂ levels</i> , [45].	82
5.17	Profili del sistema modellato tramite i 3 CSTR, con un'atmosfera a diverse percentuali di CO_2 e coefficienti di trasferimento pari a 4, 16 e 40 m/d (dall'alto verso il basso).	85
5.18	Curve dei bilanci su X_{ALG} (in nero) e su S_{O_2} (in rosso) al variare della concentrazione di ossigeno S_{O_2} , con condizioni di $X_{ALG} = 1500 g(COD)/m^3$ e $\tau = 35 d$	89
5.19	Curve dei bilanci per le condizioni di $X_{ALG} = 1500 g(COD)/m^3$ e $\tau = 15 d$, a sinistra, e curve per le medesime condizioni ma con $S_{NH_4} = 1 g(N - NH_4^+)/m^3$, a destra.	89
5.20	Profili del sistema allo stato stazionario ottenuto con i bilanci iniziali. Valido per $X_{ALG} = 1000 g(COD)/m^3$ e $\tau = 16,3 d$	90
5.21	Profili del sistema allo stato stazionario ottenuto con i bilanci generali. Valido per $X_{ALG} = 1000 g(COD)/m^3$ e $\tau = 17 d$	92
5.22	Profili del sistema allo stato stazionario ottenuto con i bilanci generali. Valido per $X_{ALG} = 1500 g(COD)/m^3$ e $\tau = 30 d$	93

5.23 Curve dei bilanci per le condizioni di $X_{ALG} = 1000g(COD)/m_3$, $\tau = 15d$ e
con $K_{O_2} = 4 m/d$, a sinistra, e $K_{O_2} = 8 m/d$ 94

Capitolo 1

Introduzione

Le microalghe sono un gruppo altamente diversificato di microrganismi fotosintetici comprendenti protisti eucarioti e cianobatteri procarioti. Grazie al loro metabolismo altamente adattabile, possono colonizzare diversi habitat, dalle regioni polari alle zone tropicali, e non necessariamente solo ambienti acquatici. Si stimano 50.000 specie esistenti, ma di queste solo 30.000 sono state studiate. Negli ultimi anni, è stata condotta un'estensiva raccolta di diverse specie, in virtù della loro capacità di sopravvivere in ambienti ostili e di produrre una vasta gamma di metaboliti secondari, utili in molteplici applicazioni [1].

Tra le applicazioni, una rilevante è il miglioramento ambientale, che include interventi sul cambiamento climatico, la riduzione dell'ecotossicità, l'ottimizzazione dell'uso del suolo e la gestione dell'esaurimento dei nutrienti [2]. Quest'ultimo si riferisce alla carenza di composti minerali essenziali per la crescita delle alghe, come azoto e ferro. L'aggiunta in piccole quantità di questi nutrienti potrebbe incrementare la crescita delle microalghe, contribuendo sia al sequestro di anidride carbonica sia a una maggiore produttività nella pesca [3].

Grazie alla loro attività fotosintetica, il consumo di anidride carbonica può essere finalizzato al sequestro di CO₂ e alla coltivazione della biomassa. Alleviando l'impatto dell'emissione dei gas serra con la possibile produzione di prodotti basati sulle microalghe [2].

La capacità delle microalghe di accumulare lipidi ha attirato l'attenzione sul loro potenziale nella produzione di biocarburanti, come il biodiesel. Attualmente prodotto soprattutto a partire da oli vegetali e grassi animali. Tuttavia, essendo prodotti anche per il consumo alimentare, il loro costo potrebbe aumentare e prevenire la concorrenza con la produzione del diesel tradizionale. Inoltre, la domanda di biodiesel ha superato la disponibilità di oli vegetali, e le materie prime attuali non sono sufficienti per soddisfare le esigenze di mercato. Per colmare questa lacuna, sarebbe necessario disporre di una quantità di terra coltivabile superiore a quella attualmente disponibile. A causa di queste criticità, è stato proposto l'utilizzo di materie non finalizzate all'uso alimentare, come l'olio di scarto, ma la loro quantità non è sufficiente a una produzione adeguata. L'utilizzo delle microalghe per la produzione di biocarburanti potrebbe superare questi limiti, eliminando la necessità di grandi spazi per la coltura e evitando la competizione con il mercato alimentare [4].

La produzione di lipidi, come acidi grassi polinsaturi, può essere utile anche nella sintesi di composti nutraceutici. Le microalghe possono anche produrre pigmenti come carotenoidi con capacità antiossidanti, ciò include β -catotene, zeaxantina e astaxantina. Questi composti, grazie ai loro benefici sulla salute, possono essere inclusi nel foraggio degli animali o nell'acquacoltura [2].

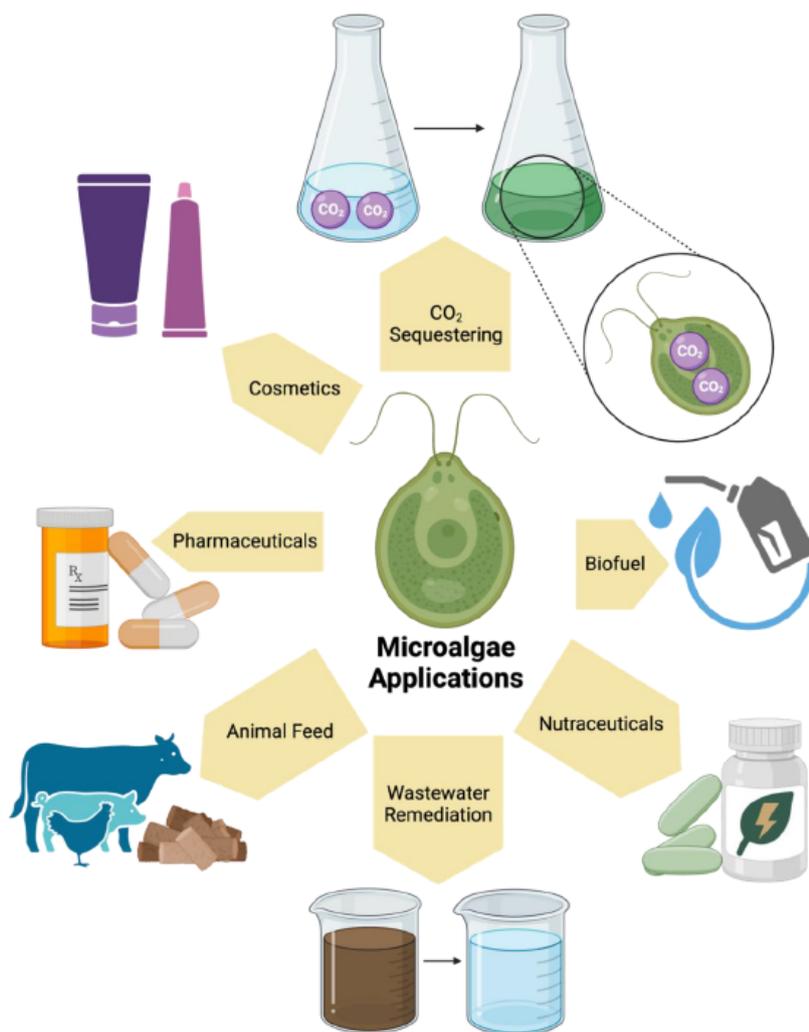


Figura 1.1: Sintesi delle possibili funzioni svolte dalle microalghe. Immagine tratta da *Exploring the Impact of Environmental Conditions and Bioreactors on Microalgae Growth and Applications* [2].

Un altro importante utilizzo è l'impiego di microalghe all'interno degli impianti per il trattamento delle acque reflue. Esse supportano l'attività svolta dai batteri, consumando gli ossidi minerali rilasciati da questi e fornendo l'ossigeno necessario al loro metabolismo.

Inoltre, impianti ottimizzati potrebbero consentire la produzione di bioprodotto o l'utilizzo della biomassa come foraggio [2, 3].

La coltivazione delle microalghe può avvenire in sistemi aperti, come vasche o lagune, o in sistemi chiusi, noti come fotobioreattori. Entrambi portano avanti delle reazioni biologiche grazie allo sfruttamento della luce [4].

I sistemi aperti sono generalmente più economici da realizzare e gestire, presentano una maggiore durabilità e risultano più adatti alla produzione su larga scala. Tuttavia, l'altezza del liquido deve essere limitata per garantire un'illuminazione uniforme su tutto il volume. Questi sistemi sono fortemente influenzati dalle condizioni climatiche esterne, le quali possono incidere sulla temperatura, sull'evaporazione e sulla radiazione luminosa disponibile. Inoltre, il sequestro di CO_2 è limitato dalla quantità presente in atmosfera. Un ulteriore svantaggio è la possibile esposizione ad altri microrganismi. Sebbene sia possibile una produzione più elevata rispetto ai fotobioreattori, richiedono l'uso di maggiore spazio [4].

I sistemi chiusi offrono, invece, una maggiore flessibilità e adattabilità alla coltivazione di specifiche specie di microalghe. Presentano una minore esposizione alla contaminazione e la luce viene fornita attraverso le pareti trasparenti del reattore. Le condizioni di crescita sono più controllate e il sequestro di CO_2 può avvenire in quantità superiori rispetto ai sistemi aperti. Tuttavia, la produzione è inferiore, sebbene avvenga in maggiore densità. Tra gli svantaggi di questo sistema si elencano il rischio di riscaldamento eccessivo, la formazione di bio-fouling, la limitata capacità di scambio dei gas, che, a sua volta, può provocare un accumulo di ossigeno disciolto, possibili danneggiamenti alle cellule e maggiori costi di produzione, insieme alla difficoltà di scale-up.

La produzione di microalghe può avvenire sia in sistemi in modalità batch che in continuo. Quest'ultima è generalmente preferibile, poiché consente un maggiore controllo sulla produzione e sulla qualità del prodotto. Tuttavia, può essere accompagnata da alcune difficoltà. È necessario avere a disposizione una corrente di alimentazione dei nutrienti e, in alcuni casi, anche di un inoculo iniziale coltivato in batch. Il fotobioreattore deve permettere una certa consistenza, per cui deve ricorrere a equipaggiamenti di maggior costo [4].

L'utilizzo dei modelli matematici consente di prevedere il comportamento del sistema e di ottimizzarne la gestione. La modellazione, inoltre, permette di fornire informazioni utili sulla produttività e sui costi operativi, anche in condizioni diverse [5]. Un modello può essere suddiviso in due parti principali: il modello cinetico, che descrive le reazioni biologiche coinvolte, e il modello reattoristico, che considera l'interazione tra la cinetica e la fluidodinamica del sistema.

La cinetica di tali sistemi è stata ampiamente studiata, al fine di isolarne i meccanismi controllanti. Dai primi modelli, come quello di Monod [6] e di Droop [7], si è giunti ai modelli più avanzati come gli ASM [8], per i batteri, o il modello RWQM1 [9], modello di Sah et al. [10] o il modello BIO_ALGAE [11], per le microalghe. Nella loro evoluzione sono stati accumulate le conoscenze utili a sviluppare descrizioni cinetiche sempre più complete e generalizzabili.

Nel presente lavoro, il modello BIO_ALGAE verrà utilizzato nella descrizione della cinetica all'interno del fotobioreattore ideato da Carone et al. [12]. Tuttavia, data la complessità dei meccanismi coinvolti e l'elevato numero di parametri, sarà necessaria una

verifica preliminare delle espressioni utilizzate. Questo rappresenterà il primo obiettivo dello studio.

Una volta consolidata la validità dei meccanismi descritti nel modello, verranno ampliate le sue funzioni, modificandolo verso la creazione di sotto-modelli utili per specifiche applicazioni. Uno di questi sarà incentrato sulla rimozione delle reazioni associate ai batteri ausiliari, mantenendo, tuttavia, alcuni dei meccanismi presenti, come la dipendenza delle microalghe dal fosforo.

Infine, lo studio della cinetica delle microalghe potrà permettere la creazione di sistemi operanti in regime stazionario, attraverso la definizione delle condizioni al contorno ottimali per il loro funzionamento.

Capitolo 2

Stato dell'arte

L'utilizzo delle microalghe, indipendentemente dalla loro funzione, pone la necessità di dover modellare un sistema per il loro studio. Tale sistema si deve basare sui meccanismi che governano il metabolismo e la cinetica dei microrganismi. Il lavoro svolto da Richmond [3] illustra accuratamente i fattori che li influenzano.

2.1 Il processo di fotosintesi

La principale qualità di questi microrganismi è la possibilità di poter effettuare la fotosintesi, ovvero, un processo capace di utilizzare l'energia della luce. In esso, dei componenti inorganici vengono convertiti in componenti organici grazie all'uso di una fonte luminosa. Il processo può essere rappresentato da una reazione di ossido-riduzione dove anidride carbonica e acqua vengono convertiti in carboidrati e ossigeno. Si divide in due parti, una fase luminosa, ovvero che avviene in presenza della luce, e una fase oscura, che avviene in assenza di essa. Nelle reazioni della fase luminosa, l'energia della luce viene convertita in energia chimica, creando un riducente biochimico, NADPH_2 , e un composto ad alta energia, ATP. Nella fase oscura, una serie di reazioni vengono portate avanti, da questi composti, per ridurre la CO_2 in carboidrati [3].

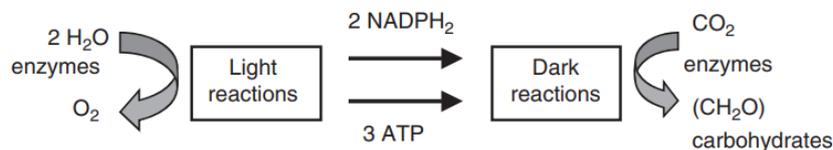


Figura 2.1: Schema della fotosintesi clorofilliana. Immagina tratta da *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycolgy* [3].

2.1.1 I pigmenti fotosintetici

I microrganismi che effettuano la fotosintesi utilizzano dei pigmenti che intercettano la luce. Essi si possono dividere in tre classi principali: clorofille, carotenoidi e ficobiline.

Le molecole di clorofilla (*Chl*) sono idrofobe e tipicamente associate in complessi Chl-proteina. Esse sono formate da un anello, detto tetrapirrolo, contenente un atomo di magnesio e un alcol terpenoide. Possono essere suddivise, in base alla struttura, in *Chl a*, *Chl b*, *Chl c* e *Chl d*. Inoltre, tutte hanno due maggiori bande di assorbimento, ovvero blu-verde (450 – 475 nm) e rosso (630 – 675 nm). Le *Chl a* sono presenti sia nel cuore dei centri di reazione sia come molecole deputate all'assorbimento della luce, affiancate da *Chl b* e *Chl c*. Ad eccezione di *Chl a*, le altre clorofille sono definite pigmenti accessori, poiché ampliano lo spettro di assorbimento della luce.

Anche i carotenoidi sono idrofobi e associati nei complessi Chl-proteina. Rappresentano un gruppo molto grande di molecole cromofore biologiche e assorbono la luce in un range tra 400 e 550 nm. Sono formati da due anelli a sei atomi di carbonio, congiunti da una catena idrocarburica a 18 atomi di carbonio con doppi legami. Svolgono diversi ruoli, come pigmenti accessori per la *Chl a*, entità strutturali tra i pigmenti che assorbono la luce e i complessi di reazione e, infine, come protezione in situazioni di stress.

Le ficobiline sono molecole idrofile, capaci di assorbire bande blu-verdi, verdi, gialle e arancioni (500 – 650 nm). Sono tetrapirroli lineari e non contengono un atomo di magnesio, ma a differenza delle altre, sono covalentemente legate ad un'apoproteina [3].

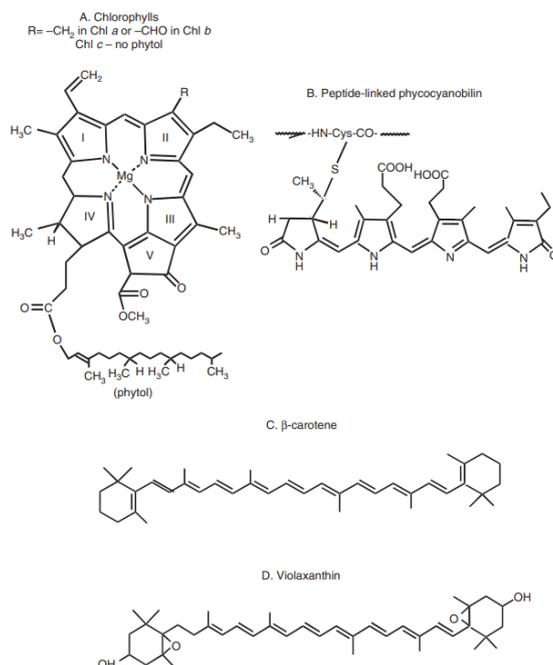


Figura 2.2: Principali gruppi di pigmenti. Clorofilla (A). Ficobilina (B). Carotenoidi (C e D). Immagina tratta da *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology* [3].

2.1.2 Fase luminosa

Le fasi di reazioni della luce avvengono nella membrana dei tilacoidei, ovvero un complesso sistema di sacche membranali. Tale membrana è formata da due tipi di lipidi, mono e digalattosilglicerolo, in una struttura a doppio layer e in cui sono incluse una serie di proteine. Essa contiene i 5 maggiori complessi necessari alla fotosintesi: le antenne che intercettano la luce, il fotosistema I (PS I) e il fotosistema II (PS II), entrambi contenenti un centro di reazione, il citocroma b_6/f e l'ATP sintetasi.

L'energia della luce, utilizzata nel processo di fotosintesi, viene intrappolata in due fotoreazioni portate avanti dai complessi PS I e PS II. Tali fotosistemi operano in serie, connessi da una catena di trasportatori di elettroni.

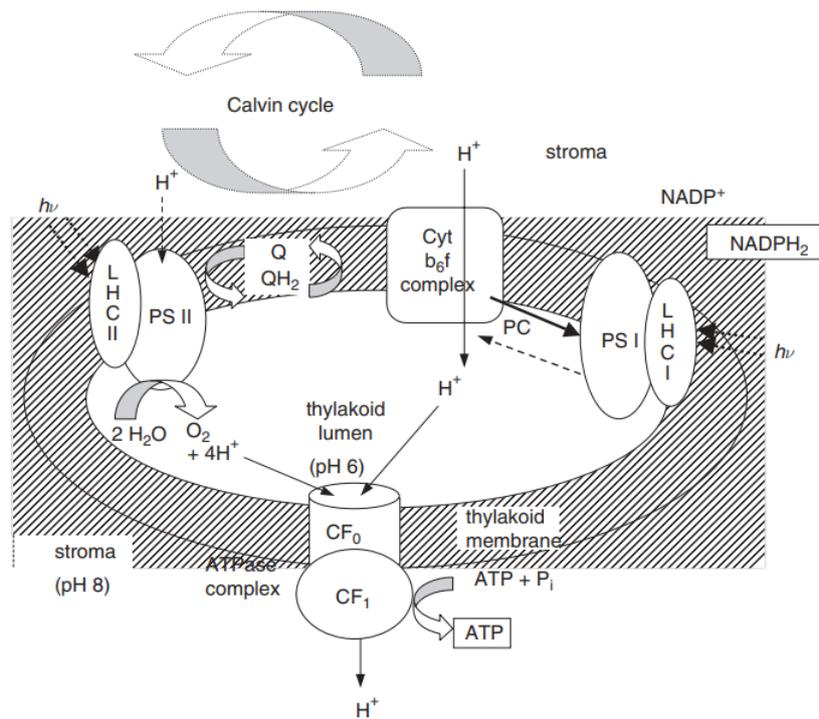


Figura 2.3: Rappresentazione grafica delle reazioni della fotosintesi durante la fase luminosa. Immagina tratta da *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology* [3].

Sotto l'effetto della luce, due elettroni vengono estratti dall'acqua, con produzione di O_2 , e trasportati dalla catena per produrre una molecola di NADPH $_2$. Simultaneamente, un protone viene trasportato dallo spazio esterno, chiamato stroma, all'interno del tilacoide, lume, formando un gradiente di pH. Tale gradiente viene sfruttato dall'ATP sintetasi per produrre ATP, utilizzando ADP e un gruppo fosfato (P_i) [3]. La reazione può essere sintetizzata nel seguente modo:



2.1.3 Fase oscura

Nella fase oscura della fotosintesi, avviene la fissazione della CO_2 tramite l'utilizzo di NADPH_2 e ATP, precedentemente prodotti. Per fissare una singola molecola di anidride carbonica sono necessarie 2 molecole di NADPH_2 e 3 di ATP.

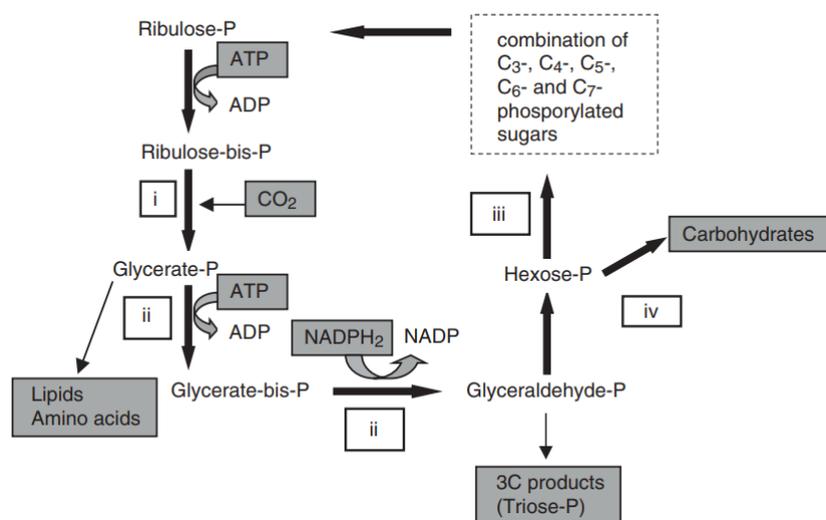
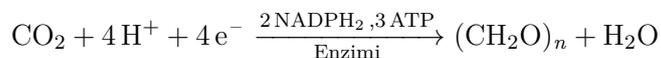


Figura 2.4: Step dei ciclo di Calvin-Benson. Immagina tratta da *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycolgy* [3].

Tale reazione è il risultato, in alcuni step, di un meccanismo chiamato ciclo di Calvin-Benson, dai nomi degli scopritori [3]. La conversione della CO_2 in zuccheri, o in altri composti, avviene in quattro fasi:

1. **Fase di carbossilazione:** il ribulosio bifosfato, precedentemente formatosi tramite l'aggiunta di un gruppo fosfato al ribulosio fosfato, reagisce con la CO_2 formando due molecole di fosfoglicerato. Tale reazione è catalizzata dall'enzima Rubisco.
2. **Fase di riduzione:** avviene una reazione di fosforilazione del fosfoglicerato, formando difosfoglicerato e ADP, successivamente viene utilizzato il NADPH_2 per ridurre la molecola in fosfogliceraldeide.
3. **Fase di rigenerazione:** viene prodotto nuovamente il ribulosio fosfato per la fissazione di ulteriore CO_2 tramite una serie di complicate reazioni combinanti i carboidrati a 3, 4, 5, 6 e 7 atomi di carbonio.
4. **Fase di produzione:** possono essere formati diversi tipi di prodotti in base all'intensità della luce, alla concentrazione di CO_2 , di O_2 e in base ad altre condizioni di nutrimento. I prodotto principalmente considerati sono i carboidrati, ma possono essere formati anche acidi grassi, amminoacidi e acidi organici.

2.2 Metabolismo delle microalghe

I processi precedentemente citati dipendono da più fattori, i quali possono generare risposte piuttosto complicate. La luce può essere anche la causa di fenomeni, sempre legati al metabolismo, come la fotoacclimatazione e la fotoinibizione. La quantità di nutrienti a disposizione, come carbonio, azoto e fosforo, pone le basi per il nutrimento delle microalghe. Infine, anche altri parametri possono influenzare il metabolismo, come la temperatura e il pH.

2.2.1 Dipendenza dalla luce

Fotosintesi

La luce è un'onda elettromagnetica che viaggia a una velocità di $c \sim 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$. In base alla lunghezza d'onda, la radiazione elettromagnetica può essere suddivisa in diverse componenti, i cui estremi vanno da 10^{-3} a 10^{-8} m . La luce visibile occupa una gamma di lunghezze d'onda che varia tra 380 e 750 nm, corrispondente approssimativamente alla radiazione fotosinteticamente attiva (*photosynthetically active radiation*, PAR).

Secondo la teoria quantistica, la radiazione elettromagnetica è composta da pacchetti discreti di energia chiamati fotoni o quanti. Ogni fotone trasporta un'energia pari a $e = h \cdot \nu$, dove $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, rappresenta la costante di Plank, e ν rappresenta la frequenza dell'onda. I pigmenti fotosintetici assorbono l'energia dei fotoni e la trasferiscono ai centri di reazione, dove viene utilizzata nei processi fotochimici. Perché ciò avvenga, un fotone deve possedere un'energia sufficiente ad eccitare un elettrone [13].

Una mole di composto deve assorbire l'energia di N fotoni, con $N = 6.023 \cdot 10^{23}$, ovvero il numero di Avogadro, per avviare una reazione. Questa quantità di energia, pari a $E = Nh\nu$, equivale a un Einstein, ossia $E = 6.023 \cdot 10^{23}$ quanti [13].

Nel sistema internazionale (SI), il flusso luminoso si misura in *lumen* (lm), mentre l'intensità luminosa in lux, ovvero $lm \text{ m}^{-2}$. Tuttavia, i fotobiologi preferiscono misurare l'energia luminosa incidente su una superficie tramite l'irradianza, espressa in unità di potenza su superficie ($W \text{ m}^{-2}$ o $J \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Poiché le reazioni fotochimiche dipendono dal numero di fotoni che raggiungono una superficie, è più opportuno esprimere l'irradianza come il numero di quanti che raggiungono la superficie nell'unità di tempo ($\mu\text{mol} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ o $\mu E \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) [3].

Uno strumento utile per analizzare la velocità di fotosintesi in relazione alla luce presente nell'ambiente è la curva P/I, mostrata in Figura 2.5. Questa curva viene raffigurata in un grafico in cui l'irradianza (I) è indicata nell'asse delle ascisse e la risposta della fotosintesi (P), espressa come CO₂ assimilata o O₂ prodotta, è riportata sull'asse delle ordinate. La curva può essere suddivisa in tre regioni principali: una zona in cui l'effetto dell'irraggiamento è limitante rispetto alla velocità della fotosintesi, con un andamento lineare, una zona in cui la fotosintesi raggiunge un valore di saturazione e, infine, una zona caratterizzata da un'inibizione all'aumentare dell'irraggiamento. Tra la risposta lineare e la zona di saturazione vi è una regione intermedia di transizione [3].

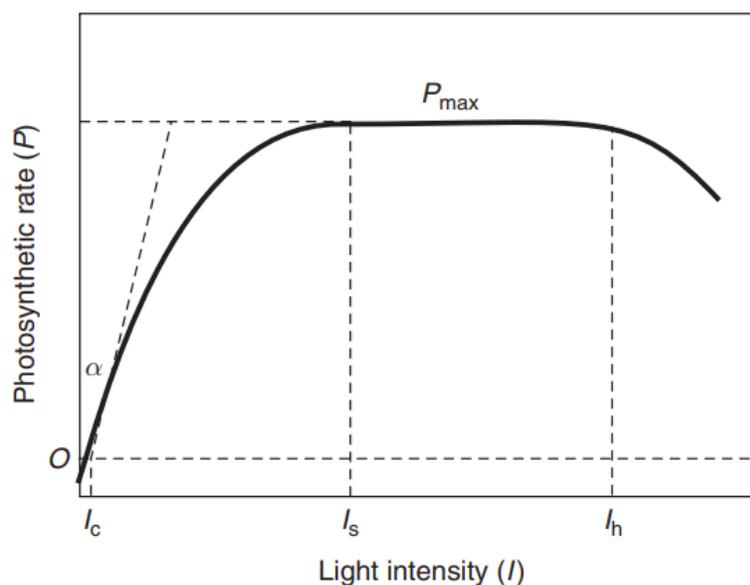


Figura 2.5: Curva P/I. Immagine tratta da *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology* [3].

Fotoacclimatazione

Una rapida variazione dell'irraggiamento può provocare un fenomeno noto come fotoacclimatazione, in cui le microalghe adottano dei meccanismi per riadattarsi all'eccesso o alla mancanza di energia. Questi processi comprendono cambiamenti ottici, biofisici, biochimici o strutturali. Un esempio è l'aumento dei complessi per la raccolta della luce nel momento in cui si registra un decremento dell'irraggiamento. Al contrario, all'aumentare dell'irraggiamento, le microalghe possono accumulare pigmenti al di fuori dei cloroplasti, sotto forma di globuli, che non trasferiscono l'energia ai centri di reazione [3].

Fotoinibizione

Un altro fenomeno che può avvenire è la fotoinibizione, un meccanismo che si manifesta soprattutto durante un irraggiamento eccessivo e prolungato, causando una diminuzione dell'attività di fotosintesi. Questo fenomeno è legato al danneggiamento dei complessi fotosintetici, a causa di un'eccessiva eccitazione. Inoltre, la sovraeccitazione può verificarsi anche nei casi di condizioni non ottimali, come temperature troppo basse o troppo alte o in condizioni di carenza dei nutrienti [3].

Fotorespirazione

La fotorespirazione è un processo in cui il carbonio organico viene convertito in CO_2 senza nessun guadagno metabolico. Dipende dalla concentrazione relativa di O_2/CO_2 . Un valore alto di tale rapporto stimola questo fenomeno. Per ottenere una velocità di consumo della

CO₂ alta è necessario diminuire tale rapporto, sia con l'arricchimento di CO₂ che con lo stripping di O₂ [3].

2.2.2 Dipendenza dalla temperatura

Il parametro maggiormente influenzante la cinetica delle microalghe, dopo la luce, è la temperatura. Nella produzione delle microalghe in reattori aperti la temperatura oscilla verosimilmente dai 10° ai 45°C, per cui si potrebbe superare la soglia massima di temperatura sopportabile. Infatti, molte specie di microalghe sono capaci di effettuare la fotosintesi e la divisione cellulare in un range tra i 15° e i 30°C, con valori ottimali che vanno dai 20° ai 25°C, a seconda della specie [14]. Esse riescono a tollerare temperature fino a 15°C al di sotto della temperatura ottimale, ma sopra soltanto di 2-4°C si potrebbe ottenere la perdita di tutta la biomassa attiva [4].

In situazioni in cui il sistema è a una temperatura minore di quella ottimale, un aumento di essa causa un effetto positivo sulla cinetica delle microalghe. Questo può essere spiegato tramite l'aumentata attività dei processi enzimatici nel ciclo di Calvin. In questo range di valori, la temperatura viene rappresentata dall'equazione di Arrhenius. Viceversa, al di sopra della temperatura ottimale, un aumento di questa riduce rapidamente l'attività delle microalghe. Lo stress causato dall'eccesso di calore limita le funzionalità enzimatiche o modifica le proteine stesse [14].

In Figura 2.6 è possibile notare come per diverse specie corrisponda una curva diversa di attività rispetto alla temperatura. In ogni caso si riscontra una graduale risalita fino a un massimo, seguita da una discesa molto brusca.

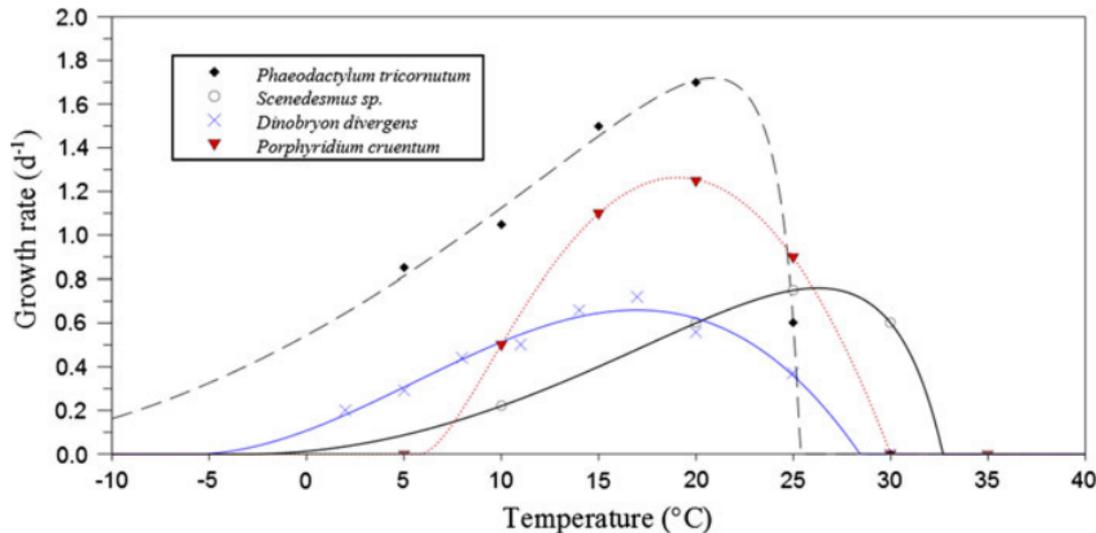


Figura 2.6: Curve di velocità di crescita rispetto alla temperatura per diverse microalghe. Immagine tratta da *Temperature effect on microalgae: a crucial factor for outdoor production* [14].

2.2.3 Dipendenza dal pH

Anche il pH rappresenta uno dei parametri più critici per il metabolismo delle microalghe. Difatti, esso influenza la solubilità e la disponibilità dei nutrienti e della CO_2 , inoltre, ha un grande effetto sul metabolismo stesso dei microrganismi. Ogni specie ha un range di pH ottimale per la produzione, il quale è piuttosto stretto e vicino alla neutralità. Alcuni metodi per il controllo possono basarsi sull'iniezione di CO_2 , utilizzo di soluzioni tampone o aggiustamenti acido/base [15]. Di questi, uno dei più importanti riguarda il sistema tampone formato da $\text{CO}_2 \longleftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \longleftrightarrow \text{HCO}_3^- \longleftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ [3].

2.2.4 Dipendenza dai nutrienti

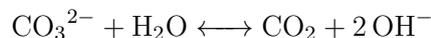
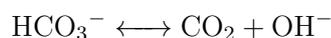
Per il corretto metabolismo, le microalghe necessitano di determinati nutrienti che possano essere fonte di carbonio, azoto e fosforo, ovvero i principali componenti delle microalghe stesse. Tuttavia, questi assumono forme diverse, a seconda delle condizioni di nutrizione. Le microalghe possono essere classificate in [3]:

- *Autotrofi*: ottengono l'energia tramite l'assorbimento della luce, che viene utilizzata per la riduzione della CO_2 e l'ossidazione di un substrato, soprattutto H_2O , con rilascio di O_2 . In essi sono compresi anche i *fotoautotrofi*, i quali necessitano di solo composti ionici inorganici, e i *fotoautotrofi obbligati*, non in grado di crescere in condizioni di oscurità.
- *Eterotrofi*: ottengono l'energia e il substrato di cui necessitano tramite composti organici prodotti da altri microrganismi. Esistono diverse specie di microalghe capaci di crescere con un metabolismo eterotrofo in determinate condizioni, utili soprattutto nei bioreattori per la produzione di biomassa e bioprodotto.
- Sono presenti delle vie intermedie tra questi due limiti: *fotoeterotrofi*, i quali richiedono la luce come energia per utilizzare composti organici, *auxotrofi*, se necessitano di assimilare piccole quantità di composti organici come vitamine o amminoacidi, e *mixotrofi*, se sono necessari al metabolismo sia composti organici che CO_2 .

Non è possibile fare una netta distinzione per le varie specie, ad eccezione dei microrganismi obbligati. In molti casi è possibile che avvengano delle variazioni nello stesso sistema sulle condizioni nutrizionali [4].

Carbonio

Il contenuto di carbonio all'interno delle microalghe è circa del 50% in peso. Nel caso degli autotrofi, esso viene consumato sotto forma di CO_2 e di HCO_3^- . Infatti, soltanto la CO_2 ambientale risulterebbe insufficiente per sistemi ad alta produttività. Si è già discusso la possibilità del sistema $\text{CO}_2 \longleftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \longleftrightarrow \text{HCO}_3^- \longleftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ come tampone. Inoltre, queste specie chimiche possono essere una fonte di CO_2 attraverso le seguenti reazioni di equilibrio:



Nel caso di eterotrofi o mixotrofi è aperta la possibilità di somministrare un substrato di carbonio organico, sotto forma di zuccheri, acidi o alcoli. Se la membrana delle microalghe contiene dei sistemi di trasporto attivi, è possibile l'utilizzo di molecole più complesse come glucosio, proteine e lipidi [3].

Azoto

Il contenuto di azoto all'interno delle microalghe può variare da 1% a 10% in peso. Tale variazione non si applica soltanto tra specie diverse, ma anche all'interno di una stessa specie, in base al substrato disponibile. L'azoto viene tipicamente somministrato tramite composti inorganici come ione nitrato, NO_3^- , o ione ammonio, NH_4^+ . È possibile anche l'utilizzo di composti organici contenenti azoto. Sia NH_4^+ che NO_3^- influenzano il pH, l'utilizzo soltanto del primo composto o del secondo ne causa, rispettivamente, la diminuzione o l'incremento.

La somministrazione di composti contenenti azoto è legata, molto spesso, alla produttività della biomassa. Viene iniettato un eccesso di composto quando si vuole massimizzare la produzione, tuttavia, esistono anche casi in cui viene posto un limite per ottenere la produzione di certi composti. Ad esempio, viene incrementata la produzione di β -carotene, a dispetto della clorofilla, se l'azoto risulta limitante. In altri casi è possibile avere un accumulo di prodotti come polisaccaridi e oli [3].

Fosforo

Uno dei fattori più controllanti la crescita delle microalghe è il fosforo, sebbene il contenuto sia solitamente minore dell'1%. Viene utilizzato nei processi dei microrganismi di trasferimento di energia e necessario nella sintesi degli acidi nucleici e altri composti. Viene tipicamente somministrato sotto forma di fosforo ortofosfato, PO_4^{3-} . Tale composto riesce facilmente a legarsi ad altri ioni, come CO_3^{2-} o ioni di ferro, causandone la precipitazione. È possibile che le microalghe immagazzinino il fosforo tramite un processo chiamato *luxury uptake*, che permette il regolare metabolismo anche in situazioni di concentrazioni del fosforo limitate [3].

Concentrazione di sali

La salinità può influenzare sia la crescita che la composizione delle microalghe. Ogni specie ha un range di concentrazione di sali ottimale, che può aumentare all'incremento della temperatura, a causa dell'evaporazione. La sua variazione può causare tre fenomeni: stress osmotico, stress ionico e cambiamenti nel rapporto degli ioni all'interno della cellula. Può essere controllata tramite l'inoculo di acqua o di sali [4].

2.3 Modelli matematici in letteratura

I modelli matematici permettono di prevedere il comportamento di microalghe e batteri tramite l'effetto di diversi fattori. Ciò consente di calcolare la produttività della biomassa e di ottimizzare il design di un sistema. Negli ultimi decenni diversi modelli sono stati sviluppati, partendo da sistemi in stato stazionario, spesso considerando un singolo fattore limitante, per arrivare a sistemi dinamici, comprendenti l'interazione di due o più fattori [16].

2.3.1 Modelli sulle microalghe

È possibile suddividere i modelli esistenti in tre categorie:

- Modelli che utilizzano un singolo substrato come fattore limitante.
- Modelli che utilizzano la luce come fattore limitante.
- Modelli che dipendono dalla presenza dei substrati e dalle caratteristiche ambientali.

Substrato come fattore limitante

La crescita delle microalghe in un sistema batch può essere sintetizzata attraverso una curva composta da diverse fasi, come mostrato in Figura 2.7. La prima fase, chiamata fase lag, è caratterizzata da una crescita lenta dovuta alla presenza di cellule inattive o alla necessità di adattamento al nuovo ambiente. Segue una fase di crescita esponenziale, durante la quale l'aumento della biomassa microalgale non è limitato da alcun fattore. Nella terza fase, la velocità di crescita inizia a diminuire fino a stabilizzarsi su un valore costante, la luce diventa il principale fattore limitante. Essendo il sistema chiuso, la concentrazione di nutrienti si riduce progressivamente, fino a diventare il fattore limitante e rallentare ulteriormente la crescita. Infine, quando il substrato si esaurisce, la biomassa subisce una fase di decadimento [5].

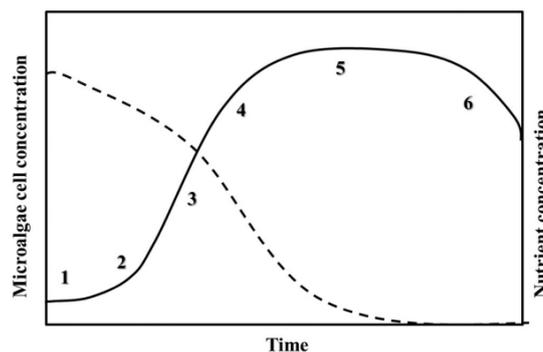


Figura 2.7: Andamento nel tempo della biomassa microbica e della concentrazione dei nutrienti in un sistema chiuso. Immagine tratta da *Growth kinetic models for microalgae cultivation: A review*[5].

Nella condizione di luce per cui la fotosintesi raggiunge la massima produttività, la crescita delle microalghie dipende dalla disponibilità dei nutrienti. In letteratura esistono diversi modelli che riproducono sistemi in queste condizioni, tipicamente assumendo un singolo substrato, tra carbonio, azoto e fosforo, come limitante. È possibile fare una distinzione di tali modelli dividendoli in due gruppi. Il primo gruppo assume che la crescita sia governata dalla concentrazione di substrato esterno ai microrganismi. L'equazione di Monod [6] viene spesso ritrovata nei modelli che ne fanno parte [5].

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \quad (2.1)$$

Dove μ [d^{-1}] rappresenta la velocità di crescita, μ_{max} [d^{-1}] la massima velocità di crescita, S [$g L^{-3}$] è la concentrazione del substrato e K_S [$g L^{-3}$] la costante di saturazione.

Questa espressione è utile nel caso si presenti un sistema con una concentrazione di substrato limitante bassa o moderata. In casi estremi, come a concentrazione nulla o elevata, l'equazione non rappresenta il comportamento in modo adeguato.

Le microalghie in presenza di abbondanza di substrato possono essere sottoposte a inibizione della crescita. Il modello di Andrews [17] modifica l'equazione di Monod introducendo il termine $\frac{S^2}{K_I}$ al denominatore, permettendo di rappresentare questo fenomeno. L'espressione viene modificata in:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S + S^2/K_I} \quad (2.2)$$

Dove K_I [$g L^{-3}$] è la costante di inibizione e i restanti parametri sono uguali a quelli dell'equazione (2.1).

In assenza del substrato è possibile che le microalghie utilizzino le scorte interne alla cellula stessa, è il caso del fenomeno del *luxury uptake*. Per far fronte a tale meccanismo, Martinez et al. [18] aggiungono un parametro per la velocità di crescita in assenza del substrato, μ_{max2} [d^{-1}].

$$\mu = \frac{\mu_{max1}S + \mu_{max2}K_S}{K_S + S} \quad (2.3)$$

Gli stessi autori propongono un modello che tenga conto di entrambi gli effetti in un'unica equazione [19].

$$\mu = \frac{\mu_{max1}S + \mu_{max2}K_S + \mu_{max3}\frac{S^2}{K_I}}{K_S + S + \frac{S^2}{K_I}} \quad (2.4)$$

Tuttavia, le applicazioni sono molto limitate a causa dei parametri aggiuntivi da dover determinare.

I modelli del secondo gruppo vengono strutturati in modo che la crescita delle alghe dipenda dalla concentrazione di nutrienti all'interno della cellula, misurata come quota cellulare, ovvero la concentrazione del substrato interno alla cellula rispetto al numero di cellule. La crescita della biomassa potrebbe risultare più realistica, specialmente nei casi di assenza di substrato nella fase liquida. Inoltre, riesce a rappresentare in modo migliore la competizione di diverse specie in situazioni di carenza di nutrimento e la variazione della

composizione dei microrganismi. Un punto a sfavore rispetto ai modelli del primo gruppo è la difficoltà nel misurare la quota dei nutrienti all'interno delle cellule. Per risolvere questo inconveniente, la definizione di quota è stata successivamente sostituita con la concentrazione del substrato interno rispetto al carbonio nella biomassa [5].

Il modello di Droop [7] rappresenta il principale punto di riferimento per questo gruppo:

$$\mu = \mu_{max} \left(1 - \frac{Q_q}{Q}\right) \quad (2.5)$$

Dove μ [d^{-1}] rappresenta la velocità di crescita, μ_{max} [d^{-1}] la massima crescita, Q_q [mol mol $^{-1}$] è la minima quantità di sostanza e Q [mol mol $^{-1}$] è la sostanza all'interno della cellula.

L'espressione, tuttavia, presenta il problema di poter raggiungere la massima velocità di crescita soltanto se la sostanza interna alla cellula ha un valore infinito. Sulla base della (2.5), sono stati proposti altri modelli che tentano di risolvere questo inconveniente. Uno di essi, introdotto da Caperon e Mayer [20]:

$$\mu = \mu_{max} \frac{Q - Q_q}{Q - Q_q + K_C} \quad (2.6)$$

Dove K_C [mol cellula $^{-1}$] è una costante simile a quelle di saturazione di Monod.

Luce come fattore limitante

Se si è in presenza di abbondanza di nutrienti, la cinetica delle microalghe può dirsi indipendente da essi ma legata all'effetto della luce. I modelli che assumono tali condizioni devono analizzare fenomeni come la fotoinibizione o l'irraggiamento limitante, precedentemente descritti. Anche in questo caso può essere fatta una distinzione dei modelli esistenti, dividendoli in tre gruppi [5]. Il primo di essi, il più semplice, considera la limitazione della luce e assume l'esistenza delle alghe come singole cellule. Questi modelli hanno una struttura semplice e un numero ridotto di parametri, in modo da essere facilmente implementabili [5]. Un esempio di essi è il modello di Tamiya [21], un modello teorico ed è anche uno dei maggiormente utilizzati.

$$\mu = \mu_{max} \frac{I}{K_I + I} \quad (2.7)$$

Dove μ [d^{-1}] rappresenta la velocità di crescita, μ_{max} [d^{-1}] la massima velocità di crescita, I [$\mu\text{mol } m^2 \text{ s}^{-1}$] l'intensità luminosa media e K_I [$\mu\text{mol } m^2 \text{ s}^{-1}$] la costante di saturazione rispetto all'intensità della luce. L'equazione è molto simile all'espressione di Monod (2.1). Se I presenta valori minori di K_I la crescita è limitata, mentre se I è sufficientemente maggiore di K_I , la crescita tende al valore massimo [5]. Altri modelli empirici degni di nota sono: il modello proposto da van Oorschot [22], nel quale viene utilizzata l'equazione di Poisson ($1 - e^{-\frac{I}{K_I}}$), il modello di Bannister [23] in cui è introdotto un parametro m rappresentante la forma delle cellule, e il modello di Chalker [24] che utilizza la tangente iperbolica come funzione interpolante i dati. Esistono diverse prove in letteratura in cui

si mostra la validità di un'espressione rispetto a un'altra, tuttavia esse sono effettuate in condizioni diverse, rendendo i risultati non consistenti.

Una concentrazione alta di microalghe non permette l'assunzione dell'esistenza di singole cellule, è necessario considerare l'interazione tra esse e la luce con formazione di zone d'ombra. Nel secondo gruppo i modelli tengono conto di questo effetto. Grima et al. [25] modifica il modello di Tamiya, introducendo un parametro n , simile al fattore di forma di Bannister. Inoltre, utilizza l'intensità media della luce, che tiene conto del cammino, della densità delle cellule e dell'intensità della luce incidente.

$$\mu = \mu_{max} \frac{I_{av}^n}{K_I^n + I_{av}^n} \quad (2.8)$$

$$I_{av} = \frac{I}{K_a p X} \left[1 - e^{(-K_a p X)} \right] \quad (2.9)$$

Dove $K_a [m^2 g^{-1}]$ è il coefficiente di assorbimento della biomassa, $p [m]$ la lunghezza del cammino della luce e $X [g m^{-3}]$ la concentrazione della biomassa.

Ogbonna et al. [26] propongono un modello con una formula lineare.

$$\mu = K \left(\frac{I_{abs}}{XV} - I_{max}(1 - V_F) \right) \quad (2.10)$$

L'equazione tiene conto della concentrazione di biomassa $X [kg m^{-3}]$, del volume del reattore $V [m^3]$ e anche della frazione di reattore non illuminata V_F [adimensionato].

Le colture che utilizzano la luce naturale sono soggette al ciclo luminoso solare che può causare la fotoinibizione, in determinati momenti della giornata. Il terzo gruppo tiene conto anche di questo effetto insieme ai precedenti. Alcuni modelli sono sufficientemente semplici, come quello di Steele [27] in cui si utilizza la funzione $e^{\left(1 - \frac{I}{I_{opt}}\right)}$ per ridurre la velocità di crescita a intensità di luce elevate. I modelli di Aiba [28], Lee et al. [29], Talbot et al. [30] e Bernard e Rémond [31] utilizzano un termine inibitorio simile a quello utilizzato da Andrew per la CO_2 . Altri modelli sono stati sviluppati con espressioni più complesse e con l'utilizzo di più parametri. Degli esempi sono il modello di Grima et al. [32] e di García-Malea et al. [33], rispettivamente le equazioni (2.11) e (2.12), si basano sul precedente lavoro svolto da Grima et al. (2.8) ma tenendo conto degli effetti aggiuntivi.

$$\mu = \mu_{max} \frac{I_{av}^{\left(b + \frac{c}{I}\right)}}{\left[I_K + \left(\frac{I}{K_{i,L}} \right)^a \right]^{\left(b + \frac{c}{I}\right)} + I_{av}^{\left(b + \frac{c}{I}\right)}} \quad (2.11)$$

$$\mu = \mu_{max} \frac{I_{av}^{(a+bI)}}{(c + dI)^{(a+bI)} + I_{av}^{(a+bI)}} \quad (2.12)$$

I parametri a , b e c , una volta forniti gli opportuni valori, permettono di modificare le funzioni per tenere conto di tutti gli effetti.

Limitazione simultanea

In natura il comportamento delle alghe è influenzato da un insieme di fattori. La contemporanea limitazione da parte di diversi nutrienti e della luce è stata studiata in letteratura al fine di ottenere dei modelli generali. Anche in questo caso è possibile fare una distinzione, in base all'approccio usato, che divide i modelli esistenti in modelli di soglia e modelli moltiplicativi [5]. I primi si basano sulla legge del minimo, ossia sull'ipotesi che la crescita dipenda solamente dal fattore più limitante rispetto a tutti quelli considerati. Di conseguenza, l'espressione matematica è simile a quella dei modelli che considerano un singolo fattore. La dipendenza dagli altri elementi si tiene in considerazione tramite una funzione del tipo:

$$\mu = \mu_{max} \min(f(x_1), f(x_2), f(x_3) \dots f(x_i)) \quad (2.13)$$

Dove μ_{max} è la massima velocità di crescita e $f(x_i)$ è una generica funzione che rappresenta la dipendenza da un elemento.

Nei modelli moltiplicativi, viceversa, si assume che tutti i fattori influenzino contemporaneamente la crescita delle alghe [5].

$$\mu = \mu_{max} f(x_1) \cdot f(x_2) \cdot f(x_3) \dots f(x_i) \quad (2.14)$$

Il modello di Klausmeier et al. [34], è un esempio di modello di soglia piuttosto semplice e che considera la dipendenza dall'azoto e dal fosforo.

$$\mu = \mu_{max} \min\left(1 - \frac{Q_{min,N}}{Q_N}, 1 - \frac{Q_{min,P}}{Q_P}\right) \quad (2.15)$$

Nel lavoro di Haario et al. [35], è stato proposto un modello moltiplicativo in cui si ritrova la dipendenza dalla concentrazione di fosforo, azoto, dall'intensità della luce e dalla temperatura con un'opportuna funzione, specifica per il caso.

$$\mu = \mu_{max} \theta^{T-T_{ref}} \left(\frac{I}{K_I + I}\right) \left(\frac{S_P}{K_{S_P} + S_P}\right) \left(\frac{S_N}{K_{S_N} + S_N}\right) \quad (2.16)$$

Sebbene non rappresenti la norma, è possibile riscontrare più spesso la formulazione di Droop nei modelli di soglia. Viceversa, per i modelli moltiplicativi è molto più comune la formulazione di Monod [5].

2.3.2 Modelli sui batteri

L'*Activated Sludge Model* è un modello meccanicistico presentato dal gruppo *International Water Association*, nel 1986, con l'obiettivo di predire il comportamento di un consorzio batterico all'interno di un singolo sistema. In esso avvengono i processi di ossidazione del carbonio, nitrificazione e denitrificazione, tipici del trattamento delle acque reflue.

L'*Activated Sludge Model no.1* (ASM1), rappresenta il primo dei modelli sviluppati e la base di molti altri che verranno in seguito. Successivamente, il gruppo di lavoro si dedicherà all'ampliamento di tale modello, creando ASM2, ASM2d e ASM3 [16].

L'ASM1 contiene un totale di otto reazioni tramite l'utilizzo di 13 componenti. In sintesi, le reazioni possono essere raggruppate in crescita della biomassa, decadimento della biomassa, ammonizzazione dell'azoto organico e idrolisi. I componenti ereditano la nomenclatura definita da Graun et al.[36]: gli insolubili vengono rappresentati con il simbolo X e i solubili con S . Questi ultimi sono formati da sostanze azotate, ossigeno disciolto, sostanza organica biodegradabile, sostanza organica inerte e sostanza alcalina. Il particolato è composto da batteri eterotrofi ed autotrofi attivi, azoto organico, substrato lentamente biodegradabile e substrato inerte [8].

Il gruppo di lavoro sintetizza la cinetica del modello attraverso una matrice, definita matrice di Petersen. Essa rappresenta un modo efficace per mostrare le reazioni presenti e i coefficienti stechiometrici presenti. Il suo utilizzo permette anche di agevolare la scrittura dei bilanci di massa e di verificare la continuità delle reazioni. Si rimanda al seguente capitolo per il suo approfondimento.

All'interno delle cinetiche delle reazioni vengono utilizzate delle funzioni *switch*, sulla base della formulazione di Monod, capaci di avere un buon rapporto di affidabilità della simulazione e costo computazionale.

$$\frac{S_O}{K_O + S_O} \quad (2.17) \qquad \frac{K_O}{K_O + S_O} \quad (2.18)$$

L'equazione (2.17) rappresenta una funzione *switch* per reazioni che non avvengono in assenza di ossigeno, viceversa la (2.18) riguarda reazioni che non avvengono in presenza di ossigeno. Tali funzioni sono valide se le costanti presentano opportuni valori [8].

Alcuni aspetti negativi sono caratteristici di questo modello, come la calibrazione dei parametri caratteristici su un range ristretto di condizioni operative e l'utilizzo di valori costanti sui coefficienti dei processi batterici[16].

L'ASM2, successivamente, amplia il precedente modello considerando anche la rimozione del fosforo. Vengono introdotti i microrganismi capaci di accumulare il fosforo (phosphorus accumulating organisms, PAO) e il numero di cinetiche aumenta fino a 19. L'ASM2d colma alcune lacune, come la possibilità di denitrificazione da parte dei PAO.

Infine AMS3 e ASM3C approfondiscono alcune cinetiche, come quelle di decadimento, dando, inoltre, una descrizione più dettagliata dello stoccaggio dei composti all'interno dei microrganismi[16]

2.3.3 Modelli sui consorzi microalghe-batteri

In questi sistemi le microalghe possono incrementare o inibire il metabolismo dei batteri e viceversa. Avvengono una serie di processi chimici, fisici e biologici strettamente interconnessi. Inoltre, la velocità di questi meccanismi è influenzata dalle caratteristiche ambientali, anch'esse variabili. I modelli relativi alle microalghe contengono un numero relativamente basso di parametri, per cui sono facilmente applicabili. I modelli sui consorzi microalghe-batteri possono contenere un numero abbastanza elevato di parametri, necessari per descrivere la complicata relazione tra i microrganismi [16].

Il primo modello sui consorzi è stato sviluppato da Buhr e Miller [37], in esso è stata studiata l'interazione tra alghe e batteri per un HRAP. Vengono descritti i processi biologici tramite delle reazioni, assumendo delle formule chimiche brute per i microrganismi. La cinetica utilizza la formulazione di Monod per i nutrienti, per le microalghe vengono

considerate solamente carbonio e azoto e viene utilizzata la legge di Lambert-Beer per l'effetto della luce. I batteri dipendono solamente da azoto e ossigeno disciolto.

Dopo di esso, sono stati sviluppati altri modelli più complessi, con un aumento progressivo delle caratteristiche e dei processi. Questi modelli risultano molto utili nel comprendere l'interazione tra microrganismi e controllare le reazioni nei sistemi [16].

Il modello ASM-A [38] è un'estensione del modello ASM2d, con l'obiettivo di descrivere vasche di stabilizzazione dell'acqua (WSP), HRAP o fotobioreattori alimentati con acque reflue. Ha la stessa configurazione dei modelli ASM, contiene 6 processi e 11 componenti. dei componenti, 5 si presentano sotto forma di particolato, ovvero microalghe (X_{Alg}), materia organica inerte (X_I), materia biodegradabile (X_S) e le quote cellulari interne di azoto e fosforo ($X_{Alg,N}$ e $X_{Alg,P}$), i restanti sono i componenti solubili, ossia ione ammonio e ione nitrato (S_{NH_4} e S_{NO}), fosforo inorganico (S_{PO_4}), carbonio inorganico (S_{ALK}), ossigeno disciolto (S_{O_2}) e acetato come substrato di carbonio organico (S_A).

La cinetica delle microalghe dipende dai substrati contenenti azoto e fosforo tramite l'espressione di Droop, mentre il carbonio utilizza la formula di Monod. Quest'ultimo può essere utilizzato sia sotto forma inorganica che organica, tramite metabolismo mixotrofico delle alghe. La dipendenza dalla luce è implementata tramite l'equazione di Steele. I processi dei batteri eterotrofi sono direttamente ricavati dall'ASM2d [16].

Il modello *River Water Quality Model no.1* (RWQM1), simile ai modelli della serie ASM, è stato sviluppato dal gruppo IWA stesso. Usato per la gestione della qualità dell'acqua e per gli impianti di trattamento delle acque reflue in cui sono utilizzate le microalghe. Si basa sul bilancio in massa degli elementi, espressi in domanda di ossigeno biochimico (BOD). Inoltre, considera la sedimentazione del particolato organico e gli equilibri chimici dei componenti dell'azoto, del fosforo e del carbonio.

Il RWQM1 utilizza la composizione elementare dei microrganismi (in termini di C, H, O, N e P), a differenza di altri modelli che utilizzano soltanto la domanda di ossigeno chimico (COD). Anche in questo caso si ritrova la configurazione dei modelli ASM. Sono presenti 26 processi e 24 componenti, di cui, sotto forma di particolato si ritrovano le microalghe, i batteri eterotrofi, i batteri nitrificanti e i consumatori (X_{ALG} , X_H , X_{N1} , X_{N2} , X_{CON}) ma anche particolato organico inerte (X_I), fosforo assorbito (X_P), materiale inorganico (X_{II}) e particolato biodegradabile (X_S). I componenti disciolti sono formati da materiale inerte organico disciolto (S_I), materiale biodegradabile disciolto (S_S), componenti dell'azoto (S_{NH_3} , S_{NH_4} , S_{NO_2} e S_{NO_3}), componenti del fosforo (S_{HPO_4} e $S_{H_2PO_4}$), ossigeno disciolto (S_{O_2}) e i componenti coinvolti nell'equilibrio del bicarbonato (S_{CO_2} , S_{HCO_3} , S_{CO_3} , S_{Ca} , S_{OH} e S_H).

Vengono utilizzate le medesime funzioni *switch* dei gruppi ASM. I nutrienti, la temperatura e la luce utilizzano rispettivamente le leggi di Monod, Arrhenius e Lambert-Beer [16].

Il modello di Sah et al. [10] nasce anch'esso con l'obiettivo di riprodurre il comportamento all'interno dei WSP. Costruito a partire dall'unione di altri modelli, quali ASM2d, per descrivere i processi aerobici e anossici dei batteri, RWQM1, per descrivere la crescita delle microalghe, e il modello CWM1 (Constructed Wetland Model no.1, Langergraber et al.[39]) per i processi anaerobici dei batteri. Viene introdotta una descrizione idrodinamica del sistema e fattori fisici e ambientali come aerazione, radiazione solare, temperatura e l'effetto del vento. Viene utilizzata la stessa notazione e struttura degli ASM, considerando

19 processi e 18 componenti. Questi sono rappresentati dai batteri eterotrofi, nitrificanti, batteri per la fermentazione, per la riduzione del solfato e per l'ossidazione del solfito (X_H , X_A , X_{FB} , X_{ASRB} e X_{AMB}), dalle microalghe (X_{ALG}), dal batterio *E.coli* ($X_{E.coli}$) e dal particolato organico inerte e biodegradabile (X_I e X_S). Sono poi presenti componenti disciolti come ossigeno (S_O), componenti dell'azoto (S_{NH_4} , S_{NO_3} e S_{N_2}), fermentabili solubili (S_F), solfato (S_{SO_4}), metano (S_{CH_4}) e prodotti della fermentazione come acetato (S_A) e materia solubile inerte (S_I).

La dipendenza dai nutrienti viene espressa tramite la formulazione di Monod, mentre irraggiamento e temperatura tramite le leggi di Lambert-Beer e di Arrhenius [16].

In Tabella 2.1¹, 2.2 e 2.3 sono presentate le equazioni dei processi inclusi nei vari modelli. Esse sono tratte dal lavoro svolto da Solimeno et al.[16].

¹Nella tabella del modello ASM-A sono descritte solo le cinetiche relative alle microalghe, i processi relativi agli altri microrganismi sono presenti all'interno del ASM2d.

Tabella 2.1: Cinetiche dei processi in ASM-A [38]

ASM-A	
Processo	Cinetica del processo
Assorbimento e stoccaggio di S_{NH4}	$k_{NH4,ALG} \frac{S_{NH4}}{K_{NH4,ALG} + S_{NH4}} \frac{X_{ALG,Nmax} X_{ALG} - X_{ALG,N}}{X_{ALG,Nmax} X_{ALG}} X_{ALG}$
Assorbimento e stoccaggio di S_{NO3}	$k_{NO,ALG} \frac{S_{NO}}{K_{NO,ALG} + S_{NO}} \frac{K_{NH4,ALG}}{K_{NH4,ALG} + S_{NH4}} \cdot \frac{X_{ALG,Nmax} X_{ALG} - X_{ALG,N}}{X_{ALG,Nmax} X_{ALG}} X_{ALG}$
Assorbimento e stoccaggio di S_{PO4}	$k_{PO4,ALG} \frac{S_{PO4}}{K_{PO4,ALG} + S_{PO4}} \frac{X_{ALG,Nmax} X_{ALG} - X_{ALG,N}}{X_{ALG,Nmax} X_{ALG}} X_{ALG}$
Crescita degli autotrofi	$\mu_{A,max} \left(1 - \frac{X_{ALG,Nmin} X_{ALG}}{X_{ALG,N}}\right) \left(1 - \frac{X_{ALG,PPmin} X_{ALG}}{X_{ALG,PP}}\right) \cdot \frac{S_{ALK}}{K_A + S_A} f(L) X_{ALG}$
Crescita degli eterotrofi	$\mu_{H,max} \left(1 - \frac{X_{ALG,Nmin} X_{ALG}}{X_{ALG,N}}\right) \left(1 - \frac{X_{ALG,PPmin} X_{ALG}}{X_{ALG,PP}}\right) \cdot \frac{S_{ALK}}{K_A + S_A} \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} f(L) X_{ALG}$
Decadimento di X_{ALG}	$b_{ALG} X_{ALG}$
Intensità della luce	$\frac{I_{av}}{I_S} e^{\left(1 - \frac{I_{av}}{I_S}\right)}$

Tabella 2.2: Cinetiche dei processi in RWQM1 [9]

RWQM1	
Processo	Cinetica del processo
Crescita di X_{ALG} su S_{NH4}	$k_{gro,ALG,To} f(T) f(L) \frac{S_{NH3}+S_{NH4}+S_{NO3}}{K_{N,ALG}+S_{NH3}+S_{NH4}+S_{NO3}} \cdot \frac{S_{NH3}+S_{NH4}}{K_{N,ALG}+S_{NH3}+S_{NH4}} \frac{S_{HPO4}+S_{H2PO4}}{K_{HPO4,ALG}+S_{HPO4}+S_{H2PO4}} X_{ALG}$
Crescita di X_{ALG} su S_{NO3}	$k_{gro,ALG,To} f(T) f(L) \frac{S_{NH3}+S_{NH4}+S_{NO3}}{K_{N,ALG}+S_{NH3}+S_{NH4}+S_{NO3}} \cdot \frac{K_{NH4,ALG}}{K_{NH4,ALG}+S_{NH3}+S_{NH4}} \frac{S_{HPO4}+S_{H2PO4}}{K_{HPO4,ALG}+S_{HPO4}+S_{H2PO4}} X_{ALG}$
Respirazione endogena di X_{ALG}	$k_{resp,ALG,To} f(T) \frac{S_{O2}}{K_{O2,ALG}+S_{O2}} X_{ALG}$
Decadimento di X_{ALG}	$k_{death,ALG,To} f(T) f(L) X_{ALG}$
Crescita aerobica di X_H su S_{NH4}	$k_{gro,H,aer} f(T) \frac{S_S}{K_{S,H,aer}+S_S} \frac{S_{O2}}{K_{O2,H,aer}+S_{O2}} \cdot \frac{S_{NH3}+S_{NH4}}{K_{N,H,aer}+S_{NH3}+S_{NH4}} \frac{S_{HPO4}+S_{H2PO4}}{K_{HPO4,H,aer}+S_{HPO4}+S_{H2PO4}} X_H$
Crescita aerobica di X_H su S_{NO3}	$k_{gro,H,aer} f(T) \frac{S_S}{K_{S,H,aer}+S_S} \frac{S_{O2}}{K_{O2,H,aer}+S_{O2}} \cdot \frac{K_{N,H,aer}}{K_{N,H,aer}+S_{NH3}+S_{NH4}} \frac{S_{NO3}}{K_{N,H,aer}+S_{NO3}} \cdot \frac{S_{HPO4}+S_{H2PO4}}{K_{HPO4,H,aer}+S_{HPO4}+S_{H2PO4}} X_H$
Respirazione aerobica di X_H	$k_{resp,H} f(T) \frac{S_{O2}}{K_{O2,H,aer}+S_{O2}} X_H$
Crescita anossica di X_H su NO_2	$k_{gro,H,anox} f(T) \frac{S_S}{K_{S,H,anox}+S_S} \frac{K_{O2,H,aer}}{K_{O2,H,aer}+S_{O2}} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{NO2,H,anox}+S_{NO2}} \frac{S_{HPO4}+S_{H2PO4}}{K_{HPO4,H,anox}+S_{HPO4}+S_{H2PO4}} X_H$
Crescita anossica di X_H su NO_3	$k_{gro,H,anox} f(T) \frac{S_S}{K_{S,H,anox}+S_S} \frac{K_{O2,H,aer}}{K_{O2,H,aer}+S_{O2}} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{NO3,H,anox}+S_{NO3}} \frac{S_{HPO4}+S_{H2PO4}}{K_{HPO4,H,anox}+S_{HPO4}+S_{H2PO4}} X_H$
Respirazione anossica di X_H	$k_{gro,H,anox} f(T) \frac{S_{O2}}{K_{O2,H,anox}+S_{O2}} \frac{S_{NO3}}{K_{NO3,H,anox}+S_{NO3}} X_H$

Crescita dei X_{N1}	$k_{gro,N1} f(T) \frac{S_{O2}}{K_{O2,N1} + S_{O2}} \frac{S_{NH3} + S_{NH4}}{K_{NH4,N1} + S_{NH3} + S_{NH4}} \cdot \frac{S_{HPO4} + S_{H2PO4}}{K_{HPO4,N1} + S_{HPO4} + S_{H2PO4}} X_{N1}$
Crescita dei X_{N2}	$k_{gro,N2} f(T) \frac{S_{O2}}{K_{O2,N1} + S_{O2}} \frac{S_{NO2}}{K_{NO2,N2} + S_{NO2}} \cdot \frac{S_{HPO4} + S_{H2PO4}}{K_{HPO4,N2} + S_{HPO4} + S_{H2PO4}} X_{N2}$
Respirazione aerobica di X_{N1}	$k_{gro,N1} f(T) \frac{S_{O2}}{K_{O2,N1} + S_{O2}} X_{N1}$
Respirazione aerobica di X_{N2}	$k_{gro,N2} f(T) \frac{S_{O2}}{K_{O2,N2} + S_{O2}} X_{N2}$
Temperatura	$f(T) = e^{\beta(T-20)}$
Intensità della luce	$f(L) = \frac{I}{K_I} e^{\left(1 - \frac{I}{K_I}\right)}$
Idrolisi	$k_{hyd} f(T) X_S$
$CO_2 \longrightarrow HCO_3^-$	$k_{eq,1} \left(S_{CO2} - S_H S_{HCO3} / K_{eq,1}^* \right)$
$HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-}$	$k_{eq,2} \left(S_{HCO3} - S_H S_{CO3} / K_{eq,2}^* \right)$
$NH_4^+ \longrightarrow NH_3$	$k_{eq,3} \left(S_{NH4} - S_H S_{NH3} / K_{eq,3}^* \right)$
$H_2PO_4^- \longrightarrow HPO_4^{2-}$	$k_{eq,P} \left(S_{H2PO4} - S_H S_{HPO4} / K_{eq,P}^* \right)$
$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$	$k_{eq,w} \left(1 - S_H S_{OH} / K_{eq,w}^* \right)$
$Ca^{2+} \longrightarrow CO_3^{2-}$	$k_{eq,s0} \left(1 - S_{Ca} S_{CO3} / K_{eq,s0}^* \right)$
Adsorbimento del fosfato	$k_{ads} S_{HPO4}$
Desorbimento del fosfato	$k_{des} X_P$

Tabella 2.3: Cinetiche dei processi nel modello di Sah et al. [10]

Modello di Sah et al.	
Processo	Cinetica del processo
Crescita di X_{ALG} su S_{NH4}	$\mu_{ALG} f(T) f(L) \frac{S_{NH}}{K_{NH,ALG} + S_{NH}} X_{ALG}$
Crescita di X_{ALG} su S_{NO3}	$\mu_{ALG} f(T) f(L) \frac{S_{NO}}{K_{NO,ALG} + S_{NO}} \frac{K_{NH,ALG}}{K_{NH,ALG} + S_{NH}} X_{ALG}$
Decadimento di X_{ALG}	$b_{ALG} f(T) X_{ALG}$
Crescita aerobica di X_H su S_A	$\mu_H f(T) \frac{S_F}{K_{SFH} + S_F} \frac{S_F}{S_F + S_A} \frac{S_O}{S_{OH} + S_O} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_H$
Crescita aerobica di X_H su S_F	$\mu_H f(T) \frac{S_F}{K_{SFH} + S_A} \frac{S_F}{S_F + S_A} \frac{S_O}{S_{OH} + S_O} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} X_H$
Crescita anossica di X_H su S_A	$\mu_H \eta_H f(T) \frac{S_A}{K_{SAH} + S_F} \frac{S_A}{S_F + S_A} \frac{S_O}{S_{OH} + S_O} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NOH} + S_{NO}} X_H$
Crescita anossica di X_H su S_F	$\mu_H \eta_H f(T) \frac{S_F}{K_{SFH} + S_A} \frac{S_F}{S_F + S_A} \frac{S_O}{S_{OH} + S_O} \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NOH} + S_{NO}} X_H$
Crescita di X_A	$\mu_A f(T) \frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \frac{S_{NH}}{K_{NHA} + S_{NH}} X_A$
Crescita di X_{FB}	$\mu_{FB} f(T) \frac{S_F}{K_{SFB} + S_F} \frac{K_{OFB}}{K_{OFB} + S_O} \frac{S_{NOFB}}{K_{NOFB} + S_{NO}} \frac{S_{NH}}{K_{NHA} + S_{NH}} X_{FB}$
Crescita di X_{AMB}	$\mu_{AMB} f(T) \frac{S_A}{K_{SAMB} + S_F} \frac{K_{OAMB}}{K_{OASRB} + S_O} \frac{K_{NOAMB}}{K_{NOAMB} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NHAMB} + S_{NH}} X_{ASRB}$
Crescita di X_{ASRB}	$\mu_{ASRB} f(T) \frac{S_A}{K_{SASRB} + S_F} \frac{S_{SO4}}{K_{SOASRB} + S_{SO4}} \frac{K_{OASRB}}{K_{OASRB} + S_O} \cdot \frac{K_{NOASRB}}{K_{NOASRB} + S_{NO}} \frac{S_{NH}}{K_{NHASRB} + S_{NH}} X_{ASRB}$

Decadimento di X_H	$b_H f(T) X_H$
Decadimento di X_A	$b_A f(T) X_A$
Decadimento di X_{FB}	$b_{FB} f(T) X_{FB}$
Decadimento di X_{AMB}	$b_{AMB} f(T) X_{AMB}$
Decadimento di X_{ASRB}	$b_{ASRB} f(T) X_{ASRB}$
Temperatura	$\Theta^{(T-20)}$
Attenuazione della luce	$I_0 e^{(-kz)}$
Intensità della luce	$\frac{I_Z}{K_I + I_Z}$
Idrolisi	$k_h \frac{X_S / (X_H + X_{FB})}{K_X + X_S / (X_H + X_{FB})} (X_H + \eta_H + X_{FB})$
Areazione	$\frac{K(C_S - C)}{d}$
Decadimento <i>E. coli</i>	$b_{E.coli} f(T) X_{E.coli}$

Capitolo 3

Modello BIO_ALGAE

A differenza di molti altri modelli, il modello BIO_ALGAE, sviluppato da Solimeno et al. [11], combina tutti i processi biochimici coinvolti nel sistema e gli effetti ambientali come la luce, la temperatura, e la concentrazione di ossigeno disciolto. È costruito sulla base dei modelli RWQM1 e dell'ASM3 e trova riscontro in diverse applicazioni, tra cui WSP, HRAP e, attraverso alcune accortezze, anche nei fotobioreattori [16].

3.1 Modello a 19 componenti

Questo modello raffigura un consorzio microalghe-batteri attraverso una serie di processi fisici, chimici e biologici interconnessi tra di loro. Sotto l'effetto della luce, le microalghe crescono utilizzando nutrienti sotto forma di carbonio, azoto e fosforo. Esse producono, inoltre, l'ossigeno necessario al metabolismo dei microrganismi eterotrofi durante l'ossidazione del substrato organico. Durante quest'ultimo processo viene prodotta CO_2 , utilizzata nella fotosintesi e nella nitrificazione, entrambi processi condotti da microrganismi autotrofi. Infine, la nitrificazione è un processo basato su due step attraverso due tipologie di microrganismi: il primo produce nitrito a partire da ione ammonio o ammoniaca, il secondo produce nitrato dal nitrito.

L'attività delle microalghe influenza il pH incrementandolo. Questo provoca una variazione dell'equilibrio tra i composti del carbonio, spingendo verso la formazione dello ione carbonato, non utilizzato come fonte di carbonio, ma causa anche la volatilizzazione dell'azoto sotto forma di ammoniaca.

Nei momenti di assenza della luce, alla CO_2 prodotta dai batteri eterotrofi, si aggiunge il quantitativo emesso dalle microalghe durante la respirazione endogena. Il suo rilascio fa variare nuovamente il pH, che in questo caso diminuisce, spostando nuovamente l'equilibrio delle specie contenenti carbonio verso l'incremento dello ione bicarbonato.

L'attività dei batteri eterotrofi e la respirazione delle microalghe riduce il quantitativo di ossigeno disciolto. In questi casi, il nitrato funge da fonte di ossigeno, avviando la denitrificazione.

Un'altra caratteristica ambientale che influenza i microrganismi è la temperatura, capace anche di modificare gli equilibri chimici, il pH e la solubilità dei gas [11].

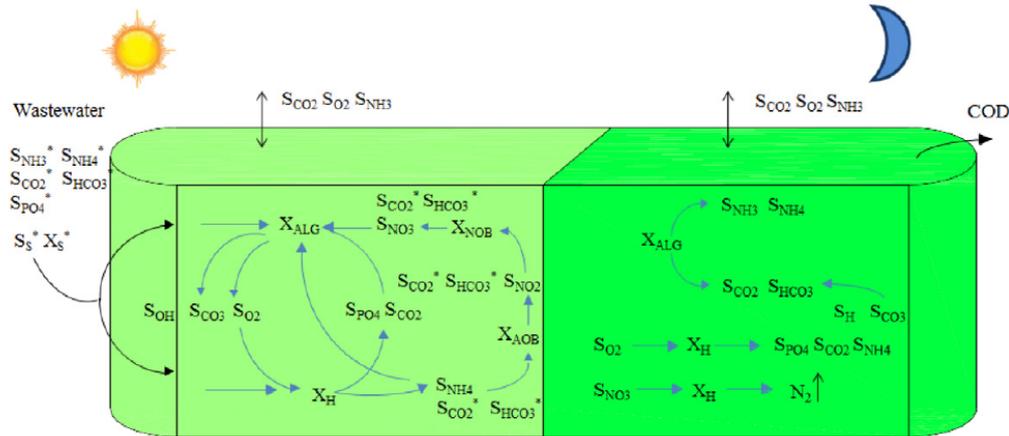


Figura 3.1: Schema generale semplificato del modello BIO_ALGAE che mostra l'interazione tra microalghe e batteri all'interno di un HRAP, in presenza e in assenza di luce. L'autore ha voluto segnalare i componenti che entrano all'interno del reattore con un *. Immagine tratta da *Integral microalgae-bacteria model (BIO_ALGAE): Application to wastewater high rate algal ponds* [11].

3.1.1 Componenti

Il modello utilizza la nomenclatura del gruppo IWA, introdotta nel capitolo precedente, per indicare i componenti considerati. Sono presenti 19 componenti, di cui 6 rappresentano il particolato insolubile e i restanti 13 sono disciolti, di seguito elencati:

- X_{ALG} [g(COD)/m³] *Microalghe*: aumentano con i processi di crescita delle microalghe e diminuiscono tramite i processi di respirazione endogena e decadimento.
- X_H [g(COD)/m³] *Batteri eterotrofi*: crescono in condizioni aerobiche o anossiche tramite l'utilizzo di un substrato organico, decrescono con i processi di respirazione endogena e decadimento. Sono i responsabili per il processo di idrolisi.
- X_{AOB} [g(COD)/m³] *Batteri ossidanti l'ammoniaca*: tali batteri sono responsabili del primo step della nitrificazione, convertendo lo ione ammonio e l'ammoniaca in nitrito. Crescono in condizioni aerobiche e la loro concentrazione diminuisce con il processo di decadimento.
- X_{NOB} [g(COD)/m³] *Batteri ossidanti lo ione nitrito*: sono responsabili del secondo step della nitrificazione, convertendo il nitrito in nitrato. Crescono in condizioni aerobiche e la loro concentrazione diminuisce con il processo di decadimento.
- X_S [g(COD)/m³] *Particolato di materia organica lentamente biodegradabile*: la frazione del particolato di materia organica che può essere idrolizzato in substrato di materia organica (S_S) e substrato di materia inerte (S_I). Può essere prodotto anche nei processi di decadimento dei microrganismi.

- X_I [g(COD)/m³] *Particolato di materia organica inerte*: la frazione del particolato di materia organica rimanente. Può essere prodotto anche nei processi di decadimento dei microrganismi.
- S_{NH_4} [g(NH₄⁺-N)/m³] *Azoto sotto forma di ione ammonio*: necessario per i processi di crescita di X_{ALG} , X_H e durante il primo step di nitrificazione da parte di X_{AOB} . Viene prodotto nei processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{NH_3} [g/NH₃-N(/m³)] *Azoto sotto forma di ammoniaca*: è in equilibrio con lo ione ammonio (S_{NH_4}). Gioca un importante ruolo anche nella fase gas, la sua volatilizzazione dipende dalla temperatura, dal pH e dall'intensità di miscelazione.
- S_{NO_3} [g(NO₃⁻-N)/m³] *Azoto sotto forma di ione nitrato*: può essere assimilato da X_{ALG} e X_H , può anche essere utilizzato facoltativamente da X_H come accettore di elettroni. Viene prodotto nella nitrificazione dai X_{NOB} .
- S_{NO_2} [g(NO₂⁻-N)/m³] *Azoto sotto forma di ione nitrito*: è un prodotto della nitrificazione. Viene prodotto dai X_{NOB} e consumato dai X_H durante la nitrificazione.
- S_{PO_4} [g(HPO₄⁻-P)/m³] *Fosforo sotto forma di acido fosforico ionico*: necessario per la crescita di tutti i microrganismi, viene prodotto nei processi di respirazione endogena e decadimento. I processi aggiuntivi presenti in altri modelli come precipitazione, adsorbimento e desorbimento del fosforo sono stati trascurati.
- S_{O_2} [g(O₂)/m³] *Ossigeno*: viene prodotto durante il processo di fotosintesi, può essere scambiato con l'atmosfera e diminuisce nei processi di crescita aerobica e di respirazione endogena e decadimento.
- S_{CO_2} [g(CO₂-C)/m³] *Carbonio sotto forma di anidride carbonica*: può essere trasferito in atmosfera ed è in equilibrio con il bicarbonato (S_{HCO_3}) e il carbonato (S_{CO_3}). Viene consumato da X_{ALG} , X_{AOB} e X_{NOB} ed è prodotto durante la crescita di X_H e nei processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{HCO_3} [g(HCO₃⁻-C)/m³] *Carbonio sotto forma di ione bicarbonato*: è in equilibrio con l'anidride carbonica (S_{CO_2}) e il carbonato (S_{CO_3}). Può essere consumato da X_{ALG} .
- S_{CO_3} [g(CO₃²⁻-C)/m³] *carbonio sotto forma di ione carbonato*: è in equilibrio con l'anidride carbonica (S_{CO_2}) e il carbonato (S_{HCO_3}). Rappresenta una forma di carbonio non utilizzabile da X_{ALG} .
- S_H [g(H⁺)/m³] *Ione idrogeno*: è coinvolto in tutti gli equilibri acido-base. Può essere prodotto o consumato nella crescita dei vari microrganismi.
- S_{OH} [g(OH⁻-H)/m³] *Ione ossidrile*: è in equilibrio con lo ione idrogeno (S_H).
- S_S [g(COD)/m³] *Materia organica solubile velocemente biodegradabile*: frazione della materia organica solubile direttamente disponibile per la degradazione da parte di X_H . Viene prodotta durante il processo di idrolisi.

- S_I [g(COD)/m^3] *Materia organica solubile inerte*: frazione della materia organica solubile non disponibile per la degradazione. Viene prodotta durante il processo di idrolisi.

Come indicato nell'elenco precedente, la concentrazione delle specie di natura biologica è espressa come grammi di COD corrispondente per metro cubo di sospensione ($g(\text{COD})/m^3$). Le specie minerali, invece, sono valutate come grammi di elemento chiave per volume di sospensione. Ad esempio, la concentrazione di ione nitrato è data dai grammi di N proveniente da nitrato al metro cubo ($g(\text{NO}_3^- - N)/m^3$).

3.1.2 Processi

L'insieme di questi componenti partecipa a 22 reazioni separate. In esse 4 sono delle reazioni di equilibrio chimico tra vari reagenti, le restanti sono le reazioni chimiche che avvengono per opera dei microrganismi. Sono presenti, inoltre, alcuni trasferimenti di gas tra l'atmosfera e la fase liquida. Le velocità di reazione, ρ_j , sono espresse sempre in base massica, con unità [$g/(m^3d)$].

Processi delle microalghe

Crescita La crescita delle microalghe nell'unità di tempo dipende dal prodotto tra il coefficiente di velocità massima (μ_{ALG}), la concentrazione di microalghe (X_{ALG}) e alcune funzioni correttive [40].

Sono presenti due espressioni per la cinetica di crescita, rispettivamente, grazie all'ammonio e all'ammoniaca (ρ_{1a}) o al nitrato (ρ_{1b}). I due processi hanno luogo simultaneamente, tuttavia, il primo è favorito quando vi è la presenza di entrambi i substrati. Questo fenomeno viene considerato tramite una funzione *switch* nella seconda equazione, la quale ne decrementa il valore in presenza di ammonio e ammoniaca.

$$\rho_{1a} = \mu_{ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \eta_{PS}(I, S_{O_2}) \cdot \frac{S_{CO_2} + S_{HCO_3}}{K_{C,ALG} + S_{CO_2} + S_{HCO_3} + \frac{S_{CO_2}^2}{I_{CO_2,ALG}}} \cdot \frac{S_{NH_3} + S_{NH_4}}{K_{N,ALG} + S_{NH_3} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{P,ALG} + S_{PO_4}} \cdot X_{ALG} \quad (3.1)$$

$$\rho_{1b} = \mu_{ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \eta_{PS}(I, S_{O_2}) \cdot \frac{S_{CO_2} + S_{HCO_3}}{K_{C,ALG} + S_{CO_2} + S_{HCO_3} + \frac{S_{CO_2}^2}{I_{CO_2,ALG}}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{N,ALG} + S_{NO_3}} \cdot \frac{K_{N,ALG}}{K_{N,ALG} + S_{NH_3} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{P,ALG} + S_{PO_4}} \cdot X_{ALG} \quad (3.2)$$

La dipendenza dai nutrienti viene espressa tramite la formulazione di Monod. Le microalghe sono capaci di utilizzare sia l'anidride carbonica (S_{CO_2}) che il bicarbonato (S_{HCO_3}) come fonte di carbonio. Tuttavia, è anche presente un effetto inibitorio dovuto all'eccesso di CO_2 .

Sono presenti ulteriori funzioni che tengono conto della temperatura e dell'intensità luminosa. La prima, definita fattore termico fotosintetico, $f_{T,FS}(T)$, si applica a tutte le cinetiche relative alle microalghe. Tale fattore si basa sul lavoro svolto da Dauta et al. [41].

$$f_{T,FS}(T) = e^{-\left(\frac{T-T_{opt}}{s}\right)^2} \quad (3.3)$$

dove T_{opt} è la temperatura ottimale ed è considerata pari a 25°C e s [C°] è un parametro per l'adattamento empirico.

La seconda funzione, definita fattore fotosintetico, tiene conto degli effetti dell'intensità luminosa e dell'eccesso di ossigeno sulla crescita delle microalghe.

$$\eta_{PS} = f_L(I) \cdot f_{PS}(SO_2) \quad (3.4)$$

Il primo termine, $f_L(I)$, si basa sul lavoro proposto da Eilers e Peeters [42], ovvero sul modello dei *fattori fotosintetici* (PSF). In esso si tengono in considerazione le diverse attività di fotosintesi corrispondenti a intensità luminose diverse, già descritte nel paragrafo relativo alla fotosintesi delle microalghe 2.2.1. Vengono considerati tre differenti stadi che possono essere assunti: stadio a riposo o *aperto* (x_1), stadio attivato o *chiuso* (x_2) e stadio inibito (x_3), dove x_i è la frazione di fattori fotosintetici nello stato i -esimo.

Inizialmente si considera la microalga nello stadio x_1 , pronto ad intercettare un fotone. Una volta fatto, iniziano le reazioni biochimiche e la microalga raggiunge lo stadio x_2 . Questo fenomeno dipende da una costante α [$(\mu E m^{-2})^{-1}$], detta velocità di attivazione. Da qui può ritornare nello stadio iniziale, in condizioni di oscurità, o può intercettare un secondo fotone passando nello stadio x_3 . Anche questi fenomeni dipendono da due costanti γ [s^{-1}] e β [$(\mu E m^{-2})^{-1}$], dette velocità di produzione e di inibizione. Infine, dallo stadio x_3 è possibile tornare allo stadio x_1 con una velocità di recupero δ [s^{-1}] [40]. Nel modello PSF vengono ricavate le seguenti equazioni:

$$\frac{dx_1}{dt} = -\alpha I x_1 + \gamma x_2 + \delta x_3 \quad (3.5)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = \alpha I x_1 - \gamma x_2 - \beta I x_3 \quad (3.6)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = \beta I x_2 - \delta x_3 \quad (3.7)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (3.8)$$

Non è possibile ricavare una soluzione analitica di tali equazioni se si utilizza una funzione non lineare $I(t)$. Tuttavia, nel caso di reattori aperti, è possibile assumere la variazione di luce solare sufficientemente lenta da poter considerare tali equazioni all'equilibrio. La risoluzione delle equazioni differenziali porta:

$$x_1 = \frac{\gamma\delta + \beta I\delta}{\alpha\beta I^2 + (\alpha + \beta)\delta I + \delta\gamma} \quad (3.9)$$

$$x_2 = \frac{\alpha\delta I^2}{\alpha\beta I^2 + (\alpha + \beta)\delta I + \delta\gamma} \quad (3.10)$$

$$x_2 = \frac{\alpha\beta I}{\alpha\beta I^2 + (\alpha + \beta)\delta I + \delta\gamma} \quad (3.11)$$

Lo stadio in cui le microalghe crescono è solamente lo stadio x_2 , per cui nel modello BIO_ALGAE viene considerato:

$$f_L(I) = x_2 \quad (3.12)$$

La seconda funzione che influisce sul fattore fotosintetico riguarda la concentrazione di O_2 . Soprattutto nei fotobioreattori, dove lo scambio di gas con l'atmosfera è ridotto, è possibile che l'ossigeno si accumuli, disciolto nella fase liquida, portando alla fotorespirazione delle microalghe. In termini matematici, questo fenomeno viene descritto nel seguente modo:

$$f_{PR}(S_{O_2}) = \begin{cases} 1 - \tanh\left(\frac{K_{PR} \frac{S_{O_2}}{\tau S_{O_2}^{SAT}}}{1 - \frac{S_{O_2}}{\tau S_{O_2}^{SAT}}}\right) & \text{se } S_{O_2} \leq \tau S_{O_2}^{SAT} \\ 0 & \text{se } S_{O_2} > \tau S_{O_2}^{SAT} \end{cases} \quad (3.13)$$

Dove $S_{O_2}^{SAT}$ [$gO_2 m^{-3}$] è la concentrazione di saturazione dell'ossigeno in aria, K_{PR} [adimensionato] la costante di inibizione nella fotorespirazione e τ [adimensionato] il coefficiente di eccesso dell'ossigeno disciolto. L'effetto della fotorespirazione non influisce sulla cinetica fintanto che la concentrazione di ossigeno non è sufficientemente vicina al valore limite. Una volta raggiunto, o superato, questa funzione annulla la velocità di crescita delle microalghe [40].

Respirazione endogena La cinetica di questo processo, ρ_2 , viene espressa come il prodotto tra il coefficiente di velocità massima, ($k_{resp,ALG}$), il fattore termico fotosintetico, la concentrazione di microalghe e l'espressione di Monod relativa alla concentrazione di ossigeno disciolto [40].

$$\rho_2 = k_{resp,ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,ALG} + S_{O_2}} \cdot X_{ALG} \quad (3.14)$$

Decadimento La velocità di decadimento, ρ_3 , è data dal prodotto tra il coefficiente di velocità massima ($k_{deat,ALG}$), il fattore termico fotosintetico e la concentrazione di microalghe [40].

$$\rho_3 = k_{death,ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot X_{ALG} \quad (3.15)$$

Processi dei batteri eterotrofi

Crescita aerobica e anossica La crescita dei batteri eterotrofi è stata modellata secondo l'espressione di Monod relativa al substrato velocemente biodegradabile (S_S), una fonte di azoto di varia natura (S_{NH_4} , S_{NH_3} , S_{NO_3}) e un accettore di elettroni che distingue la crescita aerobica (se S_{O_2}) e anossica (se S_{NO_3}). Le formule dipendono anche dal coefficiente di massima crescita (μ_H) e dalla concentrazione di batteri.

La crescita aerobica avviene con due meccanismi in parallelo: in un caso su NH_3 e NH_4^+ (ρ_{4a}), nell'altro su NO_3^- (ρ_{4b}).

$$\rho_{4a} = \mu_H \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{S_S}{K_{S,H} + S_A} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,H} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4} + S_{NH_3}}{K_{N,H} + S_{NH_4} + S_{NH_3}} \cdot X_H \quad (3.16)$$

$$\rho_{4b} = \mu_H \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{S_S}{K_{S,H} + S_A} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,H} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{N,H} + S_{NO_3}} \cdot X_H \quad (3.17)$$

Sotto una certa soglia di concentrazione di ossigeno, i batteri utilizzano il nitrato come accettore di elettroni (S_{NO_3} , S_{NO_2}), producendo azoto molecolare (crescita anossica). Questo processo, detto anche di denitrificazione, avviene con due reazioni differenti, con cinetica ρ_5 e ρ_6 , le quali utilizzano S_{NO_3} e S_{NO_2} separatamente. Nelle espressioni viene anche considerato un coefficiente aggiuntivo chiamato fattore di riduzione (η_H).

$$\rho_5 = \mu_H \cdot \eta_H \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{S_S}{K_{S,H} + S_A} \cdot \frac{K_{O_2,H}}{K_{O_2,H} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2,H,anox} + S_{NO_2}} \cdot X_H \quad (3.18)$$

$$\rho_6 = \mu_H \cdot \eta_H \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{S_S}{K_{S,H} + S_A} \cdot \frac{K_{O_2,H}}{K_{O_2,H} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3,H,anox} + S_{NO_3}} \cdot X_H \quad (3.19)$$

Nelle cinetiche relative ai batteri viene utilizzata un'ulteriore funzione relativa alla temperatura, espressa in maniera simile alla funzione di Arrhenius:

$$f_{T,MB}(T) = \theta^{T-T_{OPT,B}} \quad (3.20)$$

dove $T_{OPT,B}$ equivale a 20°C e θ è un coefficiente valido sia per i batteri eterotrofi che autotrofi [11].

Respirazione endogena aerobica e anossica Le cinetiche di questi processi sono espresse come il prodotto tra la costante di velocità massima ($k_{resp,H}$), il fattore termico, la concentrazione di batteri e utilizzano l'espressione di Monod per l'ossigeno o l'azoto (sotto forma di S_{NO_3} e S_{NO_2}), rispettivamente nel caso aerobico o anossico. In quest'ultima espressione si considera anche il coefficiente riduttivo (η_H) e una funzione *switch* che disattivi la cinetica in presenza di ossigeno.

$$\rho_7 = k_{resp,H} \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,H} + S_{O_2}} \cdot X_H \quad (3.21)$$

$$\rho_8 = k_{resp,H} \cdot \eta_H \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{K_{O_2,H}}{K_{O_2,H} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3} + S_{NO_2}}{K_{NO_3,H,anox} + S_{NO_2} + S_{NO_3}} \cdot X_H \quad (3.22)$$

La respirazione endogena produce CO_2 , trasformando, inoltre, la biomassa attiva in particolato organico inerte (X_I) [11].

Decadimento Viene espresso come il prodotto tra il coefficiente di velocità massima ($k_{death,H}$), il fattore termico e la concentrazione di batteri. Avviene alla stessa velocità sotto condizioni aerobiche o anossiche, per cui si considera una singola cinetica. In esso viene trasformata la biomassa attiva in particolato organico lentamente biodegradabile (X_S) e particolato organico inerte (X_I) [11].

$$\rho_9 = k_{death,H} \cdot f_{T,MB}(T) \cdot X_H \quad (3.23)$$

Processi dei batteri autotrofi

Crescita Questi batteri hanno lo scopo di far avvenire il processo di nitrificazione e trasformare l'azoto ammoniacale (S_{NH_3} e S_{NH_4}) in nitrato (S_{NO_3}). Le cinetiche dipendono dal coefficiente di velocità massima (μ_{AOB} , μ_{NOB}), dal fattore termico, dalla concentrazione di batteri e dalle espressioni di Monod per l'ossigeno, il carbonio e l'azoto.

Inizialmente l'azoto ammoniacale è convertito in nitrito con velocità ρ_{10} da parte degli AOB (*ammonium oxidizing bacteria*):

$$\rho_{10} = \mu_{AOB} \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,AOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_3} + S_{NH_4}}{K_{NH_4,AOB} + S_{NH_4} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{CO_2} + S_{HCO_3}}{K_{C,AOB} + S_{CO_2} + S_{HCO_3}} \cdot X_{AOB} \quad (3.24)$$

Successivamente il nitrito è trasformato in nitrato dagli NOB (*nitrite oxidizing bacteria*) con cinetica ρ_{11} :

$$\rho_{11} = \mu_{NOB} \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,NOB} + S_{O_2}} \cdot \frac{K_{I,NH_4}}{K_{I,NH_4} + S_{NH_4} + S_{NH_3}} \cdot \frac{S_{NO_2}}{K_{NO_2,NOB} + S_{NO_2}} \cdot \frac{S_{CO_2} + S_{HCO_3}}{K_{C,NOB} + S_{CO_2} + S_{HCO_3}} \cdot X_{NOB} \quad (3.25)$$

Nel caso dei batteri ossidanti il nitrito (X_{NOB}) è presente un effetto inibente in presenza di azoto ammoniacale [11].

Respirazione endogena È espressa in maniera molto simile alla respirazione endogena aerobica dei batteri eterotrofi (X_H). Viene formulata sotto forma di prodotto tra il coefficiente di velocità massima ($k_{resp,AOB}$, $k_{resp,NOB}$), il fattore termico, la concentrazione di batteri e l'espressione di Monod per l'ossigeno [11]. Le espressioni cinetiche sono le seguenti per gli AOB e i NOB, rispettivamente:

$$\rho_{12} = k_{resp,AOB} \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,AOB} + S_{O_2}} \cdot X_{AOB} \quad (3.26)$$

$$\rho_{13} = k_{resp,NOB} \cdot f_{T,MB}(T) \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,NOB} + S_{O_2}} \cdot X_{NOB} \quad (3.27)$$

Decadimento La cinetica è molto simile a quella dei precedenti processi di decadimento. Viene formulata sotto forma di prodotto tra il coefficiente di velocità massima ($k_{death,AOB}$, $k_{death,NOB}$), il fattore termico e la concentrazione di batteri [11].

$$\rho_{14a} = k_{death,AOB} \cdot f_{T,MB}(T) \cdot X_{AOB} \quad (3.28)$$

$$\rho_{14b} = k_{death,NOB} \cdot f_{T,MB}(T) \cdot X_{NOB} \quad (3.29)$$

Processi aggiuntivi

Idrolisi Rappresenta il processo in cui il particolato organico lentamente biodegradabile (X_S) viene trasformato in substrato velocemente biodegradabile (S_S). Viene catalizzato dai batteri eterotrofi (X_H) [11].

$$\rho_{15} = k_{HYD} \cdot \frac{X_S/X_H}{Y_{HYD} + X_S/X_H} \cdot X_H \quad (3.30)$$

Equilibri Le espressioni seguenti rappresentano le cinetiche delle reazioni reversibili, rispettivamente, tra anidride carbonica e ione bicarbonato, ione bicarbonato e ione carbonato, ione ammonio e ammoniaca e, infine, dissociazione dell'acqua.

$$\rho_{16} = k_{eq,1} \cdot (S_{CO2} - S_H S_{HCO3} / K_{eq,1}) \quad (3.31)$$

$$\rho_{17} = k_{eq,2} \cdot (S_{HCO3} - S_H S_{CO3} / K_{eq,2}) \quad (3.32)$$

$$\rho_{18} = k_{eq,3} \cdot (S_{NH4} - S_H S_{NH3} / K_{eq,3}) \quad (3.33)$$

$$\rho_{19} = k_{eq,w} \cdot (1 - S_H S_{OH} / K_{eq,w}) \quad (3.34)$$

dove $k_{eq,j}$ [d^{-1}] rappresenta la costante cinetica e $K_{eq,j}$ [$g(i) m^{-3}$] è la costante di equilibrio o di dissociazione, del generico componente i . Nel modello si utilizzano espressioni cinetiche per questi processi, tuttavia, le costanti cinetiche sono così elevate da imporre in pratica la condizione di equilibrio chimico.

Mass transfer delle specie gassose Le ultime equazioni sono relative ai processi fisici di trasferimento dei gas disciolti dalla soluzione acquosa all'ambiente circostante, rispettivamente, per l'ossigeno, l'anidride carbonica e l'ammoniaca. Dipendono dal coefficiente volumico di trasferimento di massa ka_i [d^{-1}] e dalla concentrazione di saturazione in acqua S_i^{WAT} , del i -esimo componente [40].

$$\rho_{20} = k_{a,O2} \cdot (S_{O2}^{WAT} - S_{O2}) \quad (3.35)$$

$$\rho_{21} = k_{a,CO2} \cdot (S_{CO2}^{WAT} - S_{CO2}) \quad (3.36)$$

$$\rho_{22} = k_{a,NH3} \cdot (-S_{NH3}) \quad (3.37)$$

3.1.3 Matrice di Petersen

Molti modelli relativi ai batteri e ai consorzi alghe-batteri utilizzano una matrice per sintetizzare i processi che avvengono al loro interno, nota come matrice di Petersen. Questa matrice viene costruita disponendo le reazioni considerate sulle righe e i componenti presenti nel modello sulle colonne. Ogni elemento della matrice rappresenta un coefficiente stechiometrico, indicato genericamente come $\nu_{i,j}$, dove j indica la reazione considerata i il componente che vi partecipa. Un componente che non partecipa a una reazione riceve un coefficiente nullo e, di conseguenza, è omesso dalla matrice.

La matrice di Petersen del modello BIO_ALGAE, illustrata nella Tabella 3.1, si basa sui modelli sviluppati dal gruppo IWA. Essa descrive tutti i processi precedentemente analizzati in funzione dei componenti che vi prendono parte. Va notato che alcune cinetiche dipendono da componenti come S_{HCO_3} e S_{NH_3} , che non sono inclusi nella matrice; questo perché il loro contributo è già considerato nelle reazioni di equilibrio.

Tabella 3.1: Matrice di Petersen del modello a 19 componenti

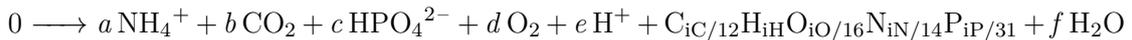
	S_{NH4}	S_{NH3}	S_{NO3}	S_{NO2}	$SCO2$	S_{HCOC3}	$SCO3$	S_{HPO4}	$SO2$	SH	SOH	SS	SI	X_{AlG}	X_S	X_I	X_H	X_{AOB}	X_{NOB}
ρ_{1a}	$I_{1,1a}$				$I_{5,1a}$			$I_{8,1a}$	$I_{9,1a}$	$I_{10,1a}$				$I_{14,1a}$					
ρ_{1b}			$I_{3,1b}$		$I_{5,1b}$			$I_{8,1b}$	$I_{9,1b}$	$I_{10,1b}$				$I_{14,1b}$					
ρ_2	$I_{1,2}$				$I_{5,2}$			$I_{8,2}$	$I_{9,2}$	$I_{10,2}$				$I_{14,2}$		$I_{16,2}$			
ρ_3	$I_{1,3}$				$I_{5,3}$			$I_{8,3}$	$I_{9,3}$	$I_{10,3}$				$I_{14,3}$	$I_{15,3}$	$I_{16,3}$			
ρ_{4a}	$I_{1,4a}$				$I_{5,4a}$			$I_{8,4a}$	$I_{9,4a}$	$I_{10,4a}$							$I_{17,4a}$		
ρ_{4b}			$I_{3,4b}$		$I_{5,1b}$			$I_{8,1b}$	$I_{9,1b}$	$I_{10,1b}$				$I_{12,4b}$			$I_{17,4b}$		
ρ_5				$I_{4,5}$	$I_{5,5}$			$I_{8,5}$	$I_{9,5}$	$I_{10,5}$				$I_{12,5}$			$I_{17,5}$		
ρ_6				$I_{4,6}$	$I_{5,6}$			$I_{8,6}$	$I_{9,6}$	$I_{10,6}$				$I_{12,6}$			$I_{17,6}$		
ρ_7	$I_{1,7}$				$I_{5,7}$			$I_{8,7}$	$I_{9,7}$	$I_{10,7}$						$I_{16,7}$	$I_{17,7}$		
ρ_8	$I_{1,8}$				$I_{5,8}$			$I_{8,8}$		$I_{10,8}$						$I_{16,8}$	$I_{17,8}$		
ρ_9															$I_{15,9}$	$I_{16,9}$	$I_{17,9}$		
ρ_{10}	$I_{1,10}$			$I_{4,10}$	$I_{5,10}$			$I_{8,10}$	$I_{9,10}$	$I_{10,10}$							$I_{18,10}$		
ρ_{11}			$I_{3,11}$	$I_{4,11}$	$I_{5,11}$			$I_{8,11}$	$I_{9,11}$	$I_{10,11}$								$I_{18,11}$	$I_{19,11}$
ρ_{12}	$I_{1,12}$				$I_{5,12}$			$I_{8,12}$	$I_{9,12}$	$I_{10,12}$						$I_{16,12}$		$I_{18,12}$	
ρ_{13}	$I_{1,13}$				$I_{5,13}$			$I_{8,13}$	$I_{9,13}$	$I_{10,13}$						$I_{16,13}$		$I_{18,13}$	$I_{19,13}$
ρ_{14a}															$I_{15,14a}$	$I_{16,14a}$		$I_{18,14a}$	
ρ_{14b}															$I_{15,14b}$	$I_{16,14b}$		$I_{18,14b}$	$I_{19,14b}$
ρ_{15}	$I_{1,15}$				$I_{5,15}$			$I_{8,15}$		$I_{10,15}$					$I_{15,15}$				
ρ_{16}					$I_{5,16}$					$I_{10,16}$									
ρ_{17}						$I_{6,17}$				$I_{10,17}$									
ρ_{18}	$I_{1,18}$		$I_{2,18}$							$I_{10,18}$									
ρ_{19}										$I_{10,19}$	$I_{11,19}$								
ρ_{20}									$I_{9,20}$										
ρ_{21}					$I_{5,21}$														
ρ_{22}		$I_{2,22}$																	

3.1.4 Calcolo e correzione dei coefficienti stechiometrici

All'interno del modello, il particolato organico e i microrganismi vengono descritti dalle frazioni in massa dei componenti che li compongono. Negli ultimi anni si è visto un incremento nell'interesse verso la composizione elementare nelle scienze ecologiche ed ambientali, capaci di fornire informazioni maggiori rispetto al singolo uso del COD. Inoltre, la formulazione dei coefficienti stechiometrici in funzione delle frazioni in massa dei componenti elementari rende i modelli versatili per diverse applicazioni [9].

La composizione elementare del modello considera carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto e fosforo (C, H, O, N e P). Non vengono considerati processi di adattamento a variazioni ambientali, per cui le frazioni in massa degli elementi non variano con le condizioni di processo [9].

Il calcolo dei coefficienti stechiometrici viene fatto partendo dalla scrittura delle reazioni generiche. Queste fanno riferimento a 1g di un componente scelto come riferimento, tipicamente rappresentato da uno dei microrganismi. Non avendo nessuna informazione su quali siano i componenti reagenti e quali i prodotti, inizialmente vengono scritti tutti in un lato della reazione. Prendendo come esempio la prima reazione, con cinetica ρ_{1a} :



Dove i_C , i_H , i_O , i_N , e i_P [$g \text{ gCOD}^{-1}$] sono le frazioni in massa dei componenti delle microalghe in riferimento ai grammi di COD. Essi sono divisi per la massa atomica dei rispettivi elementi per ottenere le moli di ciascun elemento per grammo di COD. In questo modo è possibile ottenere una reazione chimica generica dove i coefficienti da a a f sono i coefficienti stechiometrici molari da determinare. Attraverso dei bilanci sui singoli componenti e un bilancio sulla carica, si ottiene:

$$\begin{aligned} C) \quad & b + \frac{i_C}{12} = 0 \\ H) \quad & 4a + c + e + i_H + 2f = 0 \\ O) \quad & 2b + 4c + 2d + \frac{i_O}{16} + f = 0 \\ N) \quad & a + \frac{i_N}{14} = 0 \\ P) \quad & c + \frac{i_P}{31} = 0 \\ +/ -) \quad & a - 2c + e = 0 \end{aligned}$$

Risolvendo in funzione delle frazioni dei componenti e moltiplicando per le rispettive masse atomiche, si ottengono i coefficienti stechiometrici in massa presenti nella matrice di Petersen.

$$\begin{aligned}
 a = -\frac{i_N}{14} & \Rightarrow \nu_{1,1a} = 14 \cdot a = -i_N \\
 b = -\frac{i_C}{12} & \Rightarrow \nu_{5,1a} = 12 \cdot b = -i_C \\
 c = -\frac{i_P}{31} & \Rightarrow \nu_{8,1a} = 31 \cdot c = -i_P \\
 d = \frac{1}{12}i_C + \frac{1}{4}i_H - \frac{i_O}{32} - \frac{3}{56}i_N + \frac{5}{124}i_P & \Rightarrow \nu_{9,1a} = 32 \cdot d = \frac{8}{3}i_C + 8i_H - i_O - \frac{12}{7}i_N + \frac{40}{31}i_P \\
 e = \frac{1}{14}i_N - \frac{2}{31}i_P & \Rightarrow \nu_{10,1a} = 1 \cdot e = \frac{1}{14}i_N - \frac{2}{31}i_P \\
 & \nu_{14,1a} = 1
 \end{aligned}$$

Si può osservare come anche H_2O partecipi alle reazioni, pur non essendo un componente incluso nella matrice. Alcuni componenti presenti in grande eccesso devono essere considerati nelle reazioni, ma sono omessi nella matrice stechiometrica per semplificazione. Ad eccezione degli equilibri di trasferimento con l'atmosfera e delle reazioni di decadimento ρ_9 , ρ_{14a} , e ρ_{14b} , tutte le altre reazioni includono anche H_2O . Inoltre, le reazioni ρ_5 e ρ_8 coinvolgono la partecipazione di N_2 ; per quest'ultima, al fine di chiudere il sistema, si assume che il coefficiente molare di NO_3^- sia pari al doppio del coefficiente molare di N_2 con segno opposto.

Ogni coefficiente stechiometrico dipende dalla combinazione delle frazioni dei componenti. Sostituendo il valore ad esso assegnato, si otterrà un risultato che, in base al segno ottenuto, ci fornisce l'informazione del ruolo del componente, ovvero se svolge il ruolo di reagente o prodotto.

Il metodo di calcolo dei coefficienti stechiometrici è stato applicato a tutte le reazioni, come verifica delle espressioni presenti in `BIO_ALGAE`. Alcune di esse sono state modificate, a fronte di probabili errori di calcolo o tipografici. Inoltre, non era possibile la verifica per alcune delle reazioni, per cui è stato utile consultare anche il modello `RWQM1` [9] per un'ulteriore revisione. Sono state riscontrate alcune incongruenze anche nella matrice di Petersen, che differisce dall'originale presente in `BIO_ALGAE`. Le differenze si basano sull'aggiunta dei coefficienti $\nu_{9,3}$ e $\nu_{4,6}$ e la rimozione di $\nu_{4,8}$, in accordo con quanto riscontrato nel modello `RWQM1`. Le espressioni ricavate sono descritte in Appendice A in Tabella A.3, insieme ai valori dei parametri del modello, Tabelle A.1 e A.2.

3.2 Riadattamento dei 19 componenti

L'applicazione migliore del modello `BIO_ALGAE` è specifica nei sistemi di trattamento delle acque reflue [11]. In esse vi è una presenza, non trascurabile, di microrganismi diversi dalle microalghe, per cui hanno una grossa importanza i già citati processi di nitrificazione, denitrificazione e in generale è evidente l'attività di microrganismi non fotoautotrofi.

L'applicazione del modello su un fotobioreattore ha come obiettivo principale la descrizione del comportamento delle microalghe. La presenza di ulteriori microrganismi non

risulta, pertanto, necessaria. Va, comunque, specificata la condizione di nutrizione delle microalghe nel sistema. A seconda della specie, è possibile che il loro metabolismo gli permetta di nutrirsi in condizioni eterotrofe o anche mixotrofe.

Partendo dal modello a 19 componenti, è possibile costruire un riadattamento per un fotobioreattore, con la condizione che la specie delle microalghe coltivata abbia un metabolismo fotoautotrofo. Questo sviluppo ci permette di ottenere un nuovo modello partendo direttamente da una riduzione di BIO_ALGAE con 19 componenti, senza la necessità di aggiunta di ulteriori processi.

3.2.1 Componenti

I componenti relativi ai microrganismi, fatte eccezione per le microalghe, vengono eliminati (X_H , X_{AOB} e X_{NOB}); inoltre, la condizione di metabolismo fotoautotrofo elimina anche la necessità di substrato di materia organica biodegradabile e di materia organica inerte (S_S e S_I). Lo ione nitrito (S_{NO_2}) è un componente che partecipa soltanto nei processi dei microrganismi eterotrofi e autotrofi, per cui la sua presenza può essere trascurata. Verrà comunque considerata la presenza di particolato di materia organica lentamente biodegradabile e di materia organica inerte (X_S e X_I), in quanto partecipi dei processi delle microalghe. I componenti del riadattamento vengono ridotti a 13 componenti, di seguito elencati.

- X_{ALG} [g(COD)/m³] *Microalghe*: aumentano con i processi di crescita delle microalghe e diminuiscono tramite i processi di respirazione endogena e decadimento.
- X_S [g(COD)/m³] *Particolato di materia organica lentamente biodegradabile*: viene prodotto nel processo di decadimento di X_{ALG} , rappresenta una forma di accumulo di nutrienti non più utilizzabili.
- X_I [g(COD)/m³] *Particolato di materia organica inerte*: viene prodotto nei processi di decadimento e respirazione endogena di X_{ALG} , rappresenta una forma di accumulo di nutrienti non più utilizzabili.
- S_{NH_4} [g(NH₄⁺-N)/m³] *Azoto sotto forma di ione ammonio*: necessario per i processi di crescita di X_{ALG} . Viene prodotto nei processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{NH_3} [g(NH₃-N)/m³] *Azoto sotto forma di ammoniacale*: è in equilibrio con lo ione ammonio (S_{NH_4}). Gioca un importante ruolo anche nella fase gas, la sua volatilizzazione dipende dalla temperatura, dal pH e dall'intensità di miscelazione.
- S_{NO_3} [g(NO₃⁻-N)/m³] *Azoto sotto forma di ione nitrato*: può essere assimilato da X_{ALG} in assenza di azoto ammoniacale (S_{NH_4} , S_{NH_3}).
- S_{PO_4} [g(HPO₄⁻-P)/m³] *Fosforo sotto forma di acido fosforico ionico*: necessario per la crescita di X_{ALG} , viene prodotto nei processi di respirazione endogena e decadimento.

- S_{O_2} [$\text{g}(\text{O}_2)/\text{m}^3$] *Ossigeno*: viene prodotto durante il processo di fotosintesi, può essere scambiato con l'atmosfera e diminuisce nei processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{CO_2} [$\text{g}(\text{CO}_2\text{-C})/\text{m}^3$] *Carbonio sotto forma di anidride carbonica*: può essere trasferito in atmosfera ed è in equilibrio con il bicarbonato (S_{HCO_3}) e il carbonato (S_{CO_3}). Viene consumato da X_{ALG} ed è prodotto nei processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{HCO_3} [$\text{g}(\text{HCO}_3^-\text{-C})/\text{m}^3$] *Carbonio sotto forma di ione bicarbonato*: è in equilibrio con l'anidride carbonica (S_{CO_2}) e il carbonato (S_{CO_3}). Può essere consumato da X_{ALG} .
- S_{CO_3} [$\text{g}(\text{CO}_3^{2-}\text{-C})/\text{m}^3$] *Carbonio sotto forma di ione carbonato*: è in equilibrio con l'anidride carbonica (S_{CO_2}) e il carbonato (S_{HCO_3}). Rappresenta una forma di carbonio non utilizzabile da X_{ALG} .
- S_H [$\text{g}(\text{H}^+)/\text{m}^3$] *Ione idrogeno*: è coinvolto in tutti gli equilibri acido-base. Può essere prodotto o consumato nella crescita dei vari microrganismi.
- S_{OH} [$\text{g}(\text{OH}^-\text{-H})/\text{m}^3$] *Ione ossidrilico*: è in equilibrio con lo ione idrogeno (S_H).

3.2.2 Processi

L'assenza dei suddetti microrganismi rimuove anche le relative cinetiche, insieme al processo di idrolisi, portato avanti dai microrganismi eterotrofi. Rimangono le reazioni relative alle microalghe, gli equilibri chimici e i trasferimenti gassosi, per un totale di 10 processi. Le espressioni delle cinetiche non vengono alterate.

Processi delle microalghe

Crescita

$$\rho_{1a} = \mu_{ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \eta_{PS}(I, S_{O_2}) \cdot \frac{S_{CO_2} + S_{HCO_3}}{K_{C,ALG} + S_{CO_2} + S_{HCO_3} + \frac{S_{CO_2}}{I_{CO_2,ALG}}^2} \cdot \frac{S_{NH_3} + S_{NH_4}}{K_{N,ALG} + S_{NH_3} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{P,ALG} + S_{PO_4}} \cdot X_{ALG} \quad (3.38)$$

$$\rho_{1b} = \mu_{ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \eta_{PS}(I, S_{O_2}) \cdot \frac{S_{CO_2} + S_{HCO_3}}{K_{C,ALG} + S_{CO_2} + S_{HCO_3} + \frac{S_{CO_2}}{I_{CO_2,ALG}}^2} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{N,ALG} + S_{NO_3}} \cdot \frac{K_{N,ALG}}{K_{N,ALG} + S_{NH_3} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{P,ALG} + S_{PO_4}} \cdot X_{ALG} \quad (3.39)$$

Respirazione endogena

$$\rho_2 = k_{resp,ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,ALG} + S_{O_2}} \cdot X_{ALG} \quad (3.40)$$

Decadimento

$$\rho_3 = k_{death,ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot X_{ALG} \quad (3.41)$$

Processi aggiuntivi

Equilibri

$$\rho_4 = k_{eq,1} \cdot (S_{CO_2} - S_H S_{HCO_3} / K_{eq,1}) \quad (3.42)$$

$$\rho_5 = k_{eq,2} \cdot (S_{HCO_3} - S_H S_{CO_3} / K_{eq,2}) \quad (3.43)$$

$$\rho_6 = k_{eq,3} \cdot (S_{NH_4} - S_H S_{NH_3} / K_{eq,3}) \quad (3.44)$$

$$\rho_7 = k_{eq,w} \cdot (1 - S_H S_{OH} / K_{eq,w}) \quad (3.45)$$

Trasferimenti delle specie gassose

$$\rho_8 = k_{a,O_2} \cdot (S_{O_2}^{WAT} - S_{O_2}) \quad (3.46)$$

$$\rho_9 = k_{a,CO_2} \cdot (S_{CO_2}^{WAT} - S_{CO_2}) \quad (3.47)$$

$$\rho_{10} = k_{a,NH_3} \cdot (-S_{NH_3}) \quad (3.48)$$

3.2.3 Matrice di Petersen e coefficienti stechiometrici

Il riadattamento del modello comporta anche un assottigliamento della matrice di Petersen, come era possibile intuire dalla riduzione dei componenti e dei processi presenti. Ad eccezione dei parametri e dei processi relativi ai microrganismi autotrofi ed eterotrofi, i restanti rimangono immutati. Essi sono riportati nelle stesse tabelle del modello a 19 componenti, ovvero Tabella A.1, A.2 e A.3.

Tabella 3.2: Matrice di Petersen del modello a 13 componenti

	S_{NH4}	S_{NH3}	S_{NO3}	S_{CO2}	S_{HCO3}	S_{CO3}	S_{HPO4}	S_{O2}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}	X_S	X_I
ρ_{1a}	$\nu_{1,1a}$			$\nu_{4,1a}$			$\nu_{7,1a}$	$\nu_{8,1a}$	$\nu_{9,1a}$		$\nu_{11,1a}$		
ρ_{1b}			$\nu_{3,1b}$	$\nu_{4,1b}$			$\nu_{7,1b}$	$\nu_{8,1b}$	$\nu_{9,1b}$		$\nu_{11,1b}$		
ρ_2	$\nu_{1,2}$			$\nu_{4,2}$			$\nu_{7,2}$	$\nu_{8,2}$	$\nu_{9,2}$		$\nu_{11,2}$		$\nu_{13,2}$
ρ_3	$\nu_{1,3}$			$\nu_{4,3}$			$\nu_{7,3}$	$\nu_{8,3}$	$\nu_{9,3}$		$\nu_{11,3}$	$\nu_{12,3}$	$\nu_{13,3}$
ρ_4				$\nu_{4,4}$	$\nu_{5,4}$			$\nu_{9,4}$					
ρ_5					$\nu_{5,5}$	$\nu_{6,5}$		$\nu_{9,5}$					
ρ_6	$\nu_{1,6}$	$\nu_{2,6}$						$\nu_{9,6}$					
ρ_7								$\nu_{9,7}$	$\nu_{10,7}$				
ρ_8								$\nu_{8,8}$					
ρ_9				$\nu_{4,9}$									
ρ_{10}		$\nu_{2,10}$											

3.3 Modello a 10 componenti

Il modello BIO_ALGAE è efficace nel descrivere l'aspetto cooperativo tra i diversi microrganismi. Prima di esso, lo stesso autore aveva proposto un modello meccanicistico per la descrizione delle sole microalghe in un sistema [40]. In esso sono assenti tutti i componenti relativi ai batteri eterotrofi e autotrofi, i componenti di materia organica biodegradabile e inerte e il fosforo, considerato non limitante nell'applicazione di questo modello.

Il comportamento concettuale del modello può essere spiegato con l'attività delle sole microalghe. Esse crescono in presenza della luce, consumando substrati, come carbonio e azoto, e rilasciando ossigeno. Con l'attività delle microalghe viene modificato anche il pH, il quale, a sua volta, sposta gli equilibri presenti. Durante la fase di oscurità prevalgono i processi di decadimento e di respirazione endogena, con il consumo di ossigeno e produzione di anidride carbonica. Anche in questo caso viene modificato il pH, che avrà un andamento opposto alla fase luminosa [40].

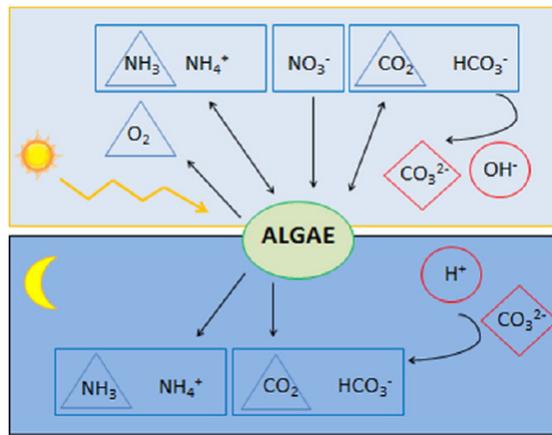


Figura 3.2: Schema generale semplificato del modello BIO_ALGAE a 10 componenti. Immagine tratta da *New mechanistic model to simulate microalgae growth* [40].

3.3.1 Componenti

Il modello utilizza la stessa nomenclatura. Sono presenti 10 componenti, tutti disciolti ad eccezione delle microalghe:

- X_{ALG} [g(COD)/m³] *Microalghe*: aumentano con i processi di crescita delle microalghe e diminuiscono tramite i processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{NH_4} [g(NH₄⁺-N)/m³] *Azoto sotto forma di ione ammonio*: è consumato durante la crescita di X_{ALG} e prodotto nei processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{NH_3} [g(NH₃-N)/m³] *Azoto sotto forma di ammoniacale*: è in equilibrio con lo ione ammonio (S_{NH_4}). Gioca un importante ruolo anche nella fase gas, la sua volatilizzazione dipende dalla temperatura, dal pH e dall'intensità di miscelazione.
- S_{NO_3} [g(NO₃⁻-N)/m³] *Azoto sotto forma di ione nitrato*: può essere assimilato da X_{ALG} in assenza di azoto ammoniacale (S_{NH_4} , S_{NH_3}).
- S_{O_2} [g(O₂)/m³] *Ossigeno*: viene prodotto durante il processo di fotosintesi, può essere scambiato con l'atmosfera e diminuisce nei processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{CO_2} [g(CO₂-C)/m³] *Carbonio sotto forma di anidride carbonica*: può essere trasferito in atmosfera ed è in equilibrio con il bicarbonato (S_{HCO_3}) e il carbonato (S_{CO_3}). Viene consumato da X_{ALG} ed è prodotto nei processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{HCO_3} [g(HCO₃⁻-C)/m³] *Carbonio sotto forma di ione bicarbonato*: è in equilibrio con l'anidride carbonica (S_{CO_2}) e il carbonato (S_{CO_3}). Può essere consumato da X_{ALG} .
- S_{CO_3} [g(CO₃²⁻-C)/m³] *Carbonio sotto forma di ione carbonato*: è in equilibrio con l'anidride carbonica (S_{CO_2}) e il carbonato (S_{HCO_3}). Rappresenta una forma di carbonio non utilizzabile da X_{ALG} .
- S_H [g(H⁺)/m³] *Ione idrogeno*: è coinvolto in tutti gli equilibri acido-base. Può essere prodotto o consumato nella crescita di X_{ALG} .
- S_{OH} [g(OH⁻-H)/m³] *Ione ossidrile*: è in equilibrio con lo ione idrogeno (S_H).

3.3.2 Processi

I processi presenti sono relativi soltanto alle microalghe, insieme agli equilibri chimici e ai trasferimenti fisici. Rispetto al modello precedente, sono stati rimossi i termini di Monod relativi al fosforo nelle espressioni di crescita delle microalghe, ρ_{1a} e ρ_{1b} , le restanti cinetiche rimangono immutate. Di seguito elencate:

Processi delle microalghe

Crescita

$$\rho_{1a} = \mu_{ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \eta_{PS}(I, S_{O_2}) \cdot \frac{S_{CO_2} + S_{HCO_3}}{K_{C,ALG} + S_{CO_2} + S_{HCO_3} + \frac{S_{CO_2}^2}{I_{CO_2,ALG}}} \cdot \frac{S_{NH_3} + S_{NH_4}}{K_{N,ALG} + S_{NH_3} + S_{NH_4}} \cdot X_{ALG} \quad (3.49)$$

$$\rho_{1b} = \mu_{ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \eta_{PS}(I, S_{O_2}) \cdot \frac{S_{CO_2} + S_{HCO_3}}{K_{C,ALG} + S_{CO_2} + S_{HCO_3} + \frac{S_{CO_2}^2}{I_{CO_2,ALG}}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{N,ALG} + S_{NO_3}} \cdot \frac{K_{N,ALG}}{K_{N,ALG} + S_{NH_3} + S_{NH_4}} \cdot X_{ALG} \quad (3.50)$$

Respirazione endogena

$$\rho_2 = k_{resp,ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2,ALG} + S_{O_2}} \cdot X_{ALG} \quad (3.51)$$

Decadimento

$$\rho_3 = k_{death,ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot X_{ALG} \quad (3.52)$$

Processi aggiuntivi

Equilibri

$$\rho_4 = k_{eq,1} \cdot (S_{CO_2} - S_H S_{HCO_3} / K_{eq,1}) \quad (3.53)$$

$$\rho_5 = k_{eq,2} \cdot (S_{HCO_3} - S_H S_{CO_3} / K_{eq,2}) \quad (3.54)$$

$$\rho_6 = k_{eq,3} \cdot (S_{NH_4} - S_H S_{NH_3} / K_{eq,3}) \quad (3.55)$$

$$\rho_7 = k_{eq,w} \cdot (1 - S_H S_{OH} / K_{eq,w}) \quad (3.56)$$

Trasferimenti delle specie gassose

$$\rho_8 = k_{a,O_2} \cdot (S_{O_2}^{WAT} - S_{O_2}) \quad (3.57)$$

$$\rho_9 = k_{a,CO_2} \cdot (S_{CO_2}^{WAT} - S_{CO_2}) \quad (3.58)$$

$$\rho_{10} = k_{a,NH_3} \cdot (-S_{NH_3}) \quad (3.59)$$

3.3.3 Matrice di Petersen e coefficienti stechiometrici

Anche questo modello utilizza la matrice di Petersen per descrivere i processi. Valgono le stesse considerazioni fatte nel modello a 19 componenti; tuttavia, in questo caso le espressioni matematiche dei coefficienti stechiometrici risultano corrette. In Appendice A sono riportati i parametri e le espressioni dei coefficienti stechiometrici anche del modello a 10 componenti, rispettivamente nelle Tabelle A.4 e A.5.

Tabella 3.3: Matrice di Petersen del modello a 10 componenti

	S_{NH4}	S_{NH3}	S_{NO3}	S_{O2}	S_{CO2}	S_{HCO3}	S_{CO3}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}
ρ_{1a}	$\nu_{1,1a}$			$\nu_{4,1a}$	$\nu_{5,1a}$			$\nu_{8,1a}$		$\nu_{10,1a}$
ρ_{1b}			$\nu_{3,1b}$	$\nu_{4,1b}$	$\nu_{5,1b}$			$\nu_{8,1b}$		$\nu_{10,1b}$
ρ_2	$\nu_{1,2}$			$\nu_{4,2}$	$\nu_{5,2}$			$\nu_{8,2}$		$\nu_{10,2}$
ρ_3	$\nu_{1,3}$			$\nu_{4,3}$	$\nu_{5,3}$			$\nu_{8,3}$		$\nu_{10,3}$
ρ_4					$\nu_{5,4}$	$\nu_{6,4}$		$\nu_{8,4}$		
ρ_5						$\nu_{6,5}$	$\nu_{7,5}$	$\nu_{8,5}$		
ρ_6	$\nu_{1,6}$	$\nu_{2,6}$						$\nu_{8,6}$		
ρ_7								$\nu_{8,7}$	$\nu_{9,7}$	
ρ_8				$\nu_{4,8}$						
ρ_9					$\nu_{5,9}$					
ρ_{10}		$\nu_{2,10}$								

3.4 Modello a 6 componenti

Applicando il ragionamento analogo per il fosforo con il modello a 10 componenti, è possibile ridurre la dipendenza dei substrati, eliminando i componenti che vengono considerati in eccesso. In questo modo è possibile creare un modello dipendente solamente dal carbonio come substrato di crescita.

Le microalghe crescono in presenza di carbonio e luce, mentre, in sua assenza, prevalgono i processi di decadimento e respirazione endogena. Come discusso in precedenza, la fonte di carbonio può includere, oltre alla CO_2 , anche lo ione bicarbonato. Tuttavia, il suo effetto viene trattato, analogamente ad altri modelli, all'interno dell'equilibrio chimico.

3.4.1 Componenti

Utilizzando solo carbonio come substrato, insieme ai componenti partecipanti agli equilibri chimici, restano 6 componenti.

- X_{ALG} [g(COD)/m³] *Microalghe*: aumentano con i processi di crescita delle microalghe e diminuiscono tramite i processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{CO2} [g(CO₂-C)/m³] *Carbonio sotto forma di anidride carbonica*: può essere trasferito in atmosfera ed è in equilibrio con il bicarbonato (S_{HCO3}) e il carbonato (S_{CO3}). Viene consumato da X_{ALG} ed è prodotto nei processi di respirazione endogena e decadimento.
- S_{HCO3} [g(HCO₃⁻-C)/m³] *Carbonio sotto forma di ione bicarbonato*: è in equilibrio con l'anidride carbonica (S_{CO2}) e il carbonato (S_{CO3}). Può essere consumato da X_{ALG} .
- S_{CO3} [g(CO₃²⁻-C)/m³] *carbonio sotto forma di ione carbonato*: è in equilibrio con l'anidride carbonica (S_{CO2}) e il carbonato (S_{HCO3}). Rappresenta una forma di carbonio non utilizzabile da X_{ALG} .
- S_H [g(H⁺)/m³] *Ione idrogeno*: è coinvolto in tutti gli equilibri acido-base. Può essere prodotto o consumato nella crescita di X_{ALG} .
- S_{OH} [g(OH⁻-H)/m³] *Ione ossidrilico*: è in equilibrio con lo ione idrogeno (S_H).

3.4.2 Processi

Processi delle microalghe

La presenza di solo carbonio e di microalghe (X_{ALG}) riduce il numero di processi presenti nel modello. Queste subiscono a loro volta delle modifiche. La condizione di substrato non limitante, attribuita al fosforo e all'azoto, rende le loro funzioni prossime al valore unitario. Per cui, le formulazioni di Monod per questi componenti vengono eliminate.

Crescita La reazione di crescita sul substrato di nitrato (S_{NO_3}), equazione (3.50), risulta assente a causa della funzione *switch* di inibizione. Infatti, nell'ipotesi di abbondanza di ione ammonio (S_{NH_4}), la seconda risulta inibita e non contribuisce alla cinetica di crescita.

$$\rho_1 = \mu_{ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot \eta_{PS}(I) \cdot \frac{S_{CO_2} + S_{HCO_3}}{K_{C,ALG} + S_{CO_2} + S_{HCO_3} + \frac{S_{CO_2}^2}{I_{CO_2,ALG}}} \cdot X_{ALG} \quad (3.60)$$

Nella (3.60) contribuiscono ancora il fattore termico fotosintetico e il fattore fotosintetico. Per quest'ultimo, tuttavia, è assente il contributo della funzione (3.13), relativa alla fotorespirazione. Viene attribuito un valore di ossigeno disciolto costante che non influisce dinamicamente sulla cinetica.

Respirazione endogena Analogamente al fattore fotosintetico, la cinetica di respirazione endogena utilizza un valore S_{O_2} costante. È possibile eliminare la formulazione di Monod per l'ossigeno, la quale ottiene un valore prossimo all'unità.

$$\rho_2 = k_{resp,ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot X_{ALG} \quad (3.61)$$

Decadimento

$$\rho_3 = k_{death,ALG} \cdot f_{T,FS}(T) \cdot X_{ALG} \quad (3.62)$$

Processi aggiuntivi

Equilibri

$$\rho_4 = k_{eq,1} \cdot (S_{CO_2} - S_H S_{HCO_3} / K_{eq,1}) \quad (3.63)$$

$$\rho_5 = k_{eq,2} \cdot (S_{HCO_3} - S_H S_{CO_3} / K_{eq,2}) \quad (3.64)$$

$$\rho_6 = k_{eq,w} \cdot (1 - S_H S_{OH} / K_{eq,w}) \quad (3.65)$$

Trasferimenti delle specie gassose

$$\rho_7 = k_{a,CO_2} \cdot (S_{CO_2}^{WAT} - S_{CO_2}) \quad (3.66)$$

3.4.3 Matrici di Petersen e coefficienti stechiometrici

Nonostante il calcolo dei coefficienti stechiometrici sia, in questo caso, un'operazione banale, la sua validità può essere comunque verificata seguendo il procedimento descritto nella sezione 3.1.4. Da essa può essere estratta una matrice di Petersen molto semplice, mostrata, per completezza, in Tabella 3.4. Le espressioni dei coefficienti stechiometrici sono riportate in Tabella A.6.

Tabella 3.4: Matrice di Petersen del modello a 6 componenti

	S_{CO_2}	S_{HCO_3}	S_{CO_3}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}
ρ_{1a}	$\nu_{1,1}$					$\nu_{6,1}$
ρ_2	$\nu_{1,2}$					$\nu_{6,2}$
ρ_3	$\nu_{1,3}$					$\nu_{6,3}$
ρ_4	$\nu_{1,4}$	$\nu_{2,4}$		$\nu_{4,4}$		
ρ_5		$\nu_{2,5}$	$\nu_{3,5}$	$\nu_{4,5}$		
ρ_6				$\nu_{4,6}$	$\nu_{5,6}$	
ρ_7	$\nu_{1,7}$					

Capitolo 4

Il caso studio

4.1 Il sistema in esame

Il sistema impiegato nell'applicazione del modello cinetico BIO_ALGAE è il fotobioreattore sviluppato nel lavoro di Carone et al. [12]. Esso è costituito da due unità interconnesse: un serbatoio di miscelazione e un percorso tubolare illuminato. Quest'ultimo è costituito da due pannelli alveolati paralleli, separati da una serie di lampade a LED. Questi pannelli sono formati da policarbonato trasparente con un'area esposta alla luce di $1,5 m^2$ e partizionati in 28 canali interni (chiamati alveoli), collegati in modo da formare un condotto di 40 m circa di lunghezza. Il serbatoio, invece, è costruito in polietilene ad alta densità (HDPE) e presenta una forma a tronco di cono rovesciato, progettata per prevenire eventuali depositi di biomassa. All'interno di esso avviene lo scambio di gas tra la fase liquida e l'atmosfera [12].

Il flusso di liquido proveniente dal percorso tubolare entra nel serbatoio tramite un ingresso nella parte superiore ed esce nella parte inferiore. Viene mosso tramite una pompa di circolazione, posta nella parte inferiore del serbatoio. Inoltre, tra il fondo del serbatoio e la pompa, è presente un'entrata per il gas contenente CO_2 . La turbolenza di questa posizione permette il discioglimento di tutta l'anidride carbonica. La temperatura della corrente viene mantenuta al valore desiderato grazie a un apposito controllore [12]. Il sistema è dotato di un PLC (*Programmable Logic Controller*) per il monitoraggio e il controllo dei parametri di coltivazione [43].

Il sistema di illuminazione a LED è costituito da due parti principali: dei *light engines* e una guida ottica. I primi sono collocati nelle estremità inferiori e superiori della guida ottica. Su di essi sono posti dei blocchi d'acqua i quali fungono da scambiatori di calore tra la componente elettronica (*LEDs Printed Circuit Board*, PCBs) e l'ambiente esterno. Ciò garantisce che non venga raggiunta la temperatura di sicurezza massima di questi dispositivi, aumentandone anche l'efficienza e la durata [43].

Ogni blocco d'acqua è dotato di 3 LED PCBs, ognuno contenente 10 cluster di LED, a loro volta composti da 12 LED. Questa configurazione permette la produzione di diversi picchi di lunghezza d'onda, che varia dai 430 ai 730 nm, insieme a due picchi di luce

bianca. La loro distribuzione permette di poter modulare sia la qualità che l'intensità dell'illuminazione, direttamente tramite il PLC [43].

La guida ottica, interposta tra i due blocchi d'acqua, permette una distribuzione uniforme della luce. Essa è realizzata in polimetilmetacrilato (PMMA), con dimensioni di 1500 mm di lunghezza, 1120 mm di altezza e di 10 mm di spessore [43].

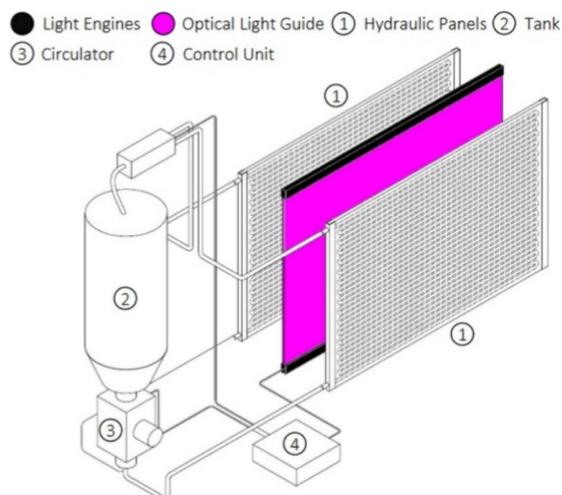


Figura 4.1: Schema del fotobioreattore in esame con descrizione dei vari componenti. Immagine tratta da *Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System* [43].



Figura 4.2: Rappresentazione isometrica 3D del fotobioreattore in esame. Immagine tratta da *Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System* [43].

4.2 Modellazione del sistema

4.2.1 Fluidodinamica

Nel lavoro svolto da Carone et al. [43] sono state effettuate delle simulazioni CFD per caratterizzare la fluidodinamica del reattore. Le simulazioni, eseguite con il software ANSYS Fluent tramite il modello $k - \epsilon$, riguardano sia il serbatoio che i pannelli alveolati.

Per il primo è stato fatto uno studio del flusso attraverso 3 cross section riguardanti l'entrata del fluido, l'uscita e la faccia in comune tra fase liquida e atmosfera. Per tutti i casi sono stati raffigurati i contour plot della magnitudo di velocità e il campo di velocità, mostrati in Figura 4.3.

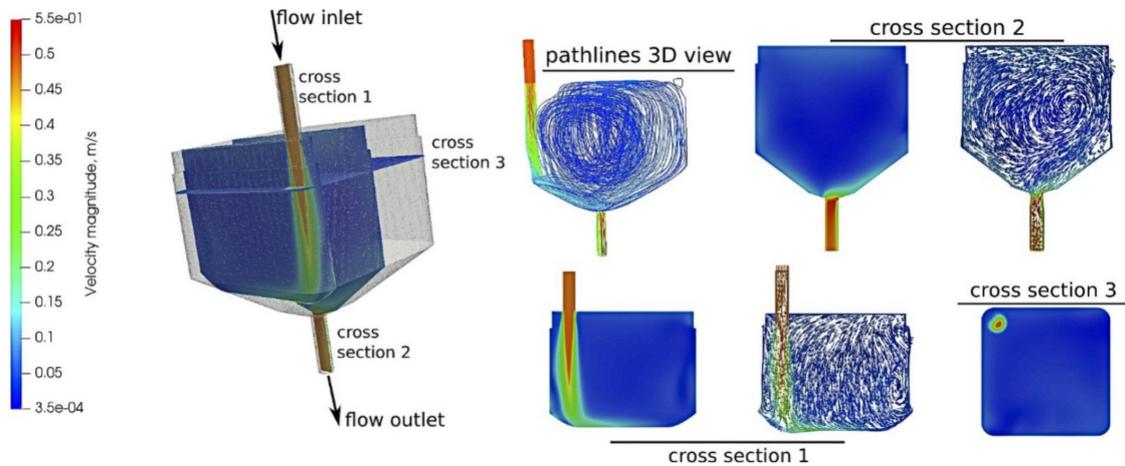


Figura 4.3: Rappresentazione 3D del serbatoio, cross section sull'entrata del liquido (1), cross section sull'uscita del liquido (2), cross section sull'interfaccia tra la fase liquida e l'atmosfera (3). Immagine tratta da *Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System* [43].

La cross section 1 mostra la diminuzione di velocità del flusso in entrata all'impatto con la superficie del liquido; inoltre, si nota la deviazione della direzione sul fondo inclinato. Il fluido è sottoposto a un moto di ricircolo che interessa l'intero serbatoio, come mostrato dalle pathlines della vista 3D.

Nella cross section 2 è mostrata l'accelerazione della velocità del fluido in uscita, la quale raggiunge un valore circa uguale a quello del fluido in entrata. Inoltre, viene generato un profilo di velocità asimmetrico rispetto alla linea centrale, a causa dell'offset tra il flusso in entrata e quello in uscita [43].

In Figura 4.4 viene riportato lo studio della fluidodinamica all'interno del pannello alveolato. L'attenzione è principalmente rivolta alla zona di transizione tra due canali.

Il contour plot mostra come il fluido accelera in prossimità del foro di passaggio, raggiungendo alte velocità lungo il muro tra due canali. Le path line e la rappresentazione vettoriale esaltano la presenza di vortici, sia prima che dopo il foro di transito. Il primo, rappresentato in basso a sinistra, è un piccolo vortice con bassa velocità, mentre il secondo

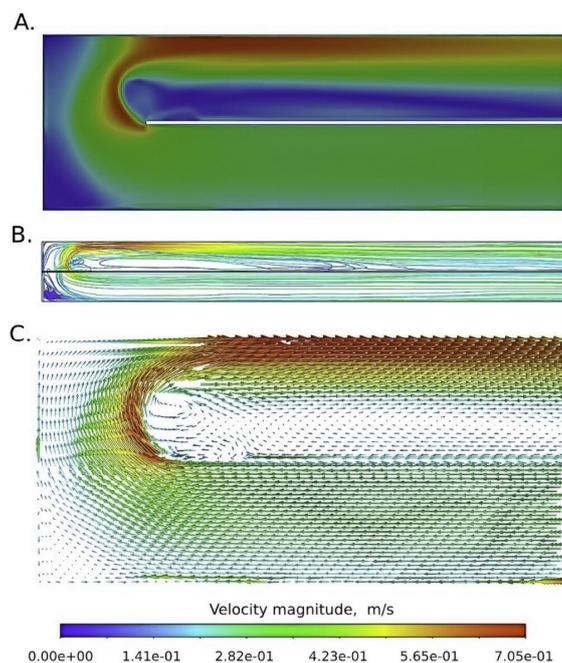


Figura 4.4: Visualizzazione del campo di moto. Contour plot della magnitudo di velocità (A). Path lines del fluido (B). Rappresentazione vettoriale del campo di moto (C). Immagine tratta da *Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System* [43].

occupa una grande porzione dopo il passaggio dal foro. Tuttavia, la perturbazione del flusso svanisce dopo una modesta distanza dal varco [43].

Per comprendere meglio la complessità delle condizioni del flusso, sono stati condotti due esperimenti numerici utilizzando dei traccianti, con l'obiettivo di analizzare il comportamento del sistema in maggiore dettaglio. A tale scopo, sono stati introdotti due scalari passivi non reattivi. Uno di questi è stato alimentato attraverso l'ingresso del flusso, mantenendo una concentrazione pari a $c_{inlet} = c_0$. L'altro, invece, è stato introdotto tramite l'interfaccia liquido-gas con un flusso costante. Questo secondo tracciante rappresenta il comportamento di un gas presente nell'atmosfera che si dissolve gradualmente nella fase liquida.

Questa metodologia ha permesso di indagare i fenomeni di trasporto che avvengono sia lungo il flusso principale sia attraverso l'interfaccia tra il liquido e il gas. All'interno del serbatoio, il trasporto del tracciante avviene esclusivamente per moto convettivo, mentre il contributo del trasporto diffusivo è stato trascurato.

Nel caso del tracciante introdotto attraverso l'inlet del serbatoio, è stato osservato un rapido incremento della concentrazione fino a $c \approx 0,32 c_0$ in tempi molto brevi. Successivamente, la concentrazione si mantiene costante per un periodo di circa 25 s, per poi aumentare gradualmente fino al valore massimo, con un andamento asintotico. Questo comportamento è dovuto al bypass di una parte del fluido, proveniente dall'inlet, direttamente verso l'outlet del serbatoio. Ciò è confermato anche nei contour plot, in Figura 4.5

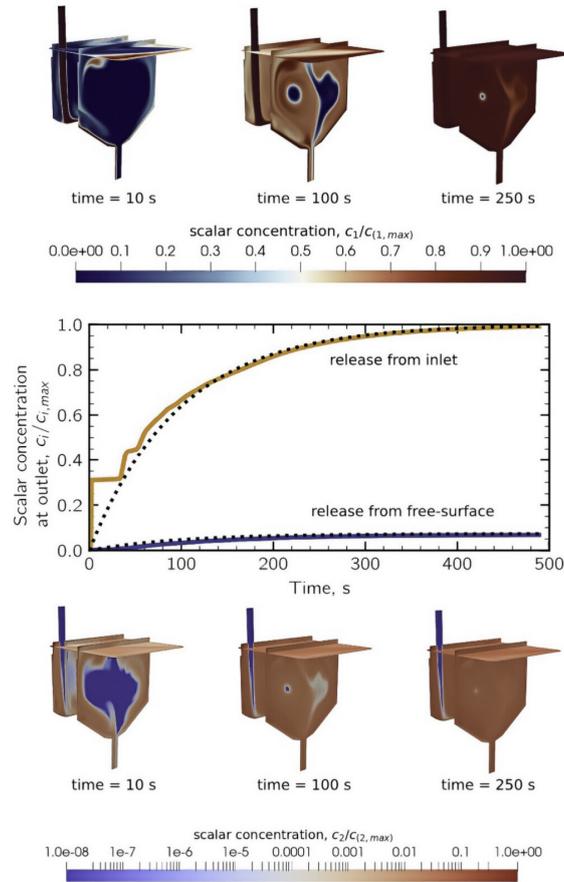


Figura 4.5: Risultati dell'esperimento con i traccianti. Contour plot della concentrazione di tracciante in tre tempi diversi, caso del tracciante proveniente dell'inlet (In alto). Concentrazione all'outlet dei traccianti in funzione del tempo (Centrale). Contour plot della concentrazione di tracciante in tre tempi diversi, caso del tracciante proveniente dall'interfaccia liquido-gas (In basso). Immagine tratta da *Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System* [43].

(in alto), nei tempi pari a 10 s e 100 s.

Il tracciante proveniente dall'interfaccia liquido-gas, viceversa, trascorre più tempo all'interno del serbatoio, trascinato dal vortice formatosi all'interno. Anch'esso raggiungendo, inevitabilmente, il valore massimo in maniera asintotica. Per entrambe le curve viene, con linea tratteggiata, l'andamento del tracciante nel caso di un CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) ideale. Esse evidenziano sia il bypass dovuto al primo tracciante, sia un ritardo del secondo rispetto al caso ideale [43].

Il calcolo dei tempi di residenza ha fornito dei valori di 86 s e 129 s, rispettivamente per il tracciante introdotto tramite l'inlet e tramite la superficie di interfaccia liquido-gas. Tali valori, confrontati con il tempo di residenza medio nel caso ideale, si discostano da esso

del -8% e $+37\%$.

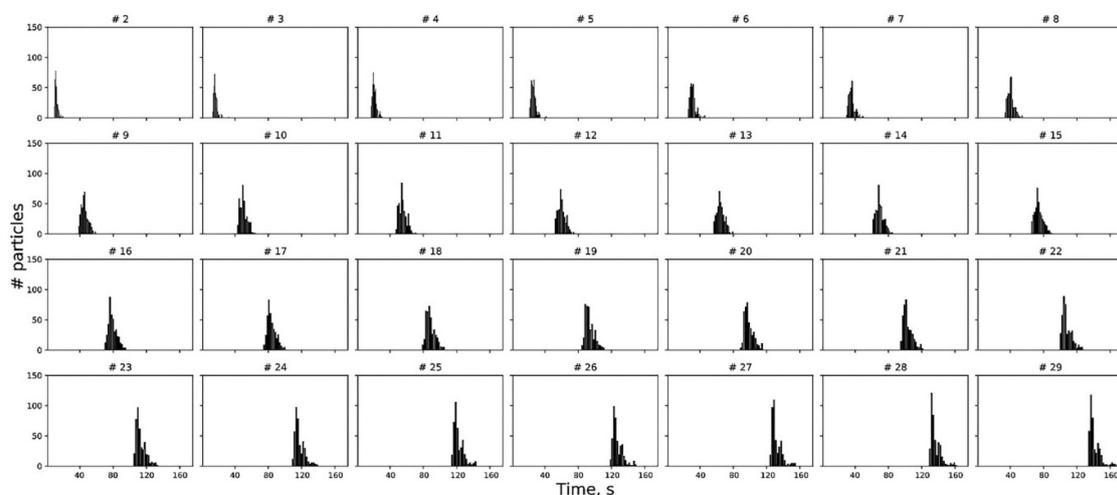


Figura 4.6: Distribuzione dei tempi di residenza a metà dei canali del pannello alveolato. Immagine tratta da *Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System* [43].

Infine, è stato condotto un esperimento per determinare il tempo di residenza all'interno del pannello alveolato. Esso viene misurato tramite l'uso di particelle traccianti, a metà di ogni canale. In Figura 4.6 viene mostrata la distribuzione dei tempi di permanenza in ogni canale. Si nota che, inizialmente, la distribuzione dei tempi di residenza è piuttosto stretta, per poi allargarsi progressivamente lungo il pannello. All'uscita, vengono mostrati tre picchi distinti localizzati a circa 130 s , 140 s e 165 s . Tale comportamento risulta essere in linea con quanto era stato ricavato in Figura 4.4. Il campo di moto creato, con le due regioni di ricircolo e la zona ad alta velocità, redistribuisce le particelle longitudinalmente creando questa distribuzione dei tempi di permanenza [43].

4.2.2 Modello reattoristico

Tenendo conto dei numerosi processi, fortemente interconnessi tra di loro, e della fluidodinamica stabilita all'interno del reattore, si rende necessario l'utilizzo di un modello ad hoc per lo studio del sistema. I due componenti principali, serbatoio e pannello, vengono modellati separatamente.

Nel pannello, grazie alla presenza dell'illuminazione tramite luci LED, avvengono tutti i processi legati alla crescita delle microalghe. Esso può essere descritto tramite un reattore con flusso a pistone (*Plug Flow Reactor*, PFR). Viceversa, il serbatoio non può essere modellato come un semplice reattore miscelato, in quanto bisogna tenere in considerazione l'effetto del bypass del fluido sul tempo di permanenza. Esso viene descritto come un gruppo di reattori continui perfettamente miscelati (*Continuous Stirred Tank Reactor*, CSTR), posti in serie o in parallelo, i quali possono scambiare tra di loro una frazione della portata.

A differenza del pannello alveolato, in cui sono presenti un flusso di entrata e uno di uscita, entrambi comunicanti con il serbatoio, per quest'ultimo bisogna considerare delle correnti ulteriori. Infatti, il serbatoio ha un'interfaccia comunicante con l'atmosfera, per la quale è possibile il trasferimento di gas. Inoltre, sono presenti delle portate di inoculo di nutrienti e di campionamento del liquido. L'insieme di queste possibili portate rende ancora più complicata la sua modellazione.

Si definiscono con R il numero di CSTR interconnessi e con Γ il numero di soluti nella miscela. Il CSTR 1 riceve la corrente dall'uscita del PFR, mentre l'uscita del CSTR R è la portata entrante del PFR. Con f si identifica il reattore CSTR in cui sono alimentati i nutrienti.

L'equazione di bilancio del componente γ nel reattore CSTR i viene scritta nel seguente modo:

$$\begin{aligned}
 V_i \frac{dC_i^\gamma}{dt} = & \sum_{j=1, j \neq i}^R \left(\dot{V}_{j \rightarrow i} C_j^\gamma - \dot{V}_{i \rightarrow j} C_i^\gamma \right) \\
 & + \delta_{i,1} \dot{V}_{PFR} C_{PFR}^\gamma|_{z=L} - \delta_{i,R} \left[\dot{V}_{PFR} + \dot{V}_{sample} \right] C_R^\gamma \\
 & + \delta_{i,f} \dot{F}^\gamma + \dot{G}_i^\gamma \\
 & + V_i r_i^\gamma
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, R \quad \gamma = 1, 2, 3, \dots, \Gamma$$

L'informazione riguardante il componente è indicata nell'apice, mentre quella del reattore nel pedice. Essa è rivolta alla risoluzione di $C_i^\gamma(t)$, ovvero la concentrazione massica funzione del tempo del componente γ , all'interno del reattore i .

Nel primo membro è presente il termine di accumulo, in esso, V_i , che rappresenta il volume del reattore i , moltiplica la derivata nel tempo di $C_i^\gamma(t)$. Al secondo membro partecipano una serie di contributi rappresentanti le portate entranti, uscenti e le reazioni considerate. Con $\dot{V}_{j \rightarrow i}$ si indica la portata volumetrica dal reattore j al reattore i , con $\dot{V}_{i \rightarrow j}$ si indica la portata dal reattore i al reattore j . Tali termini, moltiplicati per le rispettive concentrazioni, rappresentano le portate dei componenti. La sommatoria di esse è l'insieme dei flussi in comune tra il reattore i e tutti gli altri.

Nella seconda riga, il termine $\delta_{i,j}$, chiamato delta di Kronecker, assume il valore di 1 se $i = j$ e 0 nei restanti casi. Moltiplicato in alcuni contributi, permette di considerare alcune portate solo su dei reattori specifici. Un esempio è il primo termine della seconda riga, dove \dot{V}_{PFR} è la portata volumetrica e $C_{PFR}^\gamma|_{z=L}$ è la concentrazione del componente γ , entrambi provenienti dal PFR. Tale contributo è valido solo nel reattore 1. Analogamente per il secondo contributo, il quale tiene conto, oltre che della portata verso il PFR (\dot{V}_{PFR}), anche di un flusso di campionamento, \dot{V}_{sample} . Esso partecipa solo nel reattore R.

Il delta di Kronecker è presente anche nella terza riga, moltiplicato alla portata \dot{F}^γ , la quale rappresenta una corrente di alimentazione posta sul reattore CSTR f . La portata \dot{G}_i^γ è rappresentativa del flusso di massa attraverso l'interfaccia liquido-gas. Essa è valida solamente per i componenti gassosi. A differenza del modello BIO_ALGAE, i coefficienti di scambio, K_i^γ , utilizzati per valutare \dot{G}_i^γ sono riferiti alla superficie, ovvero:

$$\dot{G}_i^\gamma = K_i^\gamma A_i (C_{i,wat}^\gamma - C_i) \quad (4.2)$$

dove A_i è l'estensione dell'interfaccia gas-liquido del reattore i e $C_{i,wat}^\gamma$ è la concentrazione di saturazione del componente γ .

L'ultima riga rappresenta il contributo generativo, ovvero considera le reazioni a cui partecipa γ .

Per il PFR viene scritta una seconda equazione di bilancio, valida per il componente γ ma su un singolo reattore:

$$\frac{\partial C_{PFR}^\gamma}{\partial t} + \frac{\dot{V}_{PFR}}{S} \frac{\partial C_{PFR}^\gamma}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C_{PFR}^\gamma}{\partial z^2} + r_{PFR}^\gamma \quad (4.3)$$

Tale equazione è rivolta alla risoluzione di $C_{PFR}^\gamma(z, t)$, ovvero la concentrazione del componente γ nel reattore PFR, dipendente dal tempo t e dalla coordinata assiale z .

Al primo membro dell'equazione è presente il termine di accumulo, al secondo membro compaiono due contributi distinti. Il primo rappresenta il termine di dispersione lungo la direzione perpendicolare a z , il secondo è il termine generativo. Essa è accompagnata dalle condizioni di Danckwerts, le quali descrivono l'ingresso e l'uscita del reattore.

L'ingresso del PFR viene alimentato con la corrente in uscita dal reattore CSTR R, mentre all'uscita si applica la condizione di derivata nulla.

$$\dot{V}_{PFR} C_R^\gamma = \left[\dot{V}_{PFR} C_{PFR}^\gamma - D_L S \frac{\partial C_{PFR}^\gamma}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (4.4)$$

$$\left. \frac{\partial C_{PFR}^\gamma}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (4.5)$$

Il sistema viene chiuso dalle condizioni iniziali:

$$\begin{aligned} C_i^\gamma|_{t=0} &= C_i^{\gamma,0} \\ C_{PFR}^\gamma|_{t=0} &= C_{PFR}^{\gamma,0}(z) \quad i = 1,2,3, \dots R \quad \gamma = 1,2,3, \dots \Gamma \end{aligned} \quad (4.6)$$

Dove $C_i^{\gamma,0}$ è il valore di concentrazione iniziale nei CSTR, mentre $C_{PFR}^{\gamma,0}(z)$ è il profilo iniziale della concentrazione nel PFR.

Il legame tra il modello reattoristico e la cinetica del modello BIO_ALGAE è posto nei termini generativi r_i^γ e r_{PFR}^γ . Essi possono essere espressi nel seguente modo:

$$r^\gamma = \sum_j \nu_{\gamma,j} \cdot \rho_j \quad (4.7)$$

Dove ρ e ν sono i termini che sono stati utilizzati per indicare, rispettivamente, i processi e i coefficienti stechiometrici del modello cinetico. Mentre j è l'indice del processo di riferimento, come spiegato nella sezione relativa alla matrice di Petersen, 3.1.3.

Ad esempio, applicando l'equazione (4.7) al componente delle microalghe e facendo riferimento al modello BIO_ALGAE a 19 componenti, è necessario considerare i 4 coefficienti stechiometrici relativi alle prime 4 reazioni presenti in Tabella 3.1.

$$r^{Xalg} = \nu_{Xalg,1a} \cdot \rho_{1a} + \nu_{Xalg,1b} \cdot \rho_{1b} + \nu_{Xalg,2} \cdot \rho_2 + \nu_{Xalg,3} \cdot \rho_3 \quad (4.8)$$

Con una notazione più adeguata rispetto al modello, l'espressione può anche essere scritta:

$$r^{14} = \nu_{14,1a} \cdot \rho_{1a} + \nu_{14,1b} \cdot \rho_{1b} + \nu_{14,2} \cdot \rho_2 + \nu_{14,3} \cdot \rho_3 \quad (4.9)$$

In quanto, X_{ALG} rappresenta il quattordicesimo componente nella matrice di Petersen del modello a 19 componenti.

4.3 Risoluzione del modello

4.3.1 Schema risolutivo

Come discusso precedentemente, il serbatoio viene modellato tramite un gruppo di reattori CSTR, al fine di descrivere il comportamento del fluido. Il numero di reattori scelto è pari a 3. Il primo CSTR, a cui arriva la portata di ingresso, divide la portata in due frazioni. La prima frazione trasporta il fluido con un basso tempo di residenza e viene direttamente trasferita all'ultimo CSTR. La seconda frazione viene indirizzata, prima, nel secondo CSTR per poi proseguire nell'ultimo reattore.

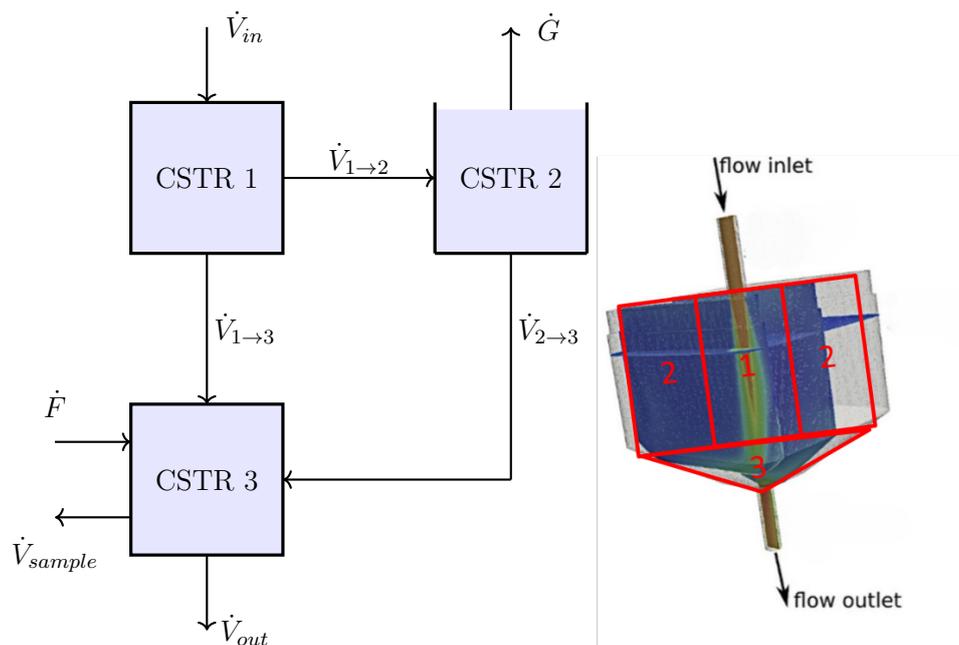


Figura 4.7: Schema del serbatoio visto secondo il modello risolutivo, a sinistra, e serbatoio suddiviso nelle regioni a differente comportamento fluidodinamico, a destra.

In Figura 4.7 viene mostrato il percorso stabilito per il fluido, insieme a tutte le portate agenti sul serbatoio.

In base al design del reattore e ai risultati ottenuti nel lavoro di Carone et al. [43], vengono assegnati i seguenti valori ai parametri dei reattori.

$$\begin{aligned}
 \dot{V}_{in} &= \dot{V}_{out} = 19,440 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \\
 \dot{V}_{1 \rightarrow 2} &= 0,68 \dot{V}_{in} = 13,219 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \\
 \dot{V}_{1 \rightarrow 3} &= 0,32 \dot{V}_{in} = 6,221 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \\
 \dot{V}_{2 \rightarrow 3} &= 0,68 \dot{V}_{in} = 13,219 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \\
 \tau_1 &= 0,2 \text{ s}, \quad \tau_2 = 126, \text{ s} \quad \tau_3 = 0,3 \text{ s} \\
 V_1 &= \dot{V}_{in} \cdot \tau_1 = 4,50 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \\
 V_2 &= \dot{V}_{1 \rightarrow 2} \cdot \tau_2 = 1,928 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \\
 V_3 &= \dot{V}_{out} \cdot \tau_3 = 6,75 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \\
 V_{CSTR,tot} &= V_1 + V_2 + V_3 = 0,01939 \text{ m}^3
 \end{aligned}$$

Non vengono indicati i valori di \dot{F} e \dot{V}_{sample} , in quanto stabiliti caso per caso. La portata \dot{G} riguarda solo alcuni componenti e ha un valore esiguo rispetto alle altre. Inoltre, dal disegno, in Figura 4.7, è possibile notare come quest'ultima sia applicata solo al CSTR 2, l'unico con un'interfaccia liquido-gas. L'area dell'interfaccia è pari a $0,04 \text{ m}^2$.

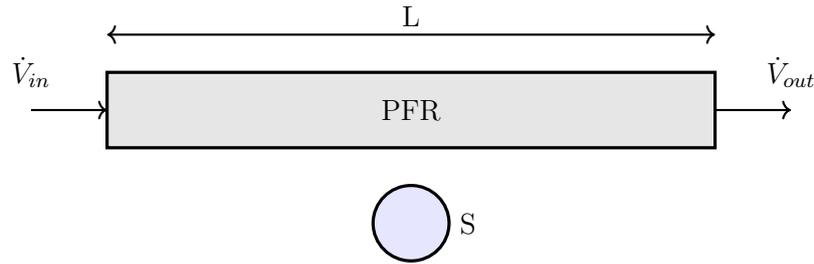


Figura 4.8: Schema del pannello alveolato visto secondo il modello risolutivo.

Il PFR, rappresentante il pannello alveolato, ha una configurazione più semplice. Viene raffigurato come un tubo con lunghezza $L = 40 \text{ m}$ e sezione $S = 7,67 \text{ cm}^2$. All'interno di esso passa una portata volumetrica \dot{V}_{PFR} pari alle portate \dot{V}_{in} e \dot{V}_{out} del serbatoio. Riassumendo i parametri:

$$\begin{aligned}
 V_{PFR} &= S \cdot L = 0,03068 \text{ m}^3 \\
 v &= 0,29335 \text{ m s}^{-1} \\
 \dot{V}_{PFR} &= \dot{V}_{in} = \dot{V}_{out} = 19,440 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \\
 D_L &= 71,7 \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}
 \end{aligned}$$

Vengono, infine, considerati i seguenti valori riguardo alla temperatura, illuminazione e coefficienti di scambio dei gas:

$$\begin{aligned}
 I_{serbatoio} &= 20 \mu E m^{-2} s^{-1} \\
 I_{pannello} &= 150 \mu E m^{-2} s^{-1} \\
 T_{serbatoio} &= T_{pannello} = 25 \text{ } ^\circ C \\
 K_{O_2} &= 4 m/d \\
 K_{CO_2} &= 4 m/d \\
 K_{NH_3} &= 4 m/d
 \end{aligned}$$

Illuminazione e coefficienti di scambio sono stati determinati in un lavoro precedente tramite confronto con i dati sperimentali di conversione [44].

4.3.2 Descrizione del codice

La risoluzione dell'intero modello, comprendente sia il sistema che la cinetica, viene fatta attraverso un codice scritto in Fortran 95. Tale codice è costituito da più file, a loro volta contenenti diverse subroutine, le quali organizzano il programma e vengono richiamate per effettuare determinate operazioni.

È presente un file principale che ha la funzione di richiamare e coordinare gli altri. Essi svolgono i ruoli di lettura dei dati in input, scrittura dei dati in output, scrittura dei bilanci e descrizione del modello cinetico.

I dati di input sono riportati in un documento separato, nel quale vengono specificate informazioni necessarie alla risoluzione delle equazioni, alle caratteristiche del reattore e ai componenti coinvolti nel processo. Esempio del file in input:

```

!- mf: Method Flag-----
  22
!-rtol: relative error tolerance parameter-----
  1.0d-8
!-atol: absolute error tolerance parameter-----
  1.0e-8
!-time: initial time-----
  0.000d0
!-dtout: time step for output-----
  0.0001d0
!-nstep: number of time steps-----
  900000
!-nprint: steps to skip for extended printing-----
  50
!-nc: number of components-----
  10
! nr: number of reactors to describe the tank-----
  3

```

```

! nz: number of discretization nodes for PFR-----
10
! irfeed: index of the reactor where nutrients are fed-----
3
! volume: volumes of reactors-----
4.5e-5 1.928e-2 6.75e-5
! vdot_PFR: volumetric flow rate from PFR to reactor 1-----
19.440
!-vdot_sample: volumetric flow rate for sampling/withdrawal-----
0.0
!-vdot: exchange flow rates vdot(ir,jr), ir->jr-----
00.0 13.219 6.221          ! reactor 1
00.0 00.0 13.219          ! reactor 2
00.0 00.0 00.0           ! reactor 3
!-Area, Knh3, Ko2, Kco2 -----
0.0d0 0.0 0.0 0.0          ! reactor 1
0.04d0 4.0 4.0 4.0         ! reactor 2
0.0d0 0.0 0.0 0.0         ! reactor 3
!-length: length of PFR-----
40.0
!-sect: cross sectional area of the PFR-----
7.67e-4
!-dispr: longitudinal dispersion of the PFR-----
71.7
!-ifstart: if 1, start from uniform concentration, if 2 full distribution
1
!-c_start: initial (t=tstart) concentration in the system-----
8.1 0.685 11.37 8.0 0.8 100.0 1.17 3.16e-6 2.83e-3 100.0
!-nt: number of data to interpolate feed rates-----
2
!-tfeed, feed(ic): times and mass flow rates in feed (to be interpolated)
-0.0001d0 0.0 0.0 0.0 0.0 50.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
90.6667d0 0.0 0.0 0.0 0.0 50.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
!-----

```

Di seguito sono elencati i dati e i loro ruoli:

- **Informazioni sulla risoluzione**

- *Method Flag*: un parametro che può essere posto a 10 o 22 a seconda che il sistema da risolvere sia ben condizionato o stiff.
- *rtol, atol*: i parametri di errore relativo e errore assoluto che si vuole raggiungere,
- *time*: il tempo di inizio della simulazione.
- *dtout*: il time step per la scrittura dei risultati su schermo.
- *nstep*: il numero di time step che vengono effettuati.

– *nprint*: il numero di time step da saltare fra due salvataggi su file.

- **Caratteristiche del reattore**

- *nr*: numero R di reattori CSTR.
- *nz*: numero di nodi di discretizzazione per la coordinata z del PFR.
- *irfeed*: indica il reattore in cui è impostata la corrente di alimentazione.
- *volume*: volumi dei singoli reattori considerati.
- *vdot_PFR*: portata volumetrica del PFR.
- *vdot_sample*: portata volumetrica del liquido campionato.
- *vdot*: tabella delle portate tra i vari reattori. Impostata come una matrice $R \times R$, gli elementi $a_{i,j}$ indicano uno scambio dal reattore i al reattore j . Gli elementi nella diagonale ($a_{i,i}$) devono essere nulli.
- *Area*, *Knh3*, *Ko2*, *Kco2*: tabella di R righe, per ogni riga è data l'informazione sulla superficie di scambio liquido-gas e i coefficienti di scambio lato liquido per NH_3 , O_2 e CO_2 .
- *length*: lunghezza del PFR.
- *sect*: sezione del PFR.
- *dispr*: dispersione assiale del reattore PFR.
- *ifstart*: posto uguale a 1 per cominciare una simulazione con concentrazione uniforme, altrimenti 2 se si vuole continuare una simulazione a partire dalla distribuzione precedente.

- **Componenti**

- *nc*: numero di componenti.
- *c_start*: concentrazione dei componenti presenti.
- *nt*: numero di punti su cui costruire l'interpolazione della corrente di alimentazione.
- *tfeed*: portate massiche puntuali dei vari componenti.

Il file del modello cinetico contiene, oltre ai parametri e le equazioni dei processi discussi nel Capitolo 3, anche le subroutine relative al trasferimento di materia, all'illuminazione e alla temperatura. Esse possono essere funzione del tempo, per simulare l'andamento delle condizioni ambientali, ma anche pari a dei valori costanti.

Nella scrittura dei bilanci bisogna porre maggiore attenzione all'equazione (4.3), essendo un'equazione differenziale alle derivate parziali. Per la sua risoluzione è stato adottato il metodo delle linee, il quale discretizza la coordinata spaziale z in un set di nodi riducendo la dipendenza alla sola variabile t . Si ottiene, infine, un sistema di equazioni differenziali ordinarie, facilmente risolvibile con il metodo sopracitato. La risoluzione del sistema viene fatta all'interno del file principale, richiamando la routine *lsode* della libreria *ODEPACK* [44].

Il numero di equazioni dipende, oltre che dai nodi, anche dal numero di reattori CSTR considerati e dai componenti del modello cinetico. Vale la seguente espressione:

$$n_{eq} = n_{nodi} \cdot n_{componenti} + n_{CSTR} \cdot n_{componenti} \quad (4.10)$$

Il costo computazionale può diventare oneroso con un numero di nodi eccessivamente elevato. Essi vengono posti, tipicamente, in un range tra i 10 e i 50. Tuttavia, avvicinandoci al limite superiore, soprattutto nel caso del modello con più componenti, le equazioni da risolvere risultano eccessivamente numerose. In Tabella 4.1 sono mostrate la totalità delle equazioni da risolvere in ogni istante di tempo, per diversi casi.

Tabella 4.1: Numero di equazioni da risolvere, ad ogni time step, al variare del numero di CSTR, di nodi e di componenti

n_{nodi}	n_{CSTR}	$n_{componenti}$	n_{eq}
10	3	6	78
50	3	6	318
10	3	10	130
50	3	10	530
10	3	13	169
50	3	13	689
10	3	19	247
50	3	19	1007

Infine, ad ogni istante di tempo vengono riportati i risultati ottenuti dalla risoluzione delle equazioni. Il codice crea 4 file di output nei quali vengono riportate le concentrazioni dei componenti nel tempo in diverse posizioni del reattore. Il primo di essi presenta la concentrazione media nel serbatoio, il secondo la concentrazione in uscita dall'ultimo CSTR e in entrata al PFR e il terzo la concentrazione in entrata al primo CSTR e in uscita al PFR. Infine, Nell'ultimo file vengono rappresentati tutti i dati scritti dei precedenti file.

Capitolo 5

Studio del modello

5.1 Calcoli iniziali

5.1.1 Scelta dei dati e correzione dei coefficienti

Prima di partire con lo studio effettivo del modello, è stata effettuata un'operazione di verifica e correzione dei coefficienti stechiometrici presentati nel modello BIO_ALGAE a 19 componenti. Come spiegato nella sezione 3.1.4, essi derivano da dei calcoli lunghi e ripetitivi che possono indurre a degli errori. La procedura indicata precedentemente ha portato ai valori indicati in Tabella A.3.

Per verificare la correttezza dei valori ottenuti, sono state effettuate delle simulazioni con i modelli a 19 componenti e a 10 componenti. Per quest'ultimo, infatti, si era già accertata la correttezza dei parametri.

I dati delle simulazioni sono stati ottenuti dai valori riportati nel lavoro svolto da Solimeno et al. [11], nel quale viene effettuato il paragone tra il modello e un caso reale. In esso viene mostrata la dinamica dei microrganismi e di alcune specie chimiche all'interno di alcuni HRAP, in un periodo di 4 giorni. Tuttavia, nel caso del confronto tra i due modelli, i valori utilizzati sono solo dei dati indicativi; essi non hanno come obiettivo il confronto con dei casi reali.

Il componente del fosforo non è presente nel modello a 10 componenti, per poter riprodurre la stessa dinamica anche nel secondo modello è necessario considerare un'abbondanza di esso, in modo da non poter limitare la cinetica. A fronte di queste condizioni, sono stati utilizzati i dati riportati nelle Tabelle 5.2 e 5.1.

Tabella 5.1: Concentrazione iniziale dei componenti [g/m^3]

S_{NH_4}	S_{NH_3}	S_{NO_3}	S_{O_2}	S_{CO_2}	S_{HCO_3}	S_{CO_3}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}
1.5	0.15	38	11	0.4	19.99	0.05	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	97
S_{NO_2}	S_{PO_4}	S_S	S_I	X_H	X_{AOB}	X_{NOB}	X_S	X_I	
0	15	0	0	0	0	0	0	0	

Tabella 5.2: Dati di input dei calcoli iniziali

rtol	atol	time	dtout	nstep	nprint	nz	irfeed
10^{-6}	10^{-6}	0,2917	0,001	4200	5	50	3
V_1	V_2	V_3	\dot{V}_{PFR}	\dot{V}_{sample}	length	sect	dispr
$1,05 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	0,25	0,07067	1050	0,0005	0,1
$\dot{V}_{i \rightarrow j}$	\dot{V}_1	\dot{V}_2	\dot{V}_3	Area	K_{NH_3}	K_{O_2}	K_{CO_2}
\dot{V}_1	0	0,25	0	0,875	200	1000	200
\dot{V}_2	0	0	0,25	0,875	50	250	50
\dot{V}_3	0	0	0	1,75	0	0	0

Nella prima riga della Tabella 5.1 sono posti i componenti considerati in entrambi i modelli, mentre nella seconda riga vi sono i componenti presenti soltanto nel modello a 19 componenti. Gli elementi non in comune sono posti pari a 0, ad eccezione del fosforo per il motivo descritto precedentemente. Vengono, inoltre, stabiliti alcuni inoculi, come mostrato in Tabella 5.3.

Tabella 5.3: Inoculo dei nutrienti dei calcoli iniziali [g/d]

t	S_{NH_4}	S_{NO_3}	S_H
0,29097	0	0	0
0,29167	2,1936	0,02827	$1,12 \cdot 10^{-9}$
0,6667	2,1936	0,02827	$1,12 \cdot 10^{-9}$
0,66736	0	0	0
1,29097	0	0	0
1,29167	2,1936	0,02827	$1,12 \cdot 10^{-9}$
1,6667	2,1936	0,02827	$1,12 \cdot 10^{-9}$
...
...

Per definire la portata alimentata si specificano i valori di portata massica in alcuni istanti di tempo, i quali vengono successivamente interpolati. In questo caso, per avere una portata costante in alcuni intervalli, vengono fissati due valori non nulli in due istanti di tempo consecutivi, seguiti da due punti con portata nulla. L'andamento è periodico fino alla fine della simulazione. In Figura 5.1 è mostrato l'esempio dell'inoculo di NH_4^+ .

I componenti gassosi possono essere scambiati attraverso l'interfaccia gas-liquido, creando un'ulteriore portata in entrata o in uscita al sistema. Essa dipende dalla concentrazione dei componenti disciolti e dalla concentrazione di saturazione del componente nella soluzione. Quest'ultima è calcolata attraverso la legge di Henry, considerando un'atmosfera con una pressione pari a $P = 1 \text{ atm}$ e con composizione: 21% O_2 , 0,4% CO_2 , 0% NH_3 e il resto N_2 .

La temperatura e l'illuminazione sono, in questo caso, funzioni del tempo. Esse hanno un andamento periodico, atto a simulare le condizioni ambientali con il ciclo solare. Tali funzioni possono essere rappresentate come in Figura 5.2.

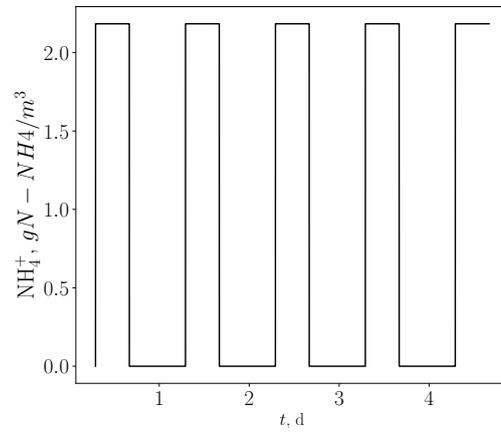


Figura 5.1: Curva interpolata dell'alimentazione di NH_4^+ dei calcoli iniziali.

$$T(t) = 23,8 + 6,4 \cdot \sin\left(6,28 \cdot \frac{t}{24} + 0,0833\right) \quad (5.1)$$

$$Il(t) = 475 \cdot \left[1 + \sin\left(6,28 \cdot \frac{t}{24} - 1,57\right)\right] \quad (5.2)$$

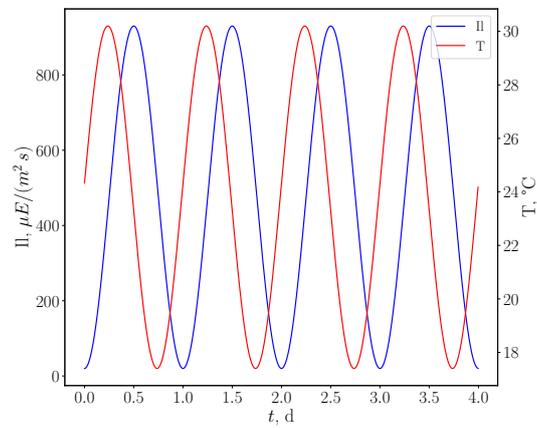


Figura 5.2: Funzioni di temperatura (rosso) e di illuminazione (blu) nel tempo, nei calcoli iniziali.

5.1.2 Profili ottenuti

I risultati ottenuti dal codice vengono elaborati, tramite uno script scritto con linguaggio Python, per ottenere dei grafici. Questi rappresentano i profili delle concentrazioni d'interesse nel tempo.

Nelle Figure 5.3 e 5.4 sono mostrati i profili relativi alla concentrazione delle microalghe, dei composti azotati come NH_4^+ e NO_3^- , della CO_2 , O_2 e infine il pH. Nelle ordinate dei vari grafici sono riportate le opportune unità di misura, mentre nelle ascisse è presente il tempo, misurato in giorni.

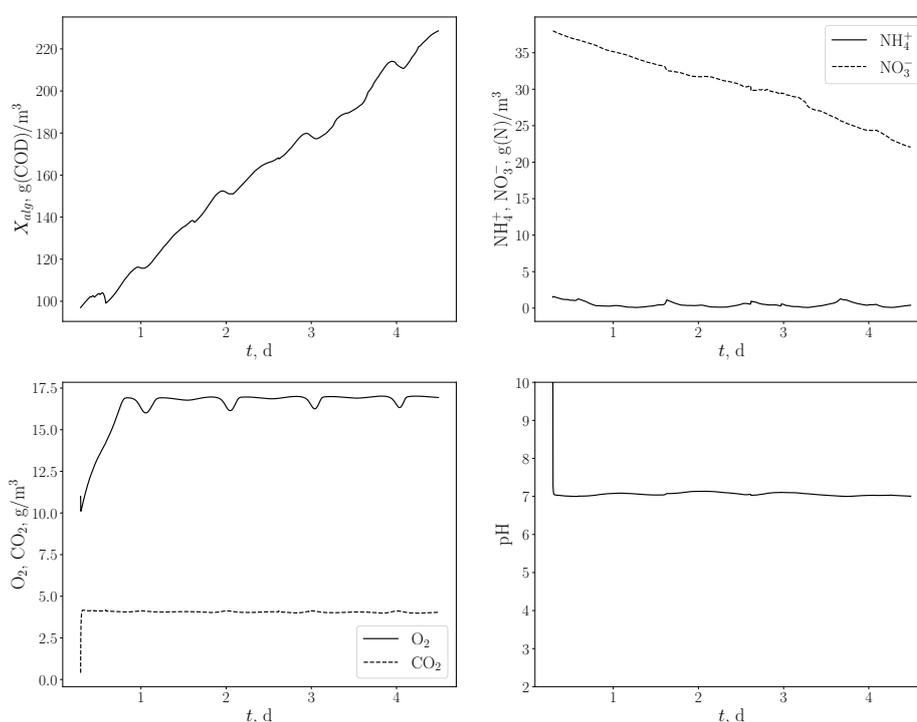


Figura 5.3: Profili delle concentrazioni del confronto iniziale, modello a 10 componenti.

In Figura 5.3, ogni profilo presenta un andamento tipico, relativo alla crescita o decrescita del componente e in ognuno di essi è possibile notare dei picchi e delle valli. Tale fenomeno evidenzia una variazione dell'attività delle microalghe, influenzando anche le restanti concentrazioni. Essi sono dovuti all'andamento periodico dell'illuminazione e della temperatura e all'inoculo di nutrienti, quasi simultanei.

Un'osservazione più dettagliata del profilo delle microalghe mostra due tipologie di picchi, di diversa grandezza. La prima tipologia ha un'ampiezza minore e coincide con gli intervalli

di maggiore intensità luminosa, maggiore temperatura e agli istanti di alimentazione dei nutrienti. La seconda tipologia ha un'ampiezza maggiore e coincide, paradossalmente, agli intervalli di minore intensità luminosa e temperatura. Tale avvenimento è facilmente spiegato dalla particolare attività delle microalghe, in relazione alla concentrazione di ossigeno disciolto in acqua. Difatti, alla prima tipologia corrisponde un incremento della cinetica di crescita, la quale provoca a sua volta una maggiore produzione di ossigeno. Esso, per gli effetti legati alla fotorespirazione e respirazione endogena, inibisce a sua volta la produzione. Viceversa, negli istanti di bassa intensità luminosa, temperatura e presenza di substrato, l'ossigeno tende a diminuire causando a sua volta l'incremento della produzione.

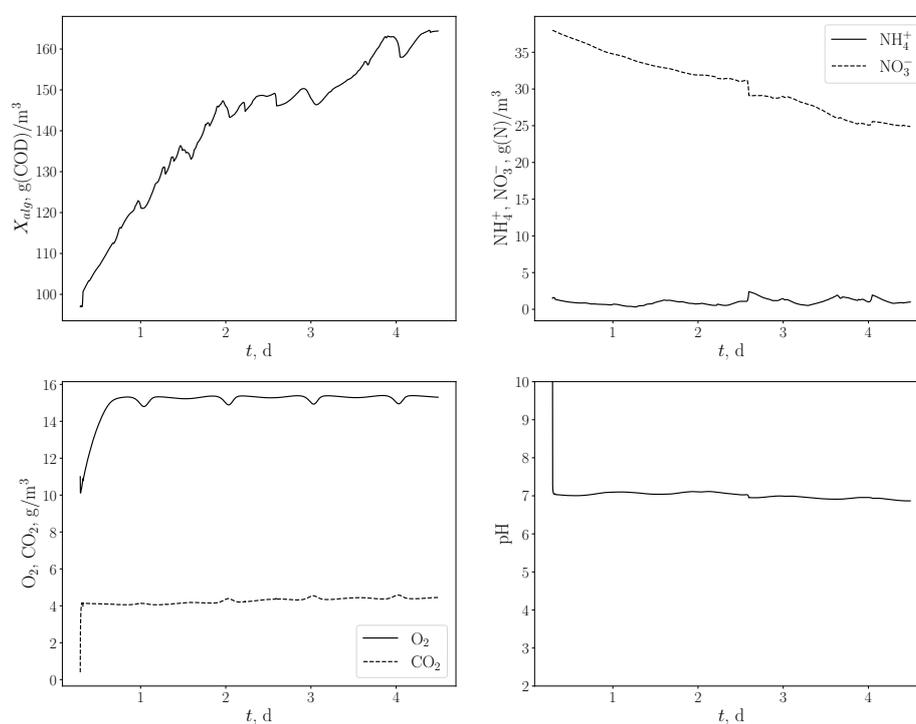


Figura 5.4: Profili delle concentrazioni del confronto iniziale, modello a 19 componenti.

La Figura 5.4 presenta un profilo di concentrazione delle microalghe molto frastagliato. Esso non corrisponde al profilo ottenuto con il modello a 10 componenti, sia in termini di andamento periodico che di concentrazione finale raggiunta. Inoltre, anche i restanti profili ne sono influenzati.

La concentrazione di ossigeno si assesta ad un valore minore, ciò è causato da un'evidente differenza nella cinetica delle microalghe. Inoltre, ciò causa anche una differenza nel consumo dei nutrienti. Più evidente nel caso della CO_2 , la quale non ha più un profilo

costante ma aumenta lentamente nel tempo. I composti azotati mostrano, similmente al profilo delle microalghe, un andamento frastagliato.

5.2 Revisione del modello

A fronte dei risultati ottenuti con le prime prove, è stato fatto un secondo controllo del modello a 19 componenti, in modo da poter ricercare la fonte che causa tali differenze.

5.2.1 Dati e correzione dei parametri

Una prima correzione è stata fatta relativamente alle funzioni della temperatura e dell'illuminazione. Dalla Figura 5.2 si può notare un offset della temperatura eccessivamente elevato rispetto al ciclo della luce. La correzione delle funzioni ha prodotto l'andamento in Figura 5.5. L'irraggiamento presenta un minimo non nullo, mentre l'offset della temperatura è ridotto e, in questo caso, negativo rispetto all'irraggiamento.

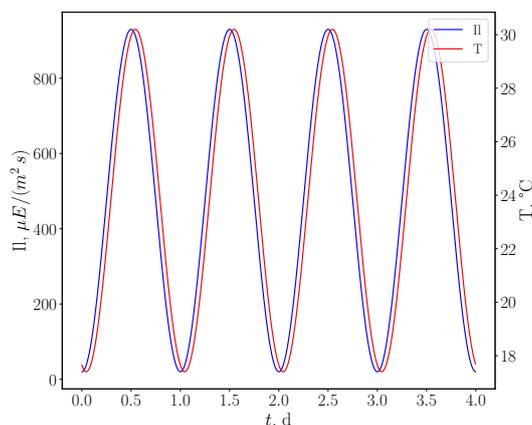


Figura 5.5: Andamento delle funzioni corrette di temperatura (rosso) e di illuminazione (blu).

$$T(t) = 23,8 + 6,4 \cdot \sin \left(6,28 \cdot \frac{t}{24} - 1,85 \right) \quad (5.3)$$

$$Il(t) = 20 + 455 \cdot \left[1 + \sin \left(6,28 \cdot \frac{t}{24} - 1,57 \right) \right] \quad (5.4)$$

Un altro fattore che ha influenzato i risultati delle prove precedentemente è causato dalla differenza dei parametri cinetici dei due modelli. Essi, pur essendo molto simili, differiscono per alcuni valori, per cui è necessario unificarli. Data la presenza di un numero maggiore di parametri nel modello a 19 componenti, i valori presenti in esso sono stati utilizzati anche nel secondo modello.

Queste modifiche si sono rivelate comunque insufficienti nell'ottenere dei comportamenti sovrapponibili. Sono state attuate una serie di prove disattivando e attivando alcune delle cinetiche al fine di individuare la discrepanza. Infine, è stata determinata una differenza del comportamento legata alla reazione di decadimento delle microalghe. Il modello a 19 componenti differiva da quello a 10 componenti per la mancata partecipazione di S_{O_2} nella reazione. Tale componente, infatti, risulta necessario nel predire un comportamento corretto. Attraverso il metodo analizzato nella Sezione 3.1.4, ne è stato calcolato il valore del coefficiente stechiometrico.

Nel modello a 19 componenti le reazioni di respirazione endogena, (3.14), e di decadimento, (3.15), dei microrganismi producono, oltre ai componenti in comune con il modello a 10 componenti, anche il particolato di materia organica (X_S) e di materia inerte (X_I). La quantità che si origina dipende da due parametri: dal rendimento di generazione di tali composti (Y_{ALG}) e dalla frazione di materia inerte prodotta (f_{ALG}). Parte degli elementi costitutivi delle microalghe viene utilizzata nella produzione di tali componenti, causando una minore partecipazione nei restanti prodotti. Da ciò scaturisce una variazione dei valori dei coefficienti stechiometrici rispetto al modello a 10 componenti.

Tabella 5.4: Confronto delle espressioni dei coefficienti stechiometrici tra il modello a 10 componenti e il modello a 19 componenti

Decadimento di X_{ALG} , modello a 10 componenti	
$\nu_{NH_4} = i_{N,ALG}$	$g_N gCOD^{-1}$
$\nu_{O_2} = -\frac{8}{3}i_{C,ALG} - 8i_{H,ALG} + i_{O,ALG} + \frac{12}{7}i_{N,ALG}$	$g_{O_2} gCOD^{-1}$
$\nu_{CO_2} = +i_{C,ALG}$	$g_C gCOD^{-1}$
$\nu_H = -\frac{1}{14}i_{N,ALG}$	$g_H gCOD^{-1}$
$\nu_{Xalg} = -1$	$gCOD gCOD^{-1}$
Decadimento di X_{ALG} , modello a 19 componenti	
$\nu_{NH_4} = i_{N,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{N,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{N,XI}$	$g_N gCOD^{-1}$
$\nu_{CO_2} = i_{C,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{C,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{C,XI}$	$g_C gCOD^{-1}$
$\nu_{PO_4} = i_{P,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{P,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{P,XI}$	$g_P gCOD^{-1}$
$\nu_{O_2} = (i_{O,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{O,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{O,XI}) - \frac{8}{3}(i_{C,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{C,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{C,XI}) - 8(i_{H,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{H,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{H,XI}) + \frac{12}{7}(i_{N,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{N,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{N,XI}) - \frac{40}{31}(i_{P,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{P,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{P,XI})$	$g_{O_2} gCOD^{-1}$
$\nu_H = -\frac{1}{14}(i_{N,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{N,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{N,XI}) + \frac{2}{31}(i_{P,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{P,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{P,XI})$	$g_H gCOD^{-1}$
$\nu_{Xalg} = -1$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{X_s} = (1 - f_{ALG})Y_{ALG}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{X_i} = f_{ALG}Y_{ALG}$	$gCOD gCOD^{-1}$

In Tabella 5.4, sono mostrati i coefficienti stechiometrici relativi alla reazione di decadimento nei due modelli, estrapolati dalle Tabelle A.5 e A.3. I pedici dei coefficienti sono stati riscritti inserendo direttamente il componente a cui fanno riferimento, per maggiore chiarezza.

È possibile ignorare tale meccanismo modificando i parametri che li influenzano e ponendoli pari a 0. In tal modo i coefficienti tendono ad avere valori simili in entrambi i modelli.

Tabella 5.5: Confronto dei coefficienti stechiometrici di decadimento e respirazione endogena

Modello a 10 componenti								
	ν_{NH4}	ν_{CO2}	-	ν_{O2}	ν_H	ν_{Xalg}	-	-
ρ_2	+0,065	+0,387		-0,983	-0,00464	-1		
ρ_3	+0,065	+0,387		-0,983	-0,00464	-1		

Modello a 19 componenti con $f_{ALG} = 0,1$ e $Y_{ALG} = 0,62$								
	ν_{NH4}	ν_{CO2}	ν_{HPO4}	ν_{O2}	ν_H	ν_{Xalg}	ν_{Xs}	ν_{Xi}
ρ_2	+0,0634	+0,0354	+0,0095	-0,896	-0,0038	-1		+0,1
ρ_3	+0,045	+0,189	+0,0069	-0,376	-0,0028	-1	+0,558	+0,062

Modello a 19 componenti con $f_{ALG} = 0$ e $Y_{ALG} = 0$								
	ν_{NH4}	ν_{CO2}	ν_{HPO4}	ν_{O2}	ν_H	ν_{Xalg}	ν_{Xs}	ν_{Xi}
ρ_2	+0,065	+0,387	+0,01	-0,996	-0,004	-1		0
ρ_3	+0,065	+0,387	+0,01	-0,996	-0,004	-1	0	0

In Tabella 5.5 viene mostrato il confronto nei diversi casi, omettendo tutti i componenti che non partecipano per semplicità.

Nei dati di input delle simulazioni sono state fatte alcune modifiche, al fine di rendere i profili più semplici possibili. I dati in Tabella 5.2 sono rimasti immutati, eccetto per il valore di \dot{V}_{sample} , il quale è stato considerato nullo. Non è stata considerata nessuna corrente di alimentazione, mentre i valori di concentrazione iniziali utilizzati sono riassunti in Tabella 5.6.

Tabella 5.6: Concentrazione iniziale dei componenti nei calcoli di revisione [g/m^3d]

S_{NH4}	S_{NH3}	S_{NO3}	S_{O2}	S_{CO2}	S_{HCO3}	S_{CO3}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}
150	0.15	38	11	150	19.99	0.05	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	97
S_{NO2}	S_{PO4}	S_S	S_I	X_H	X_{AOB}	X_{NOB}	X_S	X_I	
0	150	0	0	0	0	0	0,0001	0	

La differenza principale riguarda una maggiore abbondanza di nutrienti, legate alle specie NH_4^+ , CO_2 e HPO_4^{2-} . È possibile anche notare la presenza di quantità minime di X_S . Non essendo presente nessun meccanismo capace di generare particolato di materia organica,

ne è stata assunta una piccola quantità, la quale non partecipa a nessun processo e rimane costante per tutte le prove. Il motivo è legato alla cinetica di idrolisi dei batteri eterotrofi (X_H). Nell'espressione cinetica è presente una frazione al cui denominatore sono presenti sia X_H che X_S . Se posti entrambi pari a 0, la frazione avrebbe denominatore nullo, non permettendo il proseguimento dei calcoli.

5.2.2 Profili ottenuti

Il confronto dei vari casi viene fatto principalmente attraverso i profili di X_{ALG} , S_{O_2} e S_{CO_2} , ovvero nei componenti con maggiori differenze. Le Figure 5.6, 5.7 e 5.8 presentano i paragoni dei due modelli, rispettivamente, nei casi senza correzione della reazione di decadimento e con correzione dei parametri, con correzione della reazione di decadimento e senza correzione dei parametri e, infine, correzione sia della reazione che dei parametri.

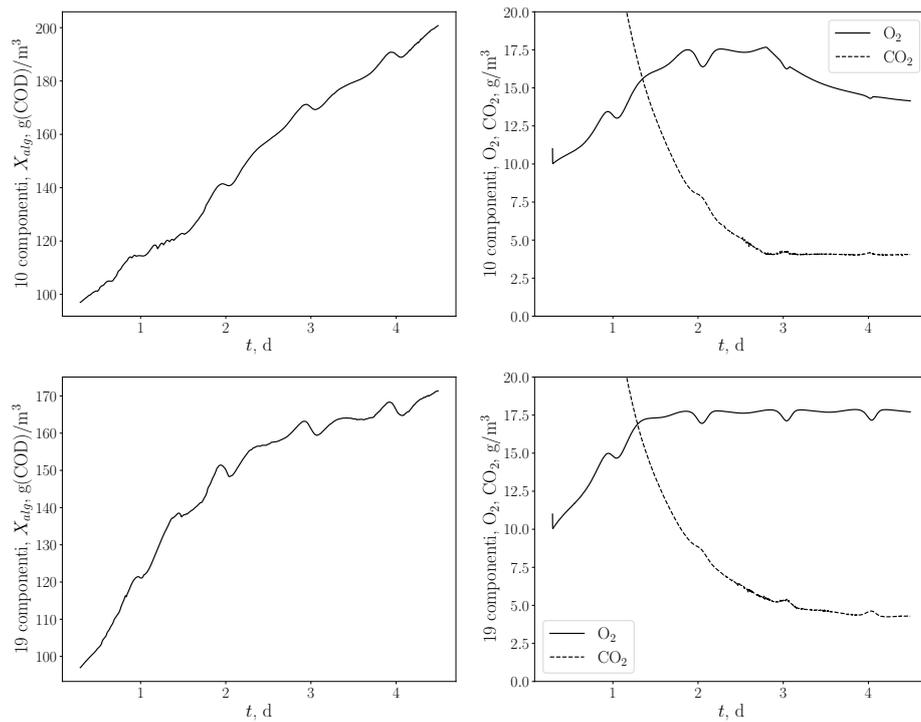


Figura 5.6: Confronto dei profili di X_{ALG} , S_{O_2} e S_{CO_2} , senza correzione della reazione di decadimento delle microalghe, $f_{ALG} = 0$ e $Y_{ALG} = 0$. Modello a 10 componenti nei grafici soprastanti, modello a 19 componenti nei grafici sottostanti.

La Figura 5.6 racchiude i grafici con maggiori differenze. Si notano andamenti discostanti nei profili delle microalghe e dell'ossigeno. La CO_2 e l'ossigeno, nel grafico del modello a 19 componenti, hanno comportamenti che differiscono sostanzialmente anche dai grafici racchiusi nelle Figure 5.7 e 5.8.

Nel modello a 19 componenti, l'assenza del componente relativo a O_2 nella reazione di decadimento ne causa un minor consumo. Ciò origina un profilo quasi costante, dovuto alla sua eccessiva produzione. L'attività delle microalghe ne risente in termini di diminuzione della cinetica di crescita, come visto nell'equazione (3.13), ma anche come incremento nella cinetica di respirazione endogena, come analizzato nella (3.14). Di conseguenza, la produttività diminuisce e anche il valore massimo raggiunto è minore rispetto al caso del modello a 10 componenti.

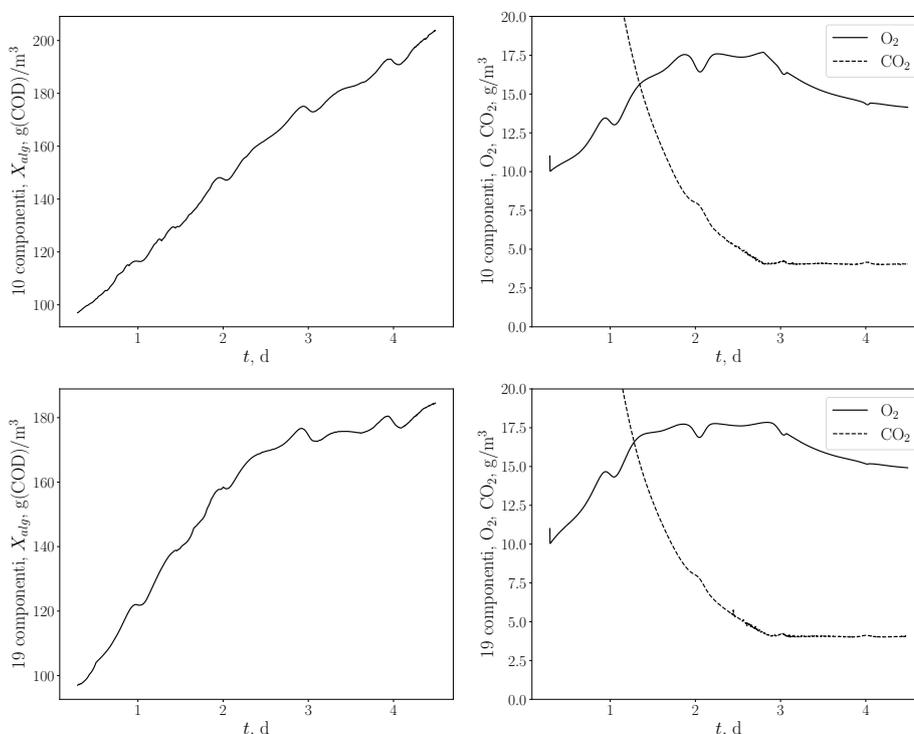


Figura 5.7: Confronto dei profili di X_{ALG} , S_{O_2} e S_{CO_2} , dopo la correzione della reazione di decadimento delle microalghe, $f_{ALG} = 0,1$ e $Y_{ALG} = 0,62$. Modello a 10 componenti nei grafici soprastanti, modello a 19 componenti nei grafici sottostanti.

In Figura 5.7, i grafici relativi al modello con 19 componenti in parte confermano quanto osservato in Figura 5.6. La curva dell'ossigeno non raggiunge un valore costante, ma ha un andamento simile al grafico del modello a 10 componenti. Anche la curva relativa alla

CO₂ è maggiormente conforme. Tuttavia, si riscontrano ancora delle differenze nel profilo delle microalghe. L'andamento è molto simile fino al raggiungimento del terzo giorno, in cui si nota un cambiamento di pendenza molto evidente rispetto al caso del modello a 10 componenti. Tale cambiamento è presente anche in quest'ultimo, anche se meno eclatante, ed è dovuto all'esaurirsi dello ione HCO₃⁻ e alla sensibile diminuzione di CO₂.

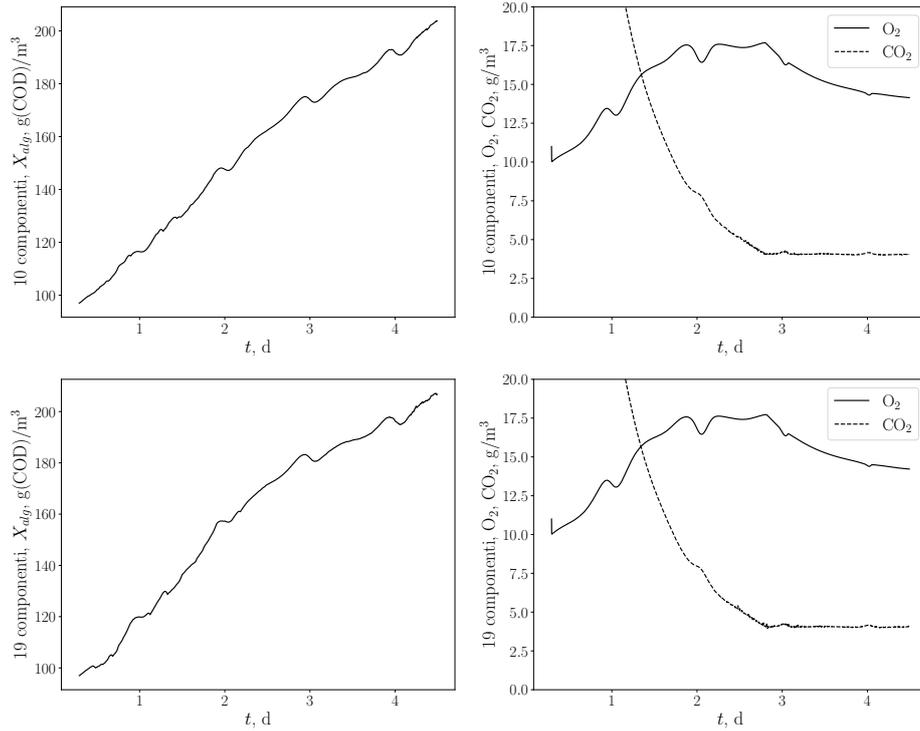


Figura 5.8: Confronto dei profili di X_{ALG} , S_{O_2} e S_{CO_2} , dopo la correzione della reazione di decadimento delle microalghe, $f_{ALG} = 0$ e $Y_{ALG} = 0$. Modello a 10 componenti nei grafici soprastanti, modello a 19 componenti nei grafici sottostanti.

Infine, in Figura 5.8 si mostrano dei profili molto simili per i tre componenti. Questo è stato raggiunto, come anticipato, grazie alla correzione della reazione di decadimento e alla correzione dei parametri regolanti la formazione di particolato.

5.3 Consumo dei nutrienti

Il modello a 19 componenti può essere considerato come un'estensione di quello a 10 componenti. Il suo scopo principale è tenere in considerazione l'effetto del fosforo nel

metabolismo delle microalghe. Da esso è possibile sviluppare un modello intermedio, capace di tenere in considerazione gli effetti aggiuntivi ma senza l'utilizzo dei restanti microrganismi, come esaminato nella Sezione 3.2.

Avendo a disposizione un modello completo corretto, è possibile fare alcune analisi relative ai consumi dei nutrienti da parte delle microalghe. Tali analisi hanno come fine anche lo sviluppo di un sistema operante in regime stazionario.

5.3.1 Dati delle prove dinamiche

Per studiare il consumo dei nutrienti, si sono rese necessarie lo sviluppo di prove in sistemi batch. In essi si vuole controllare la dinamica delle microalghe in funzione dei nutrienti a disposizione.

I dati di input variano verso un sistema più realistico e in linea con quanto analizzato nel Capitolo 4. I valori utilizzati sono riassunti in Tabella 5.7¹.

Tabella 5.7: Dati di input per il sistema

rtol	atol	time	dtout	nstep	nprint	nz	irfeed
10^{-8}	10^{-8}	0,001	0,0001	120000	50	10	3
V_1	V_2	V_3	\dot{V}_{PFR}	\dot{V}_{sample}	length	sect	dispr
$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,928 \cdot 10^{-2}$	$6,75 \cdot 10^{-5}$	19,440	0,0	40	$7,67 \cdot 10^{-4}$	71,1
$\dot{V}_{i \rightarrow j}$	\dot{V}_1	\dot{V}_2	\dot{V}_3	Area	K_{NH3}	K_{O2}	K_{CO2}
\dot{V}_1	0	13,219	6,221	0	0	0	0
\dot{V}_2	0	0	13,219	0,04	4	4	4
\dot{V}_3	0	0	0	0	0	0	0

Nelle prove dinamiche sono stati affrontati due aspetti: una parte delle prove sono servite a studiare l'effetto della CO_2 alimentata al sistema, le restanti sono state effettuate con una portata costante di CO_2 , studiando il consumo dei restanti nutrienti.

Tabella 5.8: Concentrazione iniziale dei componenti nello studio del consumo di nutrienti

S_{NH4}	S_{NH3}	S_{NO3}	S_{O2}	S_{CO2}	S_{HCO3}	S_{CO3}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}
4 - 24,3	0,685	11,37	8,0	0,8	100	1,17	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	100
S_{NO2}	S_{PO4}	S_S	S_I	X_H	X_{AOB}	X_{NOB}	X_S	X_I	
-	4 - 24,3	-	-	-	-	-	1	0	

¹ $nstep$ è posto pari a 45000 nel caso delle prove per lo studio del consumo di S_{PO4} .

La temperatura e l'illuminazione non saranno più funzioni del tempo ma assumeranno dei valori fissi, tipici del sistema in esame.

- Condizioni del serbatoio:

$$\begin{cases} T = 25 \text{ } ^\circ\text{C} \\ Il = 20 \text{ } \mu\text{E}/(\text{m}^2\text{s}) \end{cases}$$

- Condizioni del pannello:

$$\begin{cases} T = 25 \text{ } ^\circ\text{C} \\ Il = 150 \text{ } \mu\text{E}/(\text{m}^2\text{s}) \end{cases}$$

Tramite l'utilizzo di questi valori di illuminazione, si ritorna alle condizioni di simulazione del ciclo solare tramite ricircolo del fluido stesso. L'andamento del ciclo può comunque essere modificato variando il tempo di permanenza nei CSTR.

5.3.2 Profili ottenuti

Effetto della CO₂

Il primo gruppo di prove contiene un'insieme di simulazioni effettuate con diverse portate di CO₂. Da esse si evidenzia un effetto duplice, legato alla velocità di crescita delle microalghe e alla loro inibizione. Le simulazioni sono state suddivise, a loro volta, in caso con azoto limitante e caso con fosforo limitante, utilizzando i due modelli citati precedentemente.

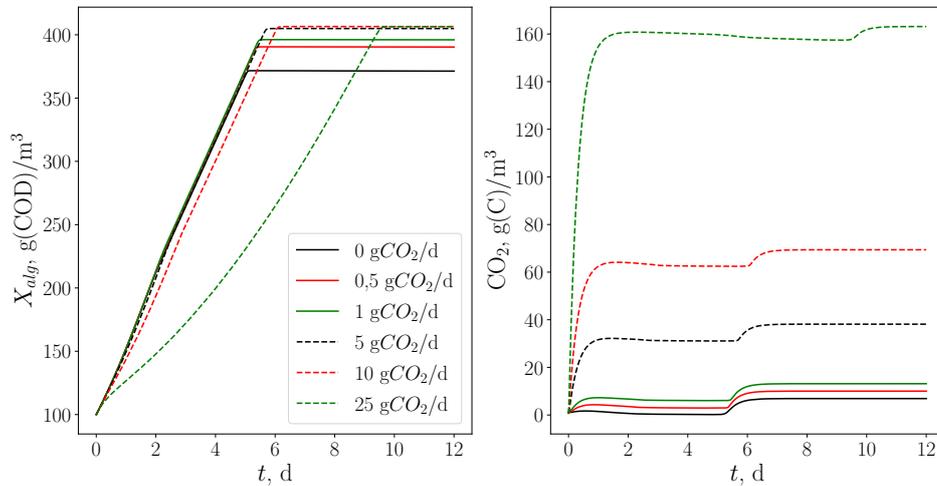


Figura 5.9: Curve di X_{ALG} (a sinistra) e S_{CO_2} (a destra), a diverse portate in ingresso di CO₂ e con S_{HPO_4} in eccesso.

Le Figure 5.9 e 5.10 descrivono il caso con azoto limitante. In ogni grafico è possibile notare 6 curve differenti. Come valori di portata inoculata è stato scelto un range che va

da una portata nulla fino a un valore di $25 \text{ g}(C - CO_2)/m^3$. La produzione di alghe si interrompe dopo circa 5 giorni, quando l'azoto è completamente consumato.

In Figura 5.9 vengono mostrati i grafici riguardanti X_{ALG} e S_{CO_2} . Nel primo si possono osservare diversi andamenti prodotti dai profili delle microalghe. Il secondo grafico mostra l'evoluzione della CO_2 disciolta.

A valori bassi di portata inoculata si ottengono profili di S_{CO_2} piuttosto analoghi e che si assestano a dei valori di concentrazione non troppo dissimili. A partire da una portata di $5 \text{ g}(C - CO_2)/m^3$ si nota un andamento diverso, in questo caso la concentrazione raggiunta è sensibilmente diversa. Tuttavia, l'effetto sulla crescita delle microalghe è maggiormente evidente a partire dai $10 \text{ g}(C - CO_2)/m^3$ in su. La produzione delle microalghe a concentrazioni elevate di S_{CO_2} subisce una deviazione dall'andamento tipicamente lineare. Ciò provoca a sua volta un ritardo nel raggiungimento della concentrazione massima. Nonostante l'effetto inibitorio, una grande concentrazione di CO_2 disciolta rende maggiormente accessibile tale nutriente, in tal modo si riesce comunque a raggiungere concentrazioni di biomassa finali elevate.

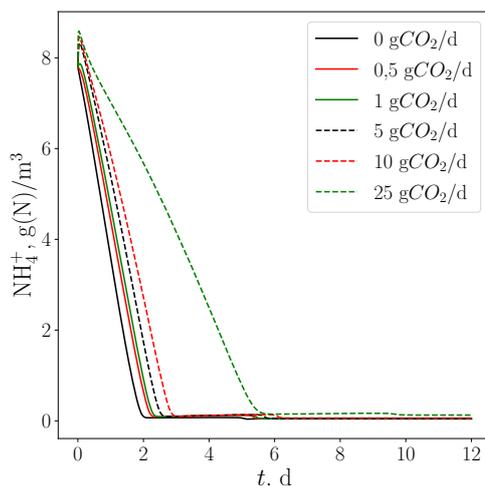


Figura 5.10: Curve di S_{NH_4} a diverse portate in ingresso di CO_2 e con S_{HPO_4} in eccesso.

La Figura 5.10 mostra l'andamento del consumo di S_{NH_4} al variare della portata di CO_2 . Tali profili fanno parte delle stesse simulazioni analizzate nei precedenti grafici. Se una maggiore concentrazione di S_{CO_2} provoca un rallentamento nella crescita di X_{ALG} , anche la velocità di consumo dei nutrienti ne sarà affetta. L'andamento di S_{NH_4} è analogo alla velocità di crescita e opposto, in quanto in questo caso è un componente che viene consumato.

Le curve mostrate precedentemente sono state ottenute tramite l'impiego del modello a 10 componenti, in modo da poter velocizzare i calcoli. Così facendo è stata implicitamente considerata un eccesso del componente S_{PO_4} . Si può effettuare uno studio analogo ma considerando lo ione HPO_4^{2-} come nutriente limitante. Pertanto, è stato utilizzato il

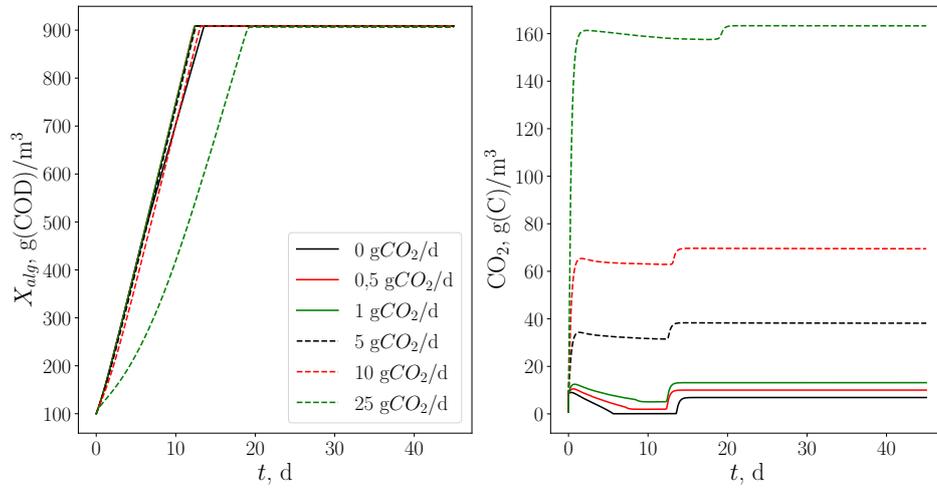


Figura 5.11: Curve di X_{ALG} (a sinistra) e S_{CO_2} (a destra), a diverse portate in ingresso di CO_2 e con S_{NH_4} in eccesso.

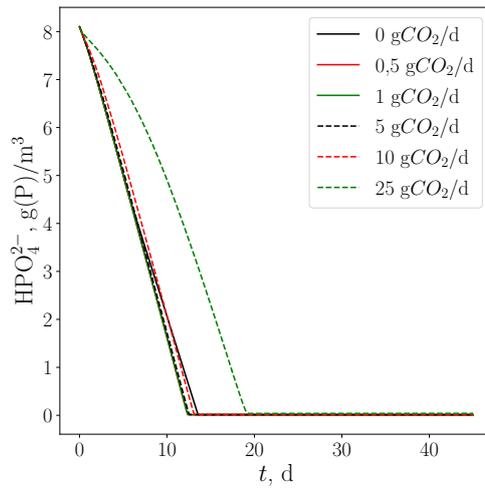


Figura 5.12: Curve di S_{HPO_4} a diverse portate in ingresso di CO_2 e con S_{NH_4} in eccesso.

riadattamento del modello a 19 componenti imponendo una concentrazione di $S_{NH_4} = 800 \text{ g}(N - NH_4^+)/m^3$.

I risultati, mostrati nelle Figure 5.11 e 5.12, mostrano andamenti simili a quelli analizzati nei grafici precedenti. Si osservano, tuttavia, delle differenze rispetto al caso precedente, sia nei profili delle microalghe che nella durata delle prove.

Si osserva che, nel caso in cui S_{NH_4} sia il fattore limitante (Figura 5.9), le microalghe

raggiungono concentrazioni finali differenti nelle varie curve. Questo potrebbe apparire contraddittorio, considerando che la concentrazione iniziale di NH_4^+ è identica in tutti i casi e che l'azoto immagazzinato nelle microalghe è costante. Poiché il sistema è di tipo batch, l'azoto totale dovrebbe rimanere invariato. Tale comportamento è confermato nel caso in cui S_{PO_4} sia il fattore limitante (Figura 5.11), dove il valore finale di microalghe risulta lo stesso per tutte le curve.

È possibile fornire una spiegazione basandosi sull'equilibrio tra lo ione NH_4^+ e NH_3 . Quest'ultimo, essendo una specie gassosa volatile, può attraversare l'interfaccia liquido-gas. Inoltre, la dissoluzione della CO_2 influisce sul pH, modificando l'equilibrio chimico secondo il principio di Le Châtelier. Un aumento della concentrazione di CO_2 disciolta determina una diminuzione del pH, spostando l'equilibrio $\text{NH}_4^+ \longleftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ verso la formazione di NH_4^+ . Questo processo limita la dispersione di azoto, preservando una maggiore quantità di tale nutriente per le microalghe.

Questo ragionamento non si applica nel caso dello ione HPO_4^{2-} , in quanto non rappresenta un composto volatile e non è presente nessun equilibrio chimico che potrebbe generarlo. Difatti, per tale componente non si presenta il rischio di uscita.

La seconda differenza riguarda la durata delle prove, che risulta significativamente maggiore nel caso dell'utilizzo di HPO_4^{2-} rispetto a quello con NH_4^+ limitante. Questo fenomeno può essere spiegato analizzando la domanda di nutrienti da parte delle microalghe.

Il consumo di S_{PO_4} è minore rispetto a quello di S_{NH_4} . Il motivo risiede nei coefficienti stechiometrici delle reazioni, che a loro volta dipendono dalla composizione elementare delle microalghe. Il fosforo è contenuto in minor quantità rispetto all'azoto e viene, di conseguenza, consumato più lentamente rispetto all'azoto.

La prova di tale fenomeno risiede nella forma esplicita delle matrici di Petersen. Svolgendo i calcoli dei coefficienti stechiometrici è possibile mostrare il quantitativo dei componenti consumati o prodotti, rispetto a $1 \text{ g}(COD)/m^3$ di microalghe. I valori della composizione elementare delle microalghe utilizzati sono riportati in A, nella Tabella A.2.

Tabella 5.9: Matrice di Petersen del modello a 10 componenti, esplicitata rispetto ai valori dei parametri del modello

	S_{NH_4}	S_{NH_3}	S_{NO_3}	S_{O_2}	S_{CO_2}	S_{HCO_3}	S_{CO_3}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}
ρ_{1a}	-0,065			+0,983	-0,387			+0,00464		+1
ρ_{1b}			-0,065	+1,28	-0,387			-0,00464		+1
ρ_2	+0,065			-0,983	+0,387			-0,00464		-1
ρ_3	+0,065			-0,983	+0,387			-0,00464		-1
ρ_4					-1	+1		+0,0833		
ρ_5						-1	+1	+0,0833		
ρ_6	-1	+1						+0,0714		
ρ_7								+1	+1	
ρ_8				+1						
ρ_9					+1					
ρ_{10}		+1								

Tabella 5.10: Matrice di Petersen del modello a 19 componenti riadattato, esplicitata rispetto ai valori dei parametri del modello

	S_{NH_4}	S_{NH_3}	S_{NO_3}	S_{CO_2}	S_{HCO_3}	S_{CO_3}	S_{O_2}	S_{PO_4}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}	X_S	X_I
ρ_{1a}	-0,065			-0,387			+0,995	-0,01	+0,003998		+1		
ρ_{1b}			-0,065	-0,387			+1,29	-0,01	-0,00529		+1		
ρ_2	+0,065			+0,387			-0,995	+0,01	-0,004		-1		0
ρ_3	+0,065			+0,387			-0,995	+0,01	-0,004		-1	0	0
ρ_4				-1	+1				+0,0833				
ρ_5					-1	+1			+0,0833				
ρ_6	-1	+1							+0,0714				
ρ_7									+1	+1			
ρ_8							+1						
ρ_9				+1									
ρ_{10}		+1											

Effetto di NH_4^+ e HPO_4^{2-}

Le prime prove, con inoculo di CO_2 pari a $1 \text{ g}(C - CO_2)/m^3$, sono mostrate nelle Figure 5.13 e 5.15. Esse riportano due grafici, uno rappresentante i profili delle microalghe e l'altro il profilo del nutriente considerato. Anche in questo caso sono state suddivise le simulazioni in caso di NH_4^+ e HPO_4^{2-} limitanti.

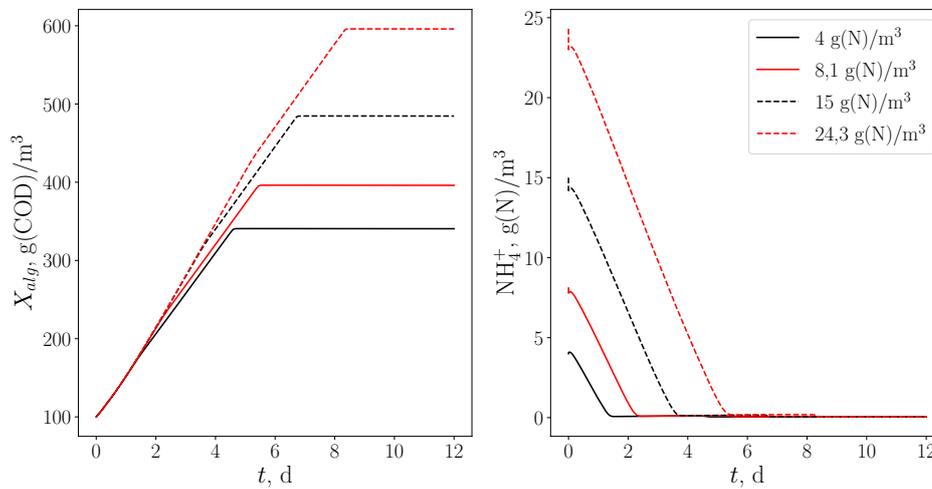


Figura 5.13: Curve di X_{ALG} (a sinistra) e di S_{NH_4} (a destra) a diverse concentrazioni iniziali di S_{NH_4} .

La Figura 5.13 mostra diverse curve a diversa concentrazione di S_{NH_4} iniziale. Come è

possibile immaginare, all'aumentare della concentrazione iniziale, la quantità di microalghe finale è maggiore. I profili mostrano un andamento lineare, con una certa pendenza, per poi assumere un valore costante dopo un certo istante di tempo. Questo fenomeno è dovuto all'esaurirsi dei nutrienti. Tuttavia, esso è diverso rispetto a ciò che ci si aspetta di vedere in un sistema batch, come mostrato precedentemente in Figura 2.7. All'esaurirsi dei nutrienti, la velocità di crescita delle microalghe diminuisce fino a eguagliare la velocità di decadimento. Quest'ultimo fenomeno, infatti, produce il quantitativo minimo di nutrienti affinché ciò avvenga. Tale aspetto è legato alle reazioni di decadimento e di respirazione endogena. Le Tabelle 5.9 e 5.10 mostrano che, se si considerano i parametri f_{ALG} e Y_{ALG} nulli, la degenerazione delle microalghe redistribuisce gli elementi di cui è composta nei vari componenti.

Successivamente, sono state effettuate delle prove per osservare il comportamento delle curve quando si utilizzano i parametri f_{ALG} e Y_{ALG} con il valore impostato dall'autore. I risultati sono mostrati in Figura 5.14.

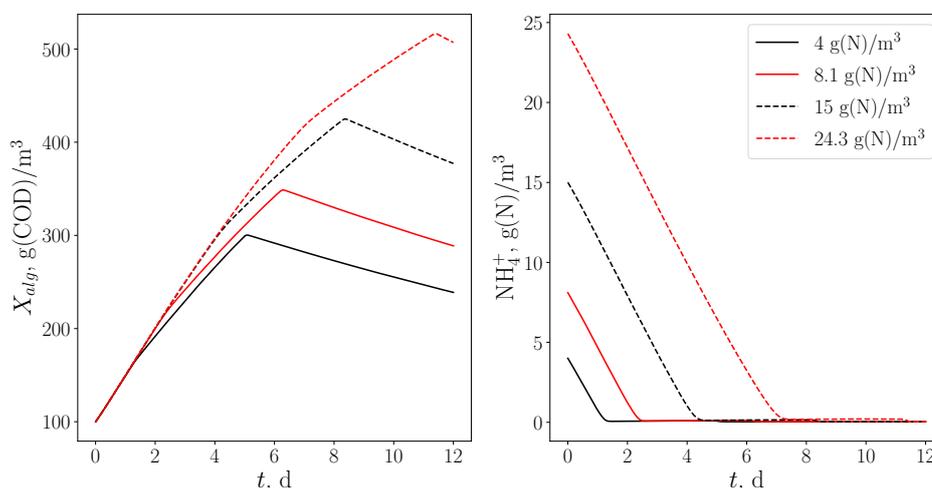


Figura 5.14: Curve di X_{ALG} (a sinistra) e di S_{NH4} (a destra) a diverse concentrazioni iniziali di S_{NH4} , impostando $f_{ALG} = 0.1$ e $Y_{ALG} = 0.62$.

È possibile osservare delle differenze con la Figura precedente, esse riguardano principalmente la pendenza nelle curve dei consumi e la variazione della pendenza nelle curve delle microalghe. Si può notare, infatti, come le microalghe crescano più lentamente al diminuire della concentrazione del nutriente limitante, in accordo con quanto mostrato in Figura 2.7.

Le due figure mostrano andamenti differenti soprattutto nella parte finale delle curve: la Figura 5.14 presenta una fase di decadimento, mentre la Figura 5.13 mostra un profilo costante. Tuttavia, le regioni relative alla crescita presentano degli andamenti abbastanza simili da poter essere considerati paragonabili, se sufficientemente lontani dalla fase di decadimento.

I profili di X_{ALG} mostrano un certo ritardo nel raggiungere il valore massimo rispetto ai profili di S_{NH_4} . Come mostrato in Tabella 5.8, nei dati di input delle simulazioni è presente anche una concentrazione iniziale di S_{NO_3} , anch'esso fonte di azoto. Tale componente può essere consumato solamente in assenza di S_{NH_4} , per cui una volta esauritosi, le microalghe possono usare S_{NO_3} come fonte di azoto e continuare a crescere. È possibile notare comunque l'effetto del consumo di S_{NH_4} come una piccola variazione della pendenza nelle curve delle microalghe.

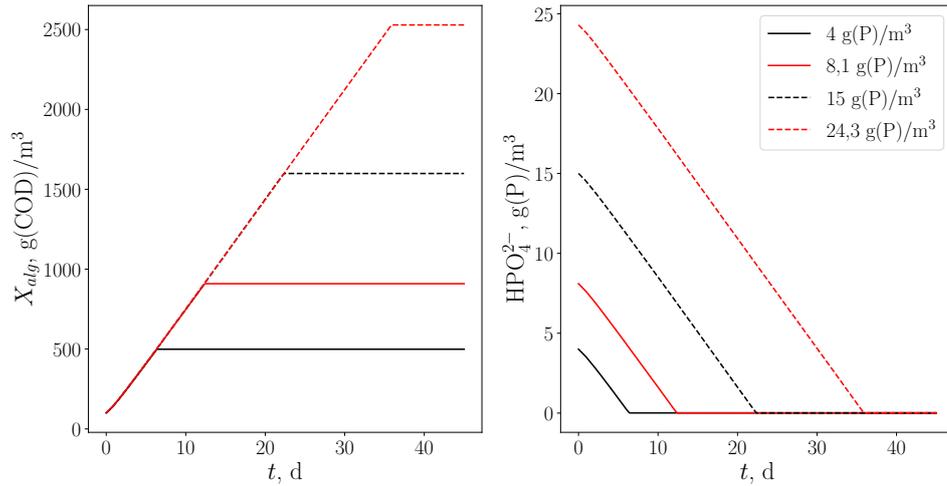


Figura 5.15: Curve di X_{ALG} (a sinistra) e di S_{PO_4} (a destra) a diverse concentrazioni iniziali di S_{PO_4} .

Similmente, la Figura 5.15 mostra gli stessi tipi di grafici ma al variare della concentrazione di S_{PO_4} iniziale. Analogamente a quanto evidenziato per le Figure 5.11 e 5.12, un sistema con fosforo come agente limitante permette il raggiungimento di concentrazioni finali di biomassa maggiori, a causa della sua minore richiesta.

La pendenza del profilo delle microalghe rimane costante fino al raggiungimento del valore finale. In questo caso l'unica fonte di fosforo è HPO_4^{2-} , per cui una volta esauritosi il profilo diventa semplicemente costante.

Le differenze tra i due nutrienti non dipendono solamente dalla richiesta della biomassa ma anche dalla cinetica. Le due funzioni di Monod per l'azoto e il fosforo differiscono per la costante di semisaturazione.

$$\frac{S_{NH_4} + S_{NH_3}}{K_N + S_{NH_4} + S_{NH_3}} \quad (5.5) \qquad \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \quad (5.6)$$

Il fosforo è caratterizzato da una costante K_P pari a $0,02 \text{ g(P)}/\text{m}^3$, inferiore a quella dell'azoto ($K_N = 0,1 \text{ g(N)}/\text{m}^3$), il che rende la crescita delle microalghe meno sensibile a basse concentrazioni. Sebbene poco evidente, nella Figura 5.15 i profili di S_{PO_4} mostrano variazioni repentine una volta raggiunta la concentrazione minima. Al contrario, i profili di S_{NH_4} presentano una variazione più graduale man mano che si avvicinano alla concentrazione nulla.

5.3.3 Confronto sull'effetto della CO₂

Sulla base del lavoro svolto da Tang et al. [45], è stato svolto un confronto tra il modello reattoristico e un caso reale. Il lavoro si propone di dimostrare la possibilità di crescita di alcune microalghe anche ad alte concentrazioni di CO₂ disciolta.

Le prove sono state portate avanti all'interno di una beuta del volume di 1 L, in essa sono sospese le microalghe, nutrite con un determinato terreno colturale e a pH pari a 7. Vengono imposte delle condizioni di temperatura e illuminazione pari a 25 °C e 180 μE/(m²s) e una corrente gassosa viene fatta gorgogliare all'interno del liquido.

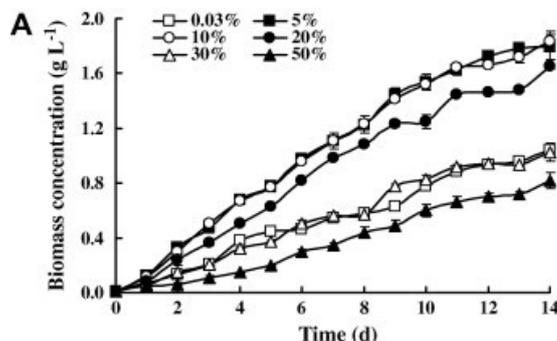


Figura 5.16: Profili ottenuti nelle prove di coltivazione di *Scenedesmus obliquus* SJTU-3, con alimentazione di CO₂ tramite corrente gassosa con frazioni pari a 0,03%, 5%, 10%, 20%, 30% e 50%. Immagine tratta da *CO₂ biofixation and fatty acid composition of Scenedesmus obliquus and Chlorella pyrenoidosa in response to different CO₂ levels*, [45].

Lo studio si è servito di due ceppi di microalghe, ovvero, *Scenedesmus obliquus* SJTU-3 e *Chlorella pyrenoidosa* SJTU-2, tuttavia, il confronto si è focalizzato solo sul primo, in quanto utilizzato anche nel lavoro di Solimeno et al. [40].

I risultati ottenuti, presentati in Figura 5.16, mostrano come la microalga *S. obliquus* riesca effettivamente a sopravvivere e a crescere anche ad alte concentrazioni di CO₂. Tuttavia, è possibile notare anche l'effetto di inibizione provocata da questo gas. In sintesi, si riesce ad ottenere una maggiore produttività quando viene inoculata una portata gassosa con una frazione di CO₂ pari al 5% e 10%, al 20% aumenta l'inibizione e la crescita è sensibilmente ridotta per valori di 0,03%, 30% e 50%.

Sulla base dei dati sopracitati e attraverso un riadattamento del terreno di coltura fornito, sono stati scelti dei dati di input in modo da poter rendere il sistema il più affine possibile. Il modello ha subito delle modifiche al fine di avere delle simulazioni più performanti, rimuovendo il PFR e utilizzando i 3 CSTR che scambiano una portata sufficientemente alta da poterli considerare un serbatoio unico. Di seguito i dati utilizzati.

Per l'inoculo della CO₂ è stata utilizzata l'interfaccia liquido-gas e non la portata alimentata. Modificando la concentrazione di saturazione del gas ($S_{CO_2}^{WAT}$) è possibile impostare, implicitamente, un'atmosfera con percentuali differenti di anidride carbonica. Infine, modificando il coefficiente di trasferimento del gas si può variare la velocità con cui si riesce a raggiungere la concentrazione di saturazione.

I valori di concentrazione di saturazione sono valutati tramite la legge di Henry.

Tabella 5.11: Concentrazione dei componenti estrapolati dal lavoro di [45]

S_{NH4}	S_{NH3}	S_{NO3}	S_{O2}	S_{CO2}	S_{HCO3}	S_{CO3}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}
0	0	290	0	0	0	0	$1,008 \cdot 10^{-4}$	$1,008 \cdot 10^{-4}$	50
S_{NO2}	S_{PO4}	S_S	S_I	X_H	X_{AOB}	X_{NOB}	X_S	X_I	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tabella 5.12: Dati di input per il sistema semplificato

rtol	atol	time	dtout	nstep	nprint	nz	irfeed
10^{-8}	10^{-8}	0,0	0,001	14000	2	10	3
V_1	V_2	V_3	\dot{V}_{PFR}	\dot{V}_{sample}	length	sect	dispr
$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	-	0	-	-	-
$\dot{V}_{i \rightarrow j}$	\dot{V}_1	\dot{V}_2	\dot{V}_3	Area	K_{NH3}	K_{O2}	K_{CO2}
\dot{V}_1	0	25	0	0	0	0	0
\dot{V}_2	0	0	25	0,04	4	4	4 - 40
\dot{V}_3	25	0	0	0	0	0	0

$$S_{CO_2}^{WAT} = H \cdot P_{atm} \cdot y_{CO_2} \quad (5.7)$$

Dove H [$gC/(m^3 atm)$] è la costante di Henry, P_{atm} [atm] è la pressione e y_{CO_2} è la frazione di CO_2 nel gas.

I risultati ottenuti dal modello, tuttavia, non raffigurano in modo adeguato quanto mostrato in Figura 5.16.

In Figura 5.17 vengono mostrati i profili ottenuti, con le medesime concentrazioni, utilizzando 3 coefficienti di trasferimento diversi. Si nota immediatamente la differenza nella concentrazione di microalghe raggiunta. Inoltre, l'andamento delle curve si discosta da quello lineare mostrato in Figura 5.16. È comunque possibile vedere delle similitudini riguardo al comportamento, variando la percentuale della CO_2 . Anche nei profili ottenuti nelle simulazioni del modello si ottiene una ridotta velocità di crescita nei casi con 0,03 %, 30 % e 50%. Mentre si ottiene la maggiore produttività nel caso di atmosfera con 5% di CO_2 .

La variazione della K_{CO_2} modifica maggiormente le curve inibite e in modo più evidente quella relativa alla percentuale di 0,03 %. L'aumento della produttività di quest'ultima, all'aumentare del coefficiente di trasferimento, è, infatti, legato al maggior discioglimento di CO_2 nel tempo.

Tabella 5.13: Valori delle concentrazioni di saturazione utilizzati al variare della percentuale di CO₂ utilizzata

y_{CO_2}	$S_{CO_2}^{WAT}$ [gC/(m ³ atm)]
0,03 %	0,1404
5 %	23,4
10 %	46,8
20 %	93,6
30 %	140,4
50 %	234

A causa delle differenze dei due sistemi, i risultati non ottengono profili molto simili. Tuttavia, è possibile apprezzare l'effetto sia nutritivo che inibitorio della CO₂, in entrambi i casi.

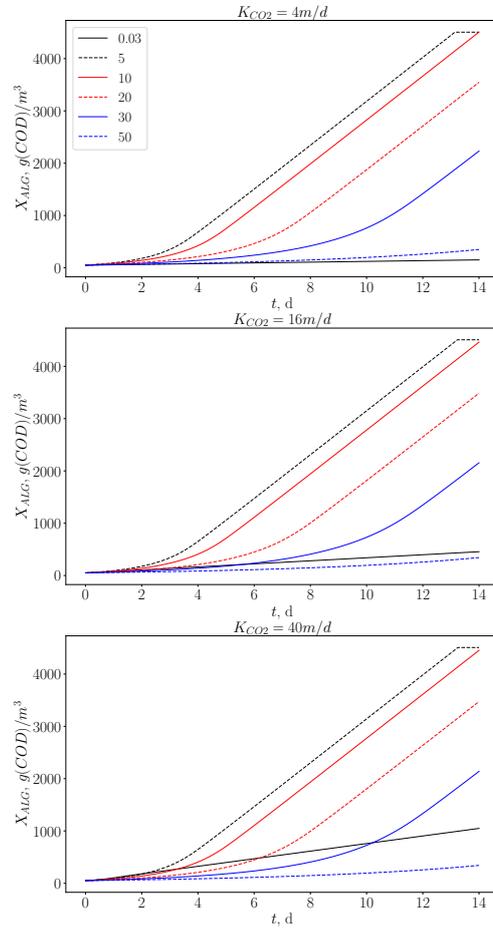


Figura 5.17: Profili del sistema modellato tramite i 3 CSTR, con un'atmosfera a diverse percentuali di CO₂ e coefficienti di trasferimento pari a 4, 16 e 40 m/d (dall'alto verso il basso).

5.4 Prove in regime stazionario

Le prove per lo studio del consumo di nutrienti sono state utili allo sviluppo di un sistema operante in regime stazionario. L'obiettivo è l'individuazione di condizioni di funzionamento che, a regime, permettano una concentrazione di microalghe prefissata, attraverso l'inoculo dei nutrienti e considerando una portata di campionamento in uscita.

Il modello dinamico del reattore consente la predizione del comportamento del sistema a partire da prefissate condizioni iniziali; l'identificazione dello stato stazionario richiede, pertanto, l'integrazione delle equazioni dinamiche fino all'asintoto e può avere bisogno di un tempo di calcolo elevato. Inoltre, in questo modo, produttività e consumi dei reagenti sono noti solo a posteriori e quindi la determinazione delle condizioni operative necessarie per una certa produttività dovrebbe avvenire per tentativi. Per ovviare a questo problema si è sviluppato un metodo semplificato, descritto di seguito, per studiare le condizioni operative a partire dalla produttività desiderata in condizioni stazionarie.

Tramite un'analisi della produttività al variare delle concentrazioni dei nutrienti, sono state trovate, infatti, le portate da alimentare per mantenere una concentrazione costante.

5.4.1 Calcolo dei dati in input

Bilanci iniziali

Per un sistema batch, produttività e consumo sono definiti da:

$$P = \frac{X_{ALG}(t_{fin}) - X_{ALG}(t_{in})}{t_{fin} - t_{in}} \quad (5.8)$$

$$C = \frac{S_{\gamma}(t_{fin}) - S_{\gamma}(t_{in})}{t_{fin} - t_{in}} \quad (5.9)$$

I valori di produttività e di consumo sono costanti se, come avviene nei grafici della Sezione 5.3, in questi sistemi i profili sono lineari.

Al fine di mantenere una concentrazione di X_{ALG} costante, in un sistema continuo, bisogna imporre che la portata di campionamento abbia un valore per cui scambi tutto il liquido alla stessa velocità con cui le microalghe crescono. Ciò si traduce in una semplice equazione.

$$P = \frac{\dot{V}_{sample} X_{ALG}}{V} \Rightarrow P = \frac{X_{ALG}}{\tau} \quad (5.10)$$

Dove P [$g(COD) m^{-3} d^{-1}$] è la produttività, \dot{V}_{sample} [$m^3 d^{-1}$] la portata di campionamento, V [m^3] il volume del reattore e τ [d] è il tempo medio di permanenza della sospensione del sistema. Risolvendo per τ , si ottiene il tempo di permanenza e, dividendo il volume per tale valore, si ottiene la portata di campionamento da inserire nei dati di input.

Si può fare un ragionamento analogo anche per i nutrienti, per determinare la portata da alimentare.

$$\frac{\dot{V}_{feed}^\gamma}{V} = C + \frac{\dot{V}_{sample} S_\gamma}{V} \quad (5.11)$$

Dove \dot{V}_{feed}^γ [$g\ m^{-3}$] è la portata del componente e C [$g\ m^{-3}\ d^{-1}$] è il consumo del componente.

Bilanci generali

L'utilizzo dei bilanci precedentemente descritti necessita la conoscenza della produttività e del consumo, i quali, a loro volta, dipendono dalle concentrazioni dei nutrienti e dalle condizioni al contorno.

Si possono generalizzare i bilanci utilizzando le equazioni cinetiche descritte all'interno del modello cinetico, nel Capitolo 3. Il bilancio assume la forma seguente:

$$Crescita - Decrescita + Entrata - Uscita = Accumulo$$

Dove con *Crescita* si intende la somma delle cinetiche di crescita, ovvero crescita su S_{NH_4} e crescita su S_{NO_3} , *Decrescita* è la somma dei contributi di degenerazione endogena e decadimento, *Entrata* indica una corrente alimentata al sistema, tuttavia, tale termine è nullo per le microalghe, *Uscita* rappresenta la quantità di microalghe che fuoriesce con la corrente campionata, infine, *Accumulo* fornisce l'informazione del comportamento del sistema. Le equazioni che fanno parte dei vari contributi potrebbero essere le equazioni (3.1) e (3.2), per *Crescita*, le equazioni (3.14) e (3.15), per *Decrescita*, e il secondo membro dell'equazione (5.10), per *Uscita*.

$$(\rho_{1a} + \rho_{1b}) \cdot (+1) + (\rho_2 + \rho_3) \cdot (-1) - \frac{X_{ALG}}{\tau} = Accumulo \quad (5.12)$$

I termini (+1) e (-1) rappresentano i coefficienti stechiometrici delle microalghe per le rispettive reazioni. Infatti, esse vengono prodotte per le cinetiche ρ_{1a} e ρ_{1b} , mentre vengono consumate nelle cinetiche ρ_2 e ρ_3 .

È possibile imporre delle concentrazioni di nutrienti; se il termine *Accumulo*, per tali condizioni, è pari a 0, allora è possibile ottenere un regime a stato stazionario.

Tale sistema è applicabile se anche i nutrienti mantengono una concentrazione costante. Analogamente al caso precedente, è necessario imporre un secondo bilancio per determinare la portata di nutriente da alimentare.

$$(\rho_{1a} \cdot \nu_{i,1a} + \rho_{1b} \cdot \nu_{i,1b} + \rho_2 \cdot \nu_{i,2} + \rho_3 \cdot \nu_{i,3}) \cdot V + K_i A (S_i^{WAT} - S_i) + \dot{V}_{feed}^i - \frac{V S_i}{\tau} = 0 \quad (5.13)$$

Tale equazione è valida per un generico componente i . Il primo contributo rappresenta i termini che sono stati precedentemente indicati con *Crescita* e *Decrescita*, in questo caso indica le velocità con cui i viene consumato o prodotto. Il secondo termine è valido solo nel caso di un componente gassoso che può trasferirsi in atmosfera o disciogliersi nel liquido. A seconda del valore di S_i^{WAT} e di S_i , esso può rappresentare una portata entrante o uscente. Dove K_γ [$m\ d^{-1}$] rappresenta il coefficiente di trasferimento del gas e A [m^2] è la superficie

dell'interfaccia liquido-gas. Il terzo termine indica la portata di nutriente da alimentare e, infine, l'ultimo termine indica la quantità che fuoriesce attraverso la corrente campionata. L'equazione (5.13) si applica al fine di determinare \dot{V}_{feed}^i .

Alcune prove preliminari hanno, però, dimostrato l'inefficacia di un sistema definito dalle sole equazioni (5.12) e (5.13). Si è stabilito che la divergenza dai risultati attesi era dovuta alla produzione di S_{O_2} . Difatti, tale componente ha la possibilità di poter interferire nelle cinetiche di produzione e di respirazione endogena. La prima viene inibita da un'eccessiva presenza di O_2 , a causa del fenomeno di fotorespirazione, mentre la seconda viene incrementata.

Si identificano delle condizioni favorevoli allo sviluppo di un sistema in stato stazionario se, oltre ad avere il termine *Accumulo* nullo, nella (5.12), applicando la (5.13) a S_{O_2} si ottiene un valore negativo.

Impostando i dati del sistema e scrivendo le equazioni (5.12) e (5.13) dell'ossigeno in funzione di S_{O_2} , è possibile ottenere delle curve, utili a riconoscere se tali condizioni forniscono un sistema operante in stato stazionario.

Ad esempio, mantenendo i dati del sistema immutati e impostando i valori seguenti per la condizione stazionaria:

- $S_{CO_2} = 0,1 \text{ g}(C - CO_2)/m^3$
- $S_{HCO_3} = 0 \text{ g}(C - HCO_3^-)/m^3$
- $S_{NH_4} = 0,1 \text{ g}(N - NH_4^+)/m^3$
- $S_{NH_3} = 0 \text{ g}(N - NH_3)/m^3$
- $S_{PO_4} = 1 \text{ g}(P - HPO_4^{2-})/m^3$
- $X_{ALG} = 1500 \text{ g}(COD)/m^3$
- $\tau = 35 \text{ d}$

si ottengono le curve mostrate in Figura 5.18.

Se per il valore di S_{O_2} per cui il bilancio su X_{ALG} è pari a 0, il bilancio su S_{O_2} ha un accumulo minore o uguale a 0, allora i valori impostati sono validi. Inoltre, allo stazionario S_{O_2} si assesterà sul valore per cui la curva si annulla.

Se non è presente una condizione che obbedisca alle precedenti richieste, è possibile aumentare il tempo di permanenza, τ . Viceversa, una modifica delle concentrazioni dei nutrienti non fa variare la posizione relativa delle due curve. Un esempio è riportato in Figura 5.19.

Nel grafico di sinistra è imposta una concentrazione di X_{ALG} pari a $1500 \text{ g}(COD)/m^3$ e un tempo di permanenza di 15 d . Il bilancio su X_{ALG} è pari a 0 per un valore di S_{O_2} a cui corrisponde un'alta produzione di ossigeno. Ciò porta inevitabilmente al fenomeno di fotorespirazione e alla decadenza della biomassa. Se, provando a correggere l'esito, si aumenta la concentrazione di S_{NH_4} fino a $1 \text{ g}(N - NH_4^+)/m^3$, le due curve assumono valori molto alti e la posizione relativa fra le due resta simile al caso precedente.

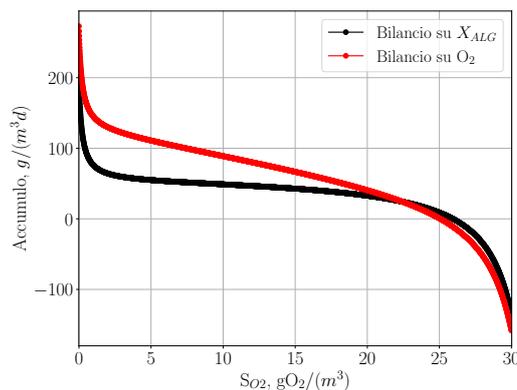


Figura 5.18: Curve dei bilanci su X_{ALG} (in nero) e su S_{O_2} (in rosso) al variare della concentrazione di ossigeno S_{O_2} , con condizioni di $X_{ALG} = 1500 \text{ g}(COD)/m^3$ e $\tau = 35 \text{ d}$.

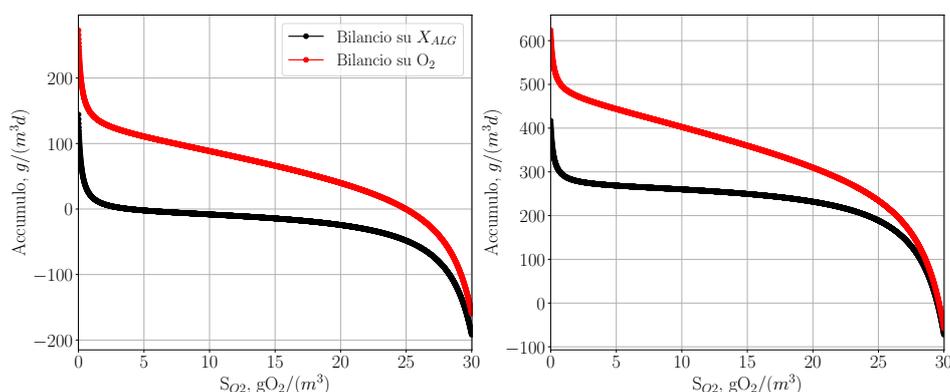


Figura 5.19: Curve dei bilanci per le condizioni di $X_{ALG} = 1500 \text{ g}(COD)/m^3$ e $\tau = 15 \text{ d}$, a sinistra, e curve per le medesime condizioni ma con $S_{NH_4} = 1 \text{ g}(N - NH_4^+)/m^3$, a destra.

5.4.2 Dati e profili ottenuti

Dai primi calcoli effettuati si era identificato un sistema che opera con una concentrazione di $X_{ALG} = 1000 \text{ g}(COD)/m^3$ e con $\tau = 16,3 \text{ d}$. Attraverso una combinazione di fonti di carbonio (S_{CO_2} e S_{HCO_3}) si ottiene un valore di pH adeguato ai microrganismi.

Il pH è valutato dal bilancio dello ione H^+ . Il modello, però, non considera l'effetto del pH sulla stabilità delle alghe, che deve essere valutato a posteriori. Ad esempio, la crescita dello *Scenedesmus* richiede un pH tra 6,0 e 8,5.

I grafici in Figura 5.20 sono stati ottenuti imponendo i dati nella Tabella 5.14 e attraverso un'inoculo costante di NH_4^+ , CO_2 , HCO_3^- e HPO_4^{2-} , rispettivamente di

$0,2 \text{ g}(N - NH_4^+)/m^3$, $0,625 \text{ g}(C - CO_2)/m^3$, $0,1747 \text{ g}(C - HCO_3^-)/m^3$ e $0,185 \text{ g}(P - HPO_4^{2-})/m^3$.

Tabella 5.14: Concentrazione dei componenti nella prima prova stazionaria

S_{NH_4}	S_{NH_3}	S_{NO_3}	S_{O_2}	S_{CO_2}	S_{HCO_3}	S_{CO_3}	S_H	S_{OH}	X_{ALG}
0,1	0	0	8,0	0,2	0,6	0	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	1000
S_{NO_2}	S_{PO_4}	S_S	S_I	X_H	X_{AOB}	X_{NOB}	X_S	X_I	
-	50	-	-	-	-	-	0	0	

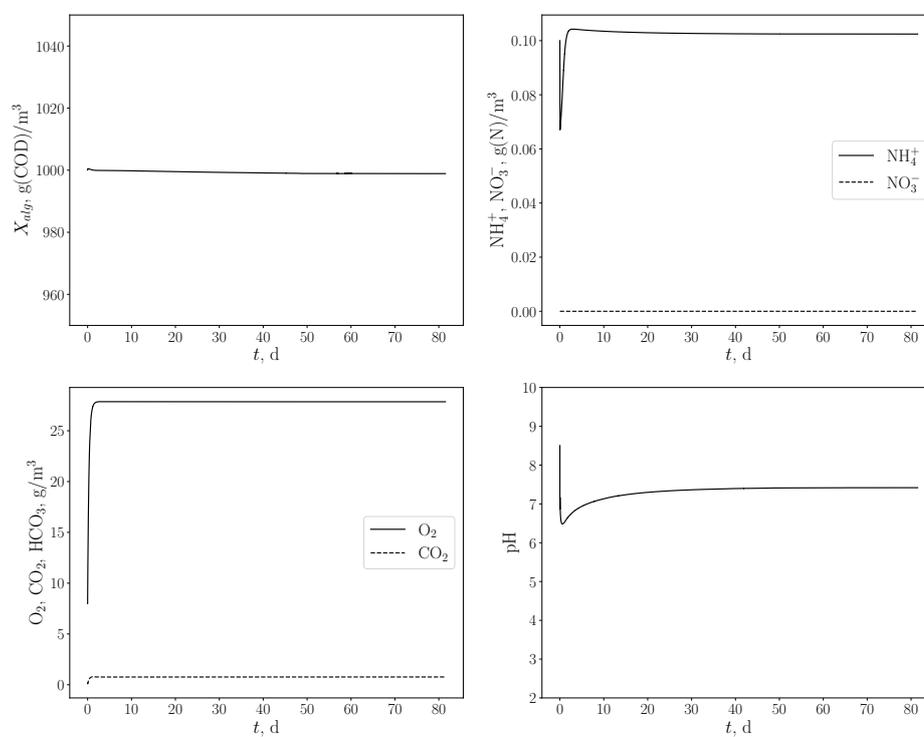


Figura 5.20: Profili del sistema allo stato stazionario ottenuto con i bilanci iniziali. Valido per $X_{ALG} = 1000 \text{ g}(COD)/m^3$ e $\tau = 16,3 \text{ d}$.

Successivamente, sono stati fatti dei tentativi per ottenere $X_{ALG} = 2000 \text{ g(COD)/m}^3$ con un pH pari a 8, variando l'utilizzo della CO_2 e utilizzando dei tempi di permanenza di pochi giorni. L'applicazione dei bilanci generali ha evidenziato l'impossibilità di modellare tale sistema, a causa dell'eccessiva produzione di O_2 .

Applicando i bilanci è stato possibile determinare dei sistemi per cui è possibile raggiungere uno stazionario. In Tabella 5.15 sono elencati alcuni di essi, insieme alle condizioni di concentrazione utilizzate. Per la loro applicazione, tuttavia, è necessario imporre dei tempi di permanenza piuttosto alti.

Tabella 5.15: Condizioni per ottenere un sistema in stato stazionario, per tutte le prove sono stati impostati i valori di $S_{NH_4} = 0,1 \text{ g(N-NH}_4^+)/\text{m}^3$ e $S_{PO_4} = 1 \text{ g(P-HPO}_4^{2-})/\text{m}^3$

X_{ALG}	τ	S_{CO_2}	$\dot{V}_{feed}^{CO_2}$	$\dot{V}_{feed}^{NH_4}$	$\dot{V}_{feed}^{PO_4}$	Prod
g(COD)/m^3	d	g(C)/m^3	g(C)/d	g(N)/d	g(P)/d	$\text{g(COD)/(m}^3d)$
500	10	1	1,02	0,162	0,0298	50
	12	0,5	0,789	0,138	0,0253	41,7
	15	0,13	0,57	0,111	0,0204	33,3
1000	16	1	1,27	0,205	0,0346	62,5
	17	0,5	1,1	0,19	0,0321	58,8
	20	0,2	0,888	0,163	0,0275	50
1500	25	0,5	1,14	0,198	0,0322	60
	30	0,2	0,897	0,197	0,0322	50
	35	0,1	0,745	0,141	0,0269	42,9
2000	35	0,5	1,08	0,187	0,0302	57,1
	37	0,2	0,974	0,177	0,0285	54,1
	40	0,1	0,879	0,164	0,0264	50

I bilanci effettuati per determinare le condizioni allo stato stazionario non tengono conto dell'effetto del pH. Anche in questi casi, senza un controllo, esso rischia di diventare troppo acido. Successivamente all'applicazione di alcune condizioni descritte, è stata aggiunta l'alimentazione del componente S_{OH} con il fine di controllare il pH. La scelta del valore da impostare è stata fatta per tentativi, in quanto eccessivamente onerosa da calcolare nei bilanci.

Le Figure 5.21 e 5.22 sono due dimostrazioni dei calcoli effettuati. La prima mostra un sistema con $X_{ALG} = 1000 \text{ g(COD)/m}^3$ e $\tau = 17 d$, mentre la seconda rispecchia un sistema con $X_{ALG} = 1500 \text{ g(COD)/m}^3$ e $\tau = 30 d$. Le concentrazioni utilizzate sono riportate in Tabella 5.15. Le portate utilizzate per il componente \dot{V}_{sample}^{OH} sono, rispettivamente, $1,8 \cdot 10^{-2}$ e $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ g(OH-H)/d}$.

Seppur le portate di S_{OH} non hanno un riscontro numerico nei calcoli effettuati, è possibile immaginare che questa sia direttamente proporzionale alle portate dei componenti interessati agli equilibri chimici e, inoltre, legata al metabolismo delle microalghe. La sua presenza porta a delle deviazioni dei profili rispetto ai valori di concentrazione calcolati. In aggiunta, causa lo spostamento degli equilibri, con conseguente formazione di ulteriori

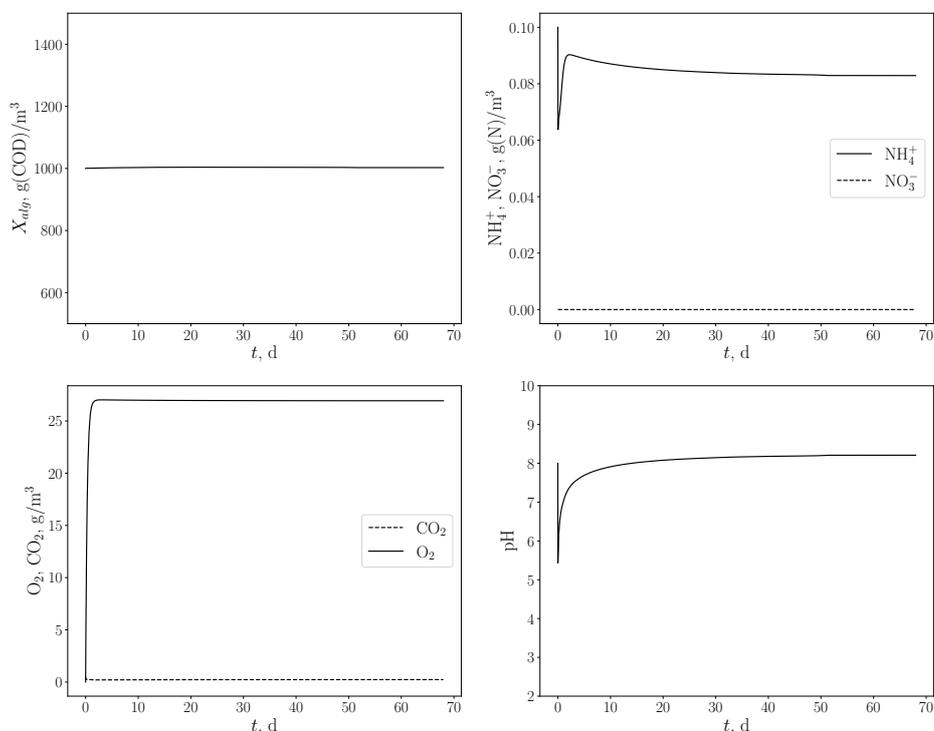


Figura 5.21: Profili del sistema allo stato stazionario ottenuto con i bilanci generali. Valido per $X_{ALG} = 1000 \text{ g(COD)/m}^3$ e $\tau = 17 \text{ d}$.

prodotti. Ad esempio, è possibile riscontrare una maggiore concentrazione di HCO_3^- e NH_3 rispetto alle prove senza correzione del pH.

La necessità di dover utilizzare tempi di permanenza tanto elevati, come già descritto in precedenza, è legata alla produzione di O_2 da parte delle microalghe e alla velocità con cui essa esce dal sistema. Tale componente, infatti, può essere consumato nelle reazioni di respirazione endogena e decadimento, può uscire attraverso la portata campionata o tramite l'interfaccia liquido-gas. Il primo aspetto può essere controllato attraverso l'utilizzo di una quantità di nutrienti adeguata. Un'alta concentrazione provoca una maggiore produzione di ossigeno, oltre alla difficoltà di poter mantenere uno stato stazionario, come visto nel secondo grafico della Figura 5.19.

La portata di campionamento ha un peso esiguo rispetto alla produzione, tuttavia, la concentrazione, in parte, viene controllata dal tempo di residenza scelto. La necessità di dover utilizzare un coefficiente di trasferimento del gas precedentemente scelto limita molto il sistema. Potrebbe esistere, teoricamente, la possibilità di incrementare tale coefficiente attraverso un agitatore meccanico, ampliando le condizioni per i sistemi stazionari anche

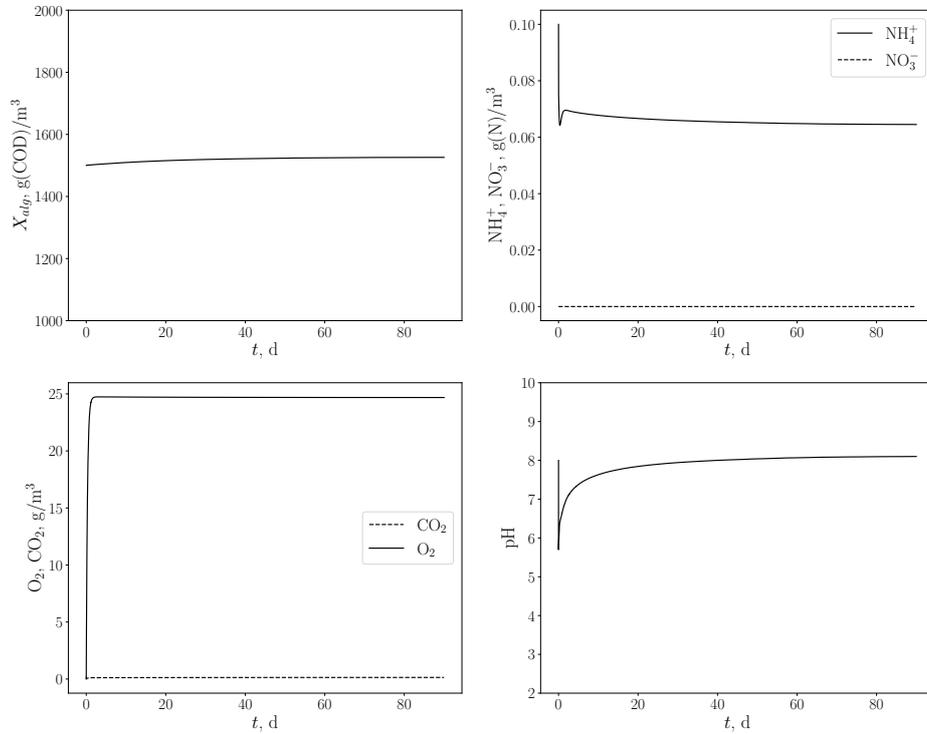


Figura 5.22: Profili del sistema allo stato stazionario ottenuto con i bilanci generali. Valido per $X_{ALG} = 1500 \text{ g(COD)/m}^3$ e $\tau = 30 \text{ d}$.

per tempi più brevi.

Nel modello, tale applicazione si riscontrerebbe nella modifica del coefficiente di trasferimento di O_2 , ad esempio portandolo da 4 m/d a 8 m/d . In Figura 5.23, viene mostrato cosa comporta effettuare tale modifica. Si può notare come cambi solamente la curva relativa al bilancio di S_{O_2} , permettendo di stabilire un sistema in stato stazionario anche per le condizioni di $X_{ALG} = 1000 \text{ g(COD)/m}^3$ e $\tau = 10 \text{ d}$.

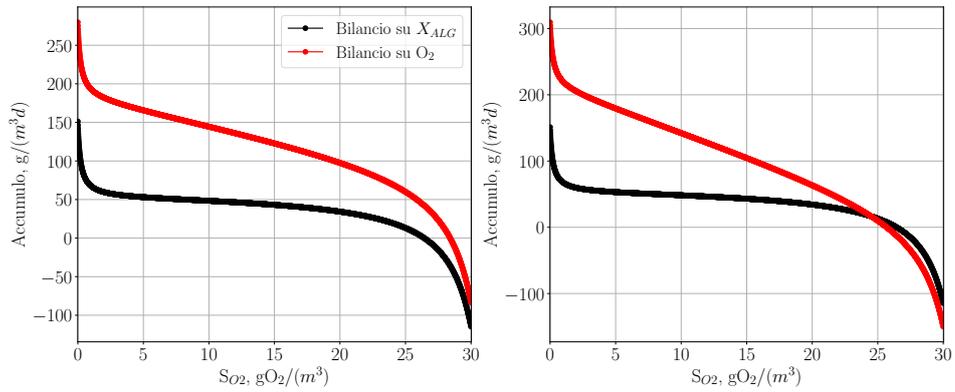


Figura 5.23: Curve dei bilanci per le condizioni di $X_{ALG} = 1000g(COD)/m_3$, $\tau = 15d$ e con $K_{O_2} = 4 m/d$, a sinistra, e $K_{O_2} = 8 m/d$.

Capitolo 6

Conclusione

Nel presente lavoro è stata fatta un'analisi relativa ai modelli matematici utili a descrivere il comportamento delle microalghe in un sistema. Il focus è stato poi volto verso il modello BIO_ALGAE, rappresentante uno dei modelli più completi esistenti in letteratura. Esso è utilizzato come base per descrivere la cinetica di un determinato fotobioreattore realmente sviluppato.

L'analisi di BIO_ALGAE presenta, oltre alla descrizione dei meccanismi partecipanti, anche la formulazione di alcuni sotto-modelli da poter utilizzare in determinate applicazioni. Il modello di maggiore importanza è stato ricavato da una riduzione del modello completo. In esso sono compresi tutti i fenomeni legati alle microalghe sommati ad alcuni meccanismi aggiuntivi, tra cui la dipendenza dal fosforo.

L'iniziale applicazione della cinetica all'interno del modello reattoristico non ha fornito risultati adeguati se confrontati con la cinetica derivata dal modello originale, con soli 10 componenti. Attraverso una specifica metodologia, è stato necessario correggere molti dei parametri del modello cinetico. Le modifiche maggiori comprendono delle correzioni sui coefficienti stechiometrici e dei ritocchi sulla matrice di Petersen, ovvero la matrice sintesi delle reazioni. Inoltre, sono stati effettuati dei cambiamenti relativi ad alcuni parametri cinetici, ottenendo, infine, la corrispondenza dei due modelli.

Questo non rende automaticamente la cinetica applicabile a casi reali, tuttavia è sintomo di coerenza dei comportamenti. Alcuni dei parametri utilizzati dall'autore sono stati direttamente prelevati da ulteriori lavori. In futuro, potrebbe essere doveroso effettuare una ricalibrazione di alcuni parametri.

Dopo la correzione e la creazione di modelli derivati, è stato possibile impostare dei dati rappresentanti in miglior modo il reattore in esame. Da ciò è scaturito uno studio della cinetica e della dinamica dei componenti. È stata, inoltre, effettuata un'analisi di comparazione con un ulteriore caso reale, il quale però non ha fornito i risultati sperati. Ciò derivato, probabilmente, dalle differenze reattoristiche e dall'incapacità di determinare tutte le condizioni del caso in esame.

I risultati dello studio cinetico sono stati utili alla definizione di un sistema operante in regime stazionario. Tale sistema, infatti, pur avendo diversi vantaggi, è di difficile applicazione. Un primo approccio ha reso possibile la dimostrazione di tale regime, ma senza un vero e proprio controllo sulle condizioni che si vogliono stabilire. Un secondo approccio,

più generale, ha mostrato per quali condizioni è possibile ottenere un regime stazionario, evidenziando anche alcune criticità del reattore, quale, ad esempio, l'impossibilità di ottenere sistemi con un tempo di ricambio del fluido brevi. Ciò provoca anche una ridotta produttività del reattore stesso.

Tale problematica va affrontata eliminando il problema dell'eccesso di ossigeno e del basso scambio di gas con l'atmosfera. L'utilizzo di un agitatore meccanico potrebbe permettere un maggior scambio di ossigeno e, di conseguenza, il raggiungimento di produttività maggiori del sistema.

Appendice A

Parametri del modello BIO_ALGAE

Tabella A.1: Valori dei parametri cinetici, modello a 19 componenti [11]

Parametri	Descrizione	Valore
Microalghe X_{ALG}		
μ_{ALG}	Massima velocità di crescita	$1,5 d^{-1}$
$k_{resp,ALG}$	Velocità della respirazione endogena	$0,1 d^{-1}$
$k_{death,ALG}$	Velocità di decadimento	$0,1 d^{-1}$
$K_{C,ALG}$	Costante di saturazione per le specie del carbonio	$0,004 gC m^{-3}$
$I_{CO_2,ALG}$	Costante di inibizione della CO_2	$120 gC m^{-3}$
$K_{N,ALG}$	Costante di saturazione per le specie azotate	$0,1 gN m^{-3}$
$K_{O_2,ALG}$	Costante di saturazione per l'ossigeno	$0,2 gO_2 m^{-3}$
$K_{P,ALG}$	Costante di saturazione per il fosforo	$0,02 gP m^{-3}$
Batteri eterotrofi X_H		
μ_H	Massima velocità di crescita	$1,3 d^{-1}$
η_H	Fattore di riduzione per l'anossia	0,6

Parametri del modello BIO_ALGAE

$k_{resp,H}$	Velocità della respirazione endogena	$0,3 d^{-1}$
$K_{O_2,H}$	Costante di saturazione per l'ossigeno	$0,2 gO_2 m^{-3}$
$K_{N,H}$	Costante di saturazione per le specie azotate	$0,2 gN m^{-3}$
$K_{S,H}$	Costante di saturazione per S_S	$20 gCOD m^{-3}$
$K_{NO_3,H,anox}$	Costante di saturazione per NO_3^-	$0,5 gN m^{-3}$
$K_{NO_2,H,anox}$	Costante di saturazione per NO_2^-	$0,2 gN m^{-3}$
$k_{death,H}$	Velocità di decadimento	$0,3 d^{-1}$
Batteri autotrofi X_{AOB}, X_{NOB}		
μ_{AOB}	Massima velocità di crescita di X_{AOB}	$0,63 d^{-1}$
μ_{NOB}	Massima velocità di crescita di X_{NOB}	$1,1 d^{-1}$
$K_{O_2,AOB}/K_{O_2,NOB}$	Costanti di saturazione per l'ossigeno	$0,5 gO_2 m^{-3}$
$K_{NH_4,AOB}$	Costante di saturazione di X_{AOB} per S_{NH_4}	$0,5 gN m^{-3}$
K_{I,NH_4}	Costante di inibizione di X_{AOB} per S_{NH_4}	$5,0 gN m^{-3}$
$K_{NO_2,NOB}$	Costante di saturazione di X_{NOB} per S_{NOB}	$0,5 gN m^{-3}$
$K_{C,AOB}/K_{C,NOB}$	Costante di saturazione per le specie del carbonio	$0,5 gC m^{-3}$
$k_{resp,AOB}/k_{resp,NOB}$	Velocità della respirazione endogena	$0,05 d^{-1}$
$k_{death,AOB}/k_{death,NOB}$	Velocità di decadimento	$0,2 d^{-1}$
Idrolisi		
k_{HYD}	Costante di velocità dell'idrolisi	$3,0 d^{-1}$
Parametri della fotorespirazione		
K_{PR}	Costante di inibizione	0,03
τ	Coefficiente di eccesso dell'ossigeno disciolto	3,5
$S_{O_2}^{SAT}$	Concentrazione di saturazione dell'ossigeno in aria	$9,07 gO_2 m^{-3}$
Parametri dei fattori termici		
T_{OPT}	Temperatura ottimale delle microalghe	$25 ^\circ C$
$T_{OPT,B}$	Temperatura ottimale dei batteri	$20 ^\circ C$
s	Parametro di normalizzazione	30

θ	Coefficiente della temperatura dei batteri	1,07
Parametri del fattore fotosintentico		
α	Velocità di attivazione	$1,935 \cdot 10^{-3} \mu E m^{-2}$
β	Velocità di inibizione	$5,7 \cdot 10^{-7} \mu E m^{-2}$
γ	Velocità di produzione	$0,146 s^{-1}$
δ	Velocità di recupero	$4,769 \cdot 10^{-4} s^{-1}$
K_I	Coefficiente di estinzione della biomassa	$0,07 m^2 g^{-1}$
Equilibri		
	Equazioni	
$CO_2 \longleftrightarrow HCO_3^-$	$K_{eq,1} = 10^{17,843 - \frac{3404,71}{273,15+T} - 0,032786(273,15+T)}$	
$HCO_3^- \longleftrightarrow CO_3^{2-}$	$K_{eq,2} = 10^{9,494 - \frac{2902,39}{273,15+T} - 0,02379(273,15+T)}$	
$NH_4^+ \longleftrightarrow NH_3$	$K_{eq,3} = 10^{2,891 - \frac{2727}{273,15+T}}$	
$H^+ \longleftrightarrow OH^-$	$K_{eq,w} = 10^{12,0875 - \frac{4470,99}{273,15+T} - 0,01706(273,15+T)}$	
Parametrici cinetici		
$k_{eq,1}$	Costante di dissociazione $CO_2 \longleftrightarrow HCO_3^-$	$10000 d^{-1}$
$k_{eq,2}$	Costante di dissociazione $HCO_3^- \longleftrightarrow CO_3^{2-}$	$1000 d^{-1}$
$k_{eq,3}$	Costante di dissociazione $NH_4^+ \longleftrightarrow NH_3$	$1000 d^{-1}$
$k_{eq,w}$	Costante di dissociazione $H^+ \longleftrightarrow OH^-$	$1000 g m^{-1} d^{-1}$
Parametrici cinetici		
$K_{a,O2}$	Coefficiente di trasferimento dell'ossigeno	$0,16 h^{-1}$
$K_{a,CO2}$	Coefficiente di trasferimento di CO_2	$0,14 h^{-1}$
$K_{a,NH3}$	Coefficiente di trasferimento di NH_3	$0,14 h^{-1}$

Tabella A.2: Valori dei parametri dei coefficienti stechiometrici, modello a 19 componenti [11]

Parametri	Descrizione	Valore
Frazioni delle microalghe, X_{ALG}		
$i_{C,ALG}$	Frazione di carbonio	0,387 $gC\ gCOD^{-1}$
$i_{H,ALG}$	Frazione di idrogeno	0,075 $gH\ gCOD^{-1}$
$i_{O,ALG}$	Frazione di ossigeno	0,538 $gO\ gCOD^{-1}$
$i_{N,ALG}$	Frazione di azoto	0,065 $gN\ gCOD^{-1}$
$i_{P,ALG}$	Frazione di fosforo	0,01 $gP\ gCOD^{-1}$
Frazioni dei batteri, X_H, X_{AOB}, X_{NOB}		
$i_{C,BM}$	Frazione di carbonio	0,323 $gC\ gCOD^{-1}$
$i_{H,BM}$	Frazione di idrogeno	0,06 $gH\ gCOD^{-1}$
$i_{O,BM}$	Frazione di ossigeno	0,155 $gO\ gCOD^{-1}$
$i_{N,BM}$	Frazione di azoto	0,075 $gN\ gCOD^{-1}$
$i_{P,BM}$	Frazione di fosforo	0,018 $gP\ gCOD^{-1}$
Frazioni del substrato lentamente biodegradabile, X_S		
$i_{C,XS}$	Frazione di carbonio	0,318 $gC\ gCOD^{-1}$
$i_{H,XS}$	Frazione di idrogeno	0,045 $gH\ gCOD^{-1}$
$i_{O,XS}$	Frazione di ossigeno	0,156 $gO\ gCOD^{-1}$
$i_{N,XS}$	Frazione di azoto	0,034 $gN\ gCOD^{-1}$
$i_{P,XS}$	Frazione di fosforo	0,005 $gP\ gCOD^{-1}$
Frazioni del particolato organico inerte, X_I		
$i_{C,XI}$	Frazione di carbonio	0,327 $gC\ gCOD^{-1}$
$i_{H,XI}$	Frazione di idrogeno	0,037 $gH\ gCOD^{-1}$
$i_{O,XI}$	Frazione di ossigeno	0,15 $gO\ gCOD^{-1}$
$i_{N,XI}$	Frazione di azoto	0,016 $gN\ gCOD^{-1}$
$i_{P,XI}$	Frazione di fosforo	0,005 $gP\ gCOD^{-1}$

Parametri	Descrizione	Valore
Frazioni del substrato velocemente biodegradabile, S_S		
$i_{C,SS}$	Frazione di carbonio	0,318 $gC\ gCOD^{-1}$
$i_{H,SS}$	Frazione di idrogeno	0,045 $gH\ gCOD^{-1}$
$i_{O,SS}$	Frazione di ossigeno	0,156 $gO\ gCOD^{-1}$
$i_{N,SS}$	Frazione di azoto	0,034 $gN\ gCOD^{-1}$
$i_{P,SS}$	Frazione di fosforo	0,005 $gP\ gCOD^{-1}$
Frazioni della materia organica solubile inerte, S_I		
$i_{C,SI}$	Frazione di carbonio	0,327 $gC\ gCOD^{-1}$
$i_{H,SI}$	Frazione di idrogeno	0,037 $gH\ gCOD^{-1}$
$i_{O,SI}$	Frazione di ossigeno	0,15 $gO\ gCOD^{-1}$
$i_{N,SI}$	Frazione di azoto	0,016 $gN\ gCOD^{-1}$
$i_{P,SI}$	Frazione di fosforo	0,005 $gP\ gCOD^{-1}$
Frazioni di inerte prodotto dalla degradazione della biomassa		
f_{ALG}	Produzione di X_I nella respirazione endogena di X_{ALG}	0,1 $gCOD\ gCOD^{-1}$
f_{SI}	Produzione di S_I nell'idrolisi di X_S	0 $gCOD\ gCOD^{-1}$
f_{XI}	Produzione di X_I nella respirazione endogena dei batteri	0,1 $gCOD\ gCOD^{-1}$
Rendimenti delle biomasse		
Y_{ALG}	Rendimento di X_{ALG}	0,62 $gCOD\ gCOD^{-1}$
Y_H	Rendimento di X_H se utilizza S_{O_2} come accettore di elettroni	0,6 $gCOD\ gCOD^{-1}$
Y_{H,NO_3}	Rendimento di X_H se utilizza S_{NO_3} come accettore di elettroni	0,5 $gCOD\ gCOD^{-1}$
Y_{H,NO_2}	Rendimento di X_H se utilizza S_{NO_2} come accettore di elettroni	0,3 $gCOD\ gCOD^{-1}$
Y_{AOB}	Rendimento di X_{AOB}	0,13 $gCOD\ gCOD^{-1}$
Y_{NOB}	Rendimento di X_{NOB}	0,03 $gCOD\ gCOD^{-1}$
Y_{HYD}	Costante di saturazione dell'idrolisi	1 $gCOD\ gCOD^{-1}$

Tabella A.3: Espressione matematica dei coefficienti stechiometrici, modello a 19 componenti [11]

Coefficienti stechiometrici	Unità di misura
Crescita di X_{ALG} su S_{NH4}	
$\nu_{1,1a} = -i_{N,ALG}$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{5,1a} = -i_{C,ALG}$	$gC \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{8,1a} = -i_{P,ALG}$	$gP \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{9,1a} = \frac{8}{3}i_{C,ALG} + 8i_{H,ALG} - i_{O,ALG} - \frac{12}{7}i_{N,ALG} + \frac{40}{31}i_{P,ALG}$	$gO_2 \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{10,1a} = \frac{1}{14}i_{N,ALG} - \frac{2}{31}i_{P,ALG}$	$gH \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{14,1a} = 1$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
Crescita di X_{ALG} su S_{NO3}	
$\nu_{3,1b} = -i_{N,ALG}$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{5,1b} = -i_{C,ALG}$	$gC \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{8,1b} = -i_{P,ALG}$	$gP \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{9,1b} = \frac{8}{3}i_{C,ALG} + 8i_{H,ALG} - i_{O,ALG} + \frac{20}{7}i_{N,ALG} + \frac{40}{31}i_{P,ALG}$	$gO_2 \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{10,1b} = -\frac{1}{14}i_{N,ALG} - \frac{2}{31}i_{P,ALG}$	$gH \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{14,1b} = 1$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
Respirazione endogena di X_{ALG}	
$\nu_{1,2} = i_{N,ALG} - f_{ALG}i_{N,XI}$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{5,2} = i_{C,ALG} - f_{ALG}i_{C,XI}$	$gC \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{8,2} = i_{P,ALG} - f_{ALG}i_{P,XI}$	$gP \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{9,2} = (i_{O,ALG} - f_{ALG}i_{O,XI}) - 8(i_{H,ALG} - f_{ALG}i_{H,XI}) - \frac{8}{3}(i_{C,ALG} - f_{ALG}i_{C,XI}) + \frac{12}{7}(i_{N,ALG} - f_{ALG}i_{N,XI}) - \frac{40}{31}(i_{P,ALG} - f_{ALG}i_{P,XI})$	$gO_2 \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{10,2} = -\frac{1}{14}(i_{N,ALG} - f_{ALG}i_{N,XI}) + \frac{2}{31}(i_{P,ALG} - f_{ALG}i_{P,XI})$	$gH \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{14,2} = -1$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{16,2} = f_{ALG}$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$

Decadimento di X_{ALG}	
$\nu_{1,3} = i_{N,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{N,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{N,XI}$	$gN gCOD^{-1}$
$\nu_{5,3} = i_{C,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{C,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{C,XI}$	$gC gCOD^{-1}$
$\nu_{8,3} = i_{P,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{P,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{P,XI}$	$gP gCOD^{-1}$
$\nu_{9,3} = (i_{O,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{O,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{O,XI}) - \frac{8}{3}(i_{C,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{C,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{C,XI}) - 8(i_{H,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{H,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{H,XI}) + \frac{12}{7}(i_{N,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{N,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{N,XI}) - \frac{40}{31}(i_{P,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{P,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{P,XI})$	$gO_2 gCOD^{-1}$
$\nu_{10,3} = -\frac{1}{14}(i_{N,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{N,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{N,XI}) + \frac{2}{31}(i_{P,ALG} - (1 - f_{ALG})Y_{ALG}i_{P,XS} - f_{ALG}Y_{ALG}i_{P,XI})$	$gH gCOD^{-1}$
$\nu_{14,3} = -1$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{15,3} = (1 - f_{ALG})Y_{ALG}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{16,3} = f_{ALG}Y_{ALG}$	$gCOD gCOD^{-1}$
Crescita aerobica di X_H su S_{NH_4}	
$\nu_{1,4a} = \frac{1}{Y_H}i_{N,SS} - i_{N,BM}$	$gN gCOD^{-1}$
$\nu_{5,4a} = \frac{1}{Y_H}i_{C,SS} - i_{C,BM}$	$gC gCOD^{-1}$
$\nu_{8,4a} = \frac{1}{Y_H}i_{P,SS} - i_{P,BM}$	$gP gCOD^{-1}$
$\nu_{9,4a} = (\frac{1}{Y_H}i_{O,SS} - i_{O,BM}) - 8(\frac{1}{Y_H}i_{H,SS} - i_{H,BM}) - \frac{8}{3}(\frac{1}{Y_H}i_{C,SS} - i_{C,BM}) + \frac{12}{7}(\frac{1}{Y_H}i_{N,SS} - i_{N,BM}) - \frac{40}{31}(\frac{1}{Y_H}i_{P,SS} - i_{P,BM})$	$gO_2 gCOD^{-1}$
$\nu_{10,4a} = -\frac{1}{14}(\frac{1}{Y_H}i_{N,SS} - i_{N,BM}) + \frac{2}{31}(\frac{1}{Y_H}i_{P,SS} - i_{P,BM})$	$gH gCOD^{-1}$
$\nu_{12,4a} = -\frac{1}{Y_H}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{17,4a} = 1$	$gCOD gCOD^{-1}$
Crescita aerobica di X_H su S_{NO_3}	
$\nu_{3,4b} = \frac{1}{Y_H}i_{N,SS} - i_{N,BM}$	$gN gCOD^{-1}$
$\nu_{5,4b} = \frac{1}{Y_H}i_{C,SS} - i_{C,BM}$	$gC gCOD^{-1}$
$\nu_{8,4b} = \frac{1}{Y_H}i_{P,SS} - i_{P,BM}$	$gP gCOD^{-1}$

$\nu_{9,4b} = \left(\frac{1}{Y_H} i_{O,SS} - i_{O,BM}\right) - 8\left(\frac{1}{Y_H} i_{H,SS} - i_{H,BM}\right) - \frac{8}{3}\left(\frac{1}{Y_H} i_{C,SS} - i_{C,BM}\right) - \frac{20}{7}\left(\frac{1}{Y_H} i_{N,SS} - i_{N,BM}\right) - \frac{40}{31}\left(\frac{1}{Y_H} i_{P,SS} - i_{P,BM}\right)$	$gO_2 gCOD^{-1}$
$\nu_{10,4b} = \frac{1}{14}\left(\frac{1}{Y_H} i_{N,SS} - i_{N,BM}\right) + \frac{2}{31}\left(\frac{1}{Y_H} i_{P,SS} - i_{P,BM}\right)$	$gH gCOD^{-1}$
$\nu_{12,4b} = -\frac{1}{Y_H}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{17,4b} = 1$	$gCOD gCOD^{-1}$
Crescita anossica di X_H su S_{NO2}	
$\nu_{4,5} = \frac{7}{12}\left(\frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{O,SS} - i_{O,BM}\right) - \frac{14}{3}\left(\frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{H,SS} - i_{H,BM}\right) - \frac{14}{9}\left(\frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{C,SS} - i_{C,BM}\right) - \frac{70}{93}\left(\frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{P,SS} - i_{P,BM}\right)$	$gN gCOD^{-1}$
$\nu_{5,5} = \frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{C,SS} - i_{C,BM}$	$gC gCOD^{-1}$
$\nu_{8,5} = \frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{P,SS} - i_{P,BM}$	$gP gCOD^{-1}$
$\nu_{10,5} = \frac{1}{24}\left(\frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{O,SS} - i_{O,BM}\right) - \frac{1}{3}\left(\frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{H,SS} - i_{H,BM}\right) - \frac{1}{9}\left(\frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{C,SS} - i_{C,BM}\right) + \frac{1}{93}\left(\frac{1}{Y_{H,NO2}} i_{P,SS} - i_{P,BM}\right)$	$gH gCOD^{-1}$
$\nu_{12,5} = -\frac{1}{Y_{H,NO2}}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{17,5} = 1$	$gCOD gCOD^{-1}$
Crescita anossica di X_H su S_{NO3}	
$\nu_{3,6} = \frac{7}{8}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{O,SS} - i_{O,BM}\right) - 7\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{H,SS} - i_{H,BM}\right) - \frac{7}{3}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{C,SS} - i_{C,BM}\right) - \frac{3}{2}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{N,SS} - i_{N,BM}\right) - \frac{35}{31}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{P,SS} - i_{P,BM}\right)$	$gN gCOD^{-1}$
$\nu_{4,6} = -\frac{7}{8}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{O,SS} - i_{O,BM}\right) + 7\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{H,SS} - i_{H,BM}\right) + \frac{7}{3}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{C,SS} - i_{C,BM}\right) + \frac{5}{2}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{N,SS} - i_{N,BM}\right) + \frac{35}{31}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{P,SS} - i_{P,BM}\right)$	$gN gCOD^{-1}$
$\nu_{5,6} = \frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{C,SS} - i_{C,BM}$	$gC gCOD^{-1}$
$\nu_{8,6} = \frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{P,SS} - i_{P,BM}$	$gP gCOD^{-1}$
$\nu_{10,6} = \frac{1}{14}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{N,SS} - i_{N,BM}\right) + \frac{2}{31}\left(\frac{1}{Y_{H,NO3}} i_{P,SS} - i_{P,BM}\right)$	$gH gCOD^{-1}$
$\nu_{12,6} = -\frac{1}{Y_{HNO3}}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{17,6} = 1$	$gCOD gCOD^{-1}$

Respirazione aerobica endogena di X_H	
$\nu_{1,7} = i_{N,BM} - f_{XI}i_{N,XI}$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{5,7} = i_{C,BM} - f_{XI}i_{C,XI}$	$gC \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{8,7} = i_{P,BM} - f_{XI}i_{P,XI}$	$gP \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{9,7} = (i_{O,BM} - f_{XI}i_{O,XI}) - 8(i_{H,BM} - f_{XI}i_{H,XI}) - \frac{8}{3}(i_{C,BM} - f_{XI}i_{C,XI}) + \frac{12}{7}(i_{N,BM} - f_{XI}i_{N,XI}) - \frac{40}{31}(i_{P,BM} - f_{XI}i_{P,XI})$	$gO_2 \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{10,7} = -\frac{1}{14}(i_{N,BM} - f_{XI}i_{N,XI}) + \frac{2}{31}(i_{P,BM} - f_{XI}i_{P,XI})$	$gH \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{16,7} = f_{XI}$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{17,7} = -1$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
Respirazione anossica endogena di X_H	
$\nu_{1,8} = i_{N,BM} - f_{XI}i_{N,XI}$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{3,8} = \frac{7}{20}(i_{O,BM} - f_{XI}i_{O,XI}) - \frac{14}{5}(i_{H,BM} - f_{XI}i_{H,XI}) - \frac{14}{15}(i_{C,BM} - f_{XI}i_{C,XI}) + \frac{3}{5}(i_{N,BM} - f_{XI}i_{N,XI}) - \frac{14}{31}(i_{P,BM} - f_{XI}i_{P,XI})$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{5,8} = i_{C,BM} - f_{XI}i_{C,XI}$	$gC \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{8,8} = i_{P,BM} - f_{XI}i_{P,XI}$	$gP \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{10,8} = \frac{1}{40}(i_{O,BM} - f_{XI}i_{O,XI}) - \frac{1}{5}(i_{H,BM} - f_{XI}i_{H,XI}) - \frac{1}{15}(i_{C,BM} - f_{XI}i_{C,XI}) - \frac{1}{35}(i_{N,BM} - f_{XI}i_{N,XI}) + \frac{1}{31}(i_{P,BM} - f_{XI}i_{P,XI})$	$gH \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{16,8} = f_{XI}$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{17,8} = -1$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
Decadimento di X_H	
$\nu_{15,9} = 1 - f_{XI}$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{16,9} = f_{XI}$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{17,9} = -1$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
Crescita di X_{AOB} su S_{NH_4}	
$\nu_{1,10} = -\frac{1}{Y_{AOB}}$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{4,10} = \frac{1}{Y_{AOB}} - i_{N,BM}$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{5,10} = -i_{C,BM}$	$gC \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{8,10} = -i_{P,BM}$	$gP \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{9,10} = -\frac{24}{7} \frac{1}{Y_{AOB}} + \frac{8}{3}i_{C,BM} + 8i_{H,BM} - i_{O,BM} + \frac{12}{7}i_{N,BM} + \frac{40}{31}i_{P,BM}$	$gO_2 \text{ gCOD}^{-1}$

$\nu_{10,10} = \frac{2}{14} \frac{1}{Y_{AOB}} - \frac{1}{14} i_{N,BM} - \frac{2}{31} i_{P,BM}$ $\nu_{18,10} = 1$	$gH \text{ gCOD}^{-1}$ $gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
Crescita di X_{NOB} su S_{NO2}	
$\nu_{3,11} = \frac{1}{Y_{NOB}} - i_{N,BM}$ $\nu_{4,11} = -\frac{1}{Y_{NOB}}$ $\nu_{5,11} = -i_{C,BM}$ $\nu_{8,11} = -i_{P,BM}$ $\nu_{9,11} = -\frac{8}{7} \frac{1}{Y_{NOB}} + \frac{8}{3} i_{C,BM} + 8i_{H,BM} - i_{O,BM} + \frac{20}{7} i_{N,BM} + \frac{40}{31} i_{P,BM}$ $\nu_{10,11} = -\frac{1}{14} i_{N,BM} - \frac{2}{31} i_{P,BM}$ $\nu_{19,11} = 1$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$ $gN \text{ gCOD}^{-1}$ $gC \text{ gCOD}^{-1}$ $gP \text{ gCOD}^{-1}$ $gO_2 \text{ gCOD}^{-1}$ $gH \text{ gCOD}^{-1}$ $gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
Respirazione endogena di X_{AOB}	
$\nu_{1,12} = i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}$ $\nu_{5,12} = i_{C,BM} - f_{XI} i_{C,XI}$ $\nu_{8,12} = i_{P,BM} - f_{XI} i_{P,XI}$ $\nu_{9,12} = (i_{O,BM} - f_{XI} i_{O,XI}) - 8(i_{H,BM} - f_{XI} i_{H,XI}) - \frac{8}{3}(i_{C,BM} - f_{XI} i_{C,XI}) + \frac{12}{7}(i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) - \frac{40}{31}(i_{P,BM} - f_{XI} i_{P,XI})$ $\nu_{10,12} = -\frac{1}{14}(i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) + \frac{2}{31}(i_{P,BM} - f_{XI} i_{P,XI})$ $\nu_{16,12} = f_{XI}$ $\nu_{18,12} = -1$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$ $gC \text{ gCOD}^{-1}$ $gP \text{ gCOD}^{-1}$ $gO_2 \text{ gCOD}^{-1}$ $gH \text{ gCOD}^{-1}$ $gCOD \text{ gCOD}^{-1}$ $gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
Respirazione endogena di X_{NOB}	
$\nu_{1,13} = i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}$ $\nu_{5,13} = i_{C,BM} - f_{XI} i_{C,XI}$ $\nu_{8,13} = i_{P,BM} - f_{XI} i_{P,XI}$ $\nu_{9,13} = (i_{O,BM} - f_{XI} i_{O,XI}) - 8(i_{H,BM} - f_{XI} i_{H,XI}) - \frac{8}{3}(i_{C,BM} - f_{XI} i_{C,XI}) + \frac{12}{7}(i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) - \frac{40}{31}(i_{P,BM} - f_{XI} i_{P,XI})$ $\nu_{10,13} = -\frac{1}{14}(i_{N,BM} - f_{XI} i_{N,XI}) + \frac{2}{31}(i_{P,BM} - f_{XI} i_{P,XI})$ $\nu_{16,13} = f_{XI}$ $\nu_{19,13} = -1$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$ $gC \text{ gCOD}^{-1}$ $gP \text{ gCOD}^{-1}$ $gO_2 \text{ gCOD}^{-1}$ $gH \text{ gCOD}^{-1}$ $gCOD \text{ gCOD}^{-1}$ $gCOD \text{ gCOD}^{-1}$

Decadimento di X_{AOB} e di X_{NOB}	
$\nu_{15,14a} = 1 - f_{XI}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{16,14a} = f_{XI}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{18,14a} = -1$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{15,14b} = 1 - f_{XI}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{16,14b} = f_{XI}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{19,14b} = -1$	$gCOD gCOD^{-1}$
Idrolisi	
$\nu_{1,15} = i_{N,XS} - (1 - f_{SI})Y_{HYD}i_{N,SS} - f_{SI}Y_{HYD}i_{N,SI}$	$gN gCOD^{-1}$
$\nu_{5,15} = i_{C,XS} - (1 - f_{SI})Y_{HYD}i_{C,SS} - f_{SI}Y_{HYD}i_{C,SI}$	$gC gCOD^{-1}$
$\nu_{8,15} = i_{P,XS} - (1 - f_{SI})Y_{HYD}i_{P,SS} - f_{SI}Y_{HYD}i_{P,SI}$	$gP gCOD^{-1}$
$\nu_{10,15} = -\frac{1}{14}(i_{N,XS} - (1 - f_{SI})Y_{HYD}i_{N,SS} - f_{SI}Y_{HYD}i_{N,SI}) + \frac{2}{31}(i_{P,XS} - (1 - f_{SI})Y_{HYD}i_{P,SS} - f_{SI}Y_{HYD}i_{P,SI})$	$gH gCOD^{-1}$
$\nu_{12,15} = (1 - f_{SI})Y_{HYD}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{13,15} = f_{SI}Y_{HYD}$	$gCOD gCOD^{-1}$
$\nu_{15,15} = -1$	$gCOD gCOD^{-1}$
Equilibrio Chimico $CO_2 \longleftrightarrow HCO_3^-$	
$\nu_{5,16} = -1$	$gC gC^{-1}$
$\nu_{6,16} = 1$	$gC gC^{-1}$
$\nu_{10,16} = \frac{1}{12}$	$gH gC^{-1}$
Equilibrio Chimico $HCO_3^- \longleftrightarrow CO_3^{2-}$	
$\nu_{6,17} = -1$	$gC gC^{-1}$
$\nu_{7,17} = 1$	$gC C^{-1}$
$\nu_{10,17} = \frac{1}{12}$	$gH gC^{-1}$
Equilibrio Chimico $NH_4^+ \longleftrightarrow NH_3$	
$\nu_{1,18} = -1$	$gN gN^{-1}$
$\nu_{2,18} = 1$	$gN gN^{-1}$
$\nu_{10,18} = \frac{1}{14}$	$gH gN^{-1}$

Equilibrio Chimico $H^+ \longleftrightarrow OH^-$	
$\nu_{10,19} = 1$	$gH gH^{-1}$
$\nu_{11,19} = 1$	$gH gH^{-1}$
Ossigeno trasferito in atmosfera	
$\nu_{9,20} = 1$	—
Anidride carbonica trasferita in atmosfera	
$\nu_{5,21} = 1$	—
Ammoniaca trasferita in atmosfera	
$\nu_{2,22} = 1$	—

Tabella A.4: Valori dei parametri cinetici e dei coefficienti stechiometrici, modello a 10 componenti [40]

Parametri	Descrizione	Valore
Microalghe X_{ALG}		
μ_{ALG}	Massima velocità di crescita	$1,6 d^{-1}$
$k_{resp,ALG}$	Velocità della respirazione endogena	$0,1 d^{-1}$
$k_{death,ALG}$	Velocità di decadimento	$0,1 d^{-1}$
$K_{C,ALG}$	Costante di saturazione per le specie del carbonio	$0,00432 gC m^{-3}$
$I_{CO_2,ALG}$	Costante di inibizione della CO_2	$120 gC m^{-3}$
$K_{N,ALG}$	Costante di saturazione per le specie azotate	$0,1 gN m^{-3}$
$K_{O_2,ALG}$	Costante di saturazione per l'ossigeno	$0,2 gO_2 m^{-3}$
Parametri della fotorespirazione		
K_{PR}	Costante di inibizione	0,01
τ	Coefficiente di eccesso dell'ossigeno disciolto	4
$S_{O_2}^{SAT}$	Concentrazione di saturazione dell'ossigeno in aria	$7,1904 gO_2 m^{-3}$

Parametri	Descrizione	Valore
Fattore termico		
T_{OPT}	Temperatura ottimale per le microalghe	25 °C
s	Parametro di normalizzazione	13
Parametri del fattore fotosintentico		
α	Velocità di attivazione	$1,935 \cdot 10^{-3} \mu E m^{-2}$
β	Velocità di inibizione	$5,7848 \cdot 10^{-7} \mu E m^{-2}$
γ	Velocità di produzione	$0,146 s^{-1}$
δ	Velocità di recupero	$4,796 \cdot 10^{-4} s^{-1}$
Parametri del fattore fotosintentico		
E_f	Efficienza fotosintetica della radiazione solare	$1,74 \mu E J^{-1}$
χ	Indice di chiarezza atmosferica	0,74
ζ	Costante solare universale	$1353 W m^{-2}$
ω	Ora angolare	da calcolare
ω_s	Ora angolare crepuscolare	da calcolare
ϕ	Latitudine	da osservare
δ	Declinazione solare	da calcolare
Equilibri	Equazioni	
$CO_2 \longleftrightarrow HCO_3^-$	$K_{eq,1} = 10^{17,843 - \frac{3404,71}{273,15+T} - 0,032786(273,15+T)}$	
$HCO_3^- \longleftrightarrow CO_3^{2-}$	$K_{eq,2} = 10^{9,494 - \frac{2902,39}{273,15+T} - 0,02379(273,15+T)}$	
$NH_4^+ \longleftrightarrow NH_3$	$K_{eq,3} = 10^{2,891 - \frac{2727}{273,15+T}}$	
$H^+ \longleftrightarrow OH^-$	$K_{eq,w} = 10^{12,0875 - \frac{4470,99}{273,15+T} - 0,01706(273,15+T)}$	

Parametrici cinetici		
$k_{eq,1}$	Costante di dissociazione $\text{CO}_2 \longleftrightarrow \text{HCO}_3^-$	10000 d^{-1}
$k_{eq,2}$	Costante di dissociazione $\text{HCO}_3^- \longleftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$	1000 d^{-1}
$k_{eq,3}$	Costante di dissociazione $\text{NH}_4^+ \longleftrightarrow \text{NH}_3$	1000 d^{-1}
$k_{eq,w}$	Costante di dissociazione $\text{H}^+ \longleftrightarrow \text{OH}^-$	$1000 \text{ g m}^{-1} \text{ d}^{-1}$
Parametrici cinetici		
$K_{a,O2}$	Coefficiente di trasferimento dell'ossigeno	4 d^{-1}
$K_{a,CO2}$	Coefficiente di trasferimento di CO_2	$0,7 \text{ d}^{-1}$
$K_{a,NH3}$	Coefficiente di trasferimento di NH_3	$0,7 \text{ d}^{-1}$
Frazioni delle microalghe, X_{ALG}		
$i_{C,ALG}$	Frazione di carbonio	$0,387 \text{ gC gCOD}^{-1}$
$i_{H,ALG}$	Frazione di idrogeno	$0,075 \text{ gH gCOD}^{-1}$
$i_{O,ALG}$	Frazione di ossigeno	$0,538 \text{ gO gCOD}^{-1}$
$i_{N,ALG}$	Frazione di azoto	$0,065 \text{ gN gCOD}^{-1}$

Tabella A.5: Espressione matematica dei coefficienti stechiometrici, modello a 10 componenti [40]

Coefficienti stechiometrici	Unità di misura
Crescita di X_{ALG} su S_{NH4}	
$\nu_{1,1a} = -i_{N,ALG}$	$gN \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{4,1a} = \frac{8}{3}i_{C,ALG} + 8i_{H,ALG} - i_{O,ALG} - \frac{12}{7}i_{N,ALG}$	$gO_2 \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{5,1a} = -i_{C,ALG}$	$gC \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{8,1a} = \frac{1}{14}i_{N,ALG}$	$gH \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{10,1a} = 1$	$gCOD \text{ } gCOD^{-1}$
Crescita di X_{ALG} su S_{NO3}	
$\nu_{3,1b} = -i_{N,ALG}$	$gN \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{4,1b} = \frac{8}{3}i_{C,ALG} + 8i_{H,ALG} - i_{O,ALG} - \frac{20}{7}i_{N,ALG}$	$gO_2 \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{5,1b} = -i_{C,ALG}$	$gC \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{8,1b} = -\frac{1}{14}i_{N,ALG}$	$gH \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{10,1b} = 1$	$gCOD \text{ } gCOD^{-1}$
Respirazione endogena di X_{ALG}	
$\nu_{1,2} = i_{N,ALG}$	$gN \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{4,2} = -\frac{8}{3}i_{C,ALG} - 8i_{H,ALG} + i_{O,ALG} + \frac{12}{7}i_{N,ALG}$	$gO_2 \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{5,2} = +i_{C,ALG}$	$gC \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{8,2} = -\frac{1}{14}i_{N,ALG}$	$gH \text{ } gCOD^{-1}$
$\nu_{10,2} = -1$	$gCOD \text{ } gCOD^{-1}$

Decadimento di X_{ALG}	
$\nu_{1,3} = i_{N,ALG}$	$gN \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{4,3} = -\frac{8}{3}i_{C,ALG} - 8i_{H,ALG} + i_{O,ALG} + \frac{12}{7}i_{N,ALG}$	$gO_2 \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{5,3} = +i_{C,ALG}$	$gC \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{8,3} = -\frac{1}{14}i_{N,ALG}$	$gH \text{ gCOD}^{-1}$
$\nu_{10,3} = -1$	$gCOD \text{ gCOD}^{-1}$
Equilibrio Chimico $CO_2 \longleftrightarrow HCO_3^-$	
$\nu_{5,4} = -1$	$gC \text{ gC}^{-1}$
$\nu_{6,4} = 1$	$gC \text{ gC}^{-1}$
$\nu_{10,4} = \frac{1}{12}$	$gH \text{ gC}^{-1}$
Equilibrio Chimico $HCO_3^- \longleftrightarrow CO_3^{2-}$	
$\nu_{6,5} = -1$	$gC \text{ gC}^{-1}$
$\nu_{7,5} = 1$	$gC \text{ C}^{-1}$
$\nu_{10,5} = \frac{1}{12}$	$gH \text{ gC}^{-1}$
Equilibrio Chimico $NH_4^+ \longleftrightarrow NH_3$	
$\nu_{1,6} = -1$	$gN \text{ gN}^{-1}$
$\nu_{2,6} = 1$	$gN \text{ gN}^{-1}$
$\nu_{10,6} = \frac{1}{14}$	$gH \text{ gN}^{-1}$
Equilibrio Chimico $H^+ \longleftrightarrow OH^-$	
$\nu_{10,7} = 1$	$gH \text{ gH}^{-1}$
$\nu_{11,7} = 1$	$gH \text{ gH}^{-1}$
Ossigeno trasferito in atmosfera	
$\nu_{9,8} = 1$	—
Anidride carbonica trasferita in atmosfera	
$\nu_{5,9} = 1$	—
Ammoniaca trasferita in atmosfera	
$\nu_{2,10} = 1$	—

Tabella A.6: Espressione matematica dei coefficienti stechiometrici, modello a 6 componenti

Coefficienti stechiometrici	Unità di misura
Crescita di X_{ALG}	
$\nu_{1,1} = -i_{C,ALG}$ $\nu_{6,1} = 1$	$gC \ gCOD^{-1}$ $gCOD \ gCOD^{-1}$
Respirazione endogena di X_{ALG}	
$\nu_{1,2} = +i_{C,ALG}$ $\nu_{6,2} = -1$	$gC \ gCOD^{-1}$ $gCOD \ gCOD^{-1}$
Decadimento di X_{ALG}	
$\nu_{1,3} = +i_{C,ALG}$ $\nu_{6,3} = -1$	$gC \ gCOD^{-1}$ $gCOD \ gCOD^{-1}$
Equilibrio Chimico $CO_2 \longleftrightarrow HCO_3^-$	
$\nu_{1,4} = -1$ $\nu_{2,4} = 1$ $\nu_{4,4} = \frac{1}{12}$	$gC \ gC^{-1}$ $gC \ gC^{-1}$ $gH \ gC^{-1}$
Equilibrio Chimico $HCO_3^- \longleftrightarrow CO_3^{2-}$	
$\nu_{2,5} = -1$ $\nu_{3,5} = 1$ $\nu_{4,5} = \frac{1}{12}$	$gC \ gC^{-1}$ $gC \ C^{-1}$ $gH \ gC^{-1}$
Equilibrio Chimico $H^+ \longleftrightarrow OH^-$	
$\nu_{4,6} = 1$ $\nu_{5,6} = 1$	$gH \ gH^{-1}$ $gH \ gH^{-1}$
Anidride carbonica trasferita in atmosfera	
$\nu_{1,7} = 1$	—

Bibliografia

- [1] Fleck R.A. Day J.G. Benson E.E. «In vitro culture and conservation of microalgae: applications for aquaculture biotechnology and environmental research». In: *In Vitro Cell. Dev. Biol.* 35 (1999), pp. 127–136 (cit. a p. 1).
- [2] S. Do e Z. Du. «Exploring the Impact of Environmental Conditions and Bioreactors on Microalgae Growth and Applications». In: *Energies*, 17(20) (2024), p. 5218 (cit. alle pp. 1–3).
- [3] A. Richmond. *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology*. John Wiley & Sons, 2008 (cit. alle pp. 1, 3, 5–13).
- [4] T. M. Mata, A. A. Martins e N. S. Caetano. «Microalgae for biodiesel production and other applications: A review». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1) (2012), pp. 217–232 (cit. alle pp. 1, 3, 11–13).
- [5] E. Lee, M. Jalalizadeh e Q. Zhang. «Growth kinetic models for microalgae cultivation: A review». In: *Algal Research*, 12 (2015), pp. 497–512 (cit. alle pp. 3, 14–16, 18).
- [6] J. Monod. «The growth of bacterial cultures». In: *Annual Review of Microbiology.*, 3 (1949), pp. 371–394 (cit. alle pp. 3, 15).
- [7] M. R. Droop. «Vitamin B12 and Marine Ecology. IV. The Kinetics of Uptake, Growth and Inhibition in *Monochrysis Lutheri*». In: *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 48(3) (1999), pp. 689–733 (cit. alle pp. 3, 16).
- [8] M. Henze, W. Gujer, T. Mino e Loosedrecht M. Van. «Activated Sludge models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3». In: *Water Intelligence Online* (2012), p. 121 (cit. alle pp. 3, 19).
- [9] P. Reichert, D. Borchardt, M. Henze, W. Rauch, P. Shanahan, L. Somlyódy e P. Vanrolleghem. «River water quality model no. 1 (RWQM1): II. Biochemical process equations». In: *Water Sci. Technol.*, 12 (2001), pp. 153–164 (cit. alle pp. 3, 23, 38, 39).
- [10] L. Sah, D. Rousseau, C.M. Hooijmans e P. Lens. «3D model for a secondary facultative pond.» In: *Ecol. Model.*, 222(9) (2011), pp. 1592–1603 (cit. alle pp. 3, 20, 25).
- [11] A. Solimeno, L. Parker, T. Lundquist e J. García. «Integral microalgae-bacteria model (BIO_ALGAE): Application to wastewater high rate algal ponds». In: *Science of the Total Environment* (2017), pp. 601–602, 646–657 (cit. alle pp. 3, 27, 28, 33–35, 39, 63, 97, 100, 102).

- [12] M. Carone, D. Alpe, V. Costantitno, C. Derossi, A. Occhipinti, M. Zanetti e Riggio. V. A. «Design and characterization of a new pressurized flat panel photobioreactor for microalgae cultivation and CO₂ bio-fixation». In: *Chemosphere*, 307 (2022), p. 137755 (cit. alle pp. 3, 49).
- [13] D. O. Hall e K. K. Rao. *Photosynthesis*. 6th edition, Cambridge University Press, U.K., 1999 (cit. a p. 9).
- [14] M. Ras, JP. Steyer e O. Bernard. «Temperature effect on microalgae: a crucial factor for outdoor production». In: *Rev Environ Sci Biotechnol*, 12 (2017), pp. 153–164 (cit. a p. 11).
- [15] R. Qiu, S. Gao, P. A. Lopez e K. L. Odgen. «Effects of pH on cell growth, lipid production and CO₂ addition of microalgae *Chlorella sorokiniana*». In: *Algal Research*, 18 (2013), pp. 192–199 (cit. a p. 12).
- [16] A. Solimeno e J. García. «Microalgae-bacteria models evolution: From microalgae steady-state to integrated microalgae-bacteria wastewater treatment models – A comparative review». In: *Science of the Total Environment* (2017), pp. 607–608, 1136–1150 (cit. alle pp. 14, 18–21, 27).
- [17] J. F. Andrews. «A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates». In: *Biotechnol. Bioeng.* (2011), pp. 1378–1389 (cit. a p. 15).
- [18] M. Martinez Sancho, J. Jimenez Castillo e F. El Yousfi. «Influence of phosphorus concentration on the growth kinetics and stoichiometry of the microalga *Scenedesmus obliquus*». In: *Process Biochem.*, 32(8) (1997), pp. 657–664 (cit. a p. 15).
- [19] M. Martinez, J. Jimenez e F. El Yousfi. «Influence of phosphorus concentration and temperature on growth and phosphorus uptake by the microalga *Scenedesmus obliquus*». In: *Bioresour. Technol.*, 67(3) (1999), pp. 233–240 (cit. a p. 15).
- [20] J. Caperon e J. Meyer. «Nitrogen-limited growth of marine phytoplankton—I. Changes in population characteristics with steady-state growth rate». In: *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 19 (1972), pp. 601–618 (cit. a p. 16).
- [21] H. Tamiya, E. Hase, K. Shibata, A. Iwamura e Y. Morimura. «Kinetics of growth of chlorella, with special reference to its dependence on quantity of available light and temperature». In: *Algal culture: From Laboratory to Pilot Plant. 600. Burlew Carnegie Institute, Washington Publ.* (1953), pp. 76–84 (cit. a p. 16).
- [22] J.L.P van Oorschot. «Conversion of Light Energy in Algal Culture». In: *H. Veenman, Wageningen* (1955) (cit. a p. 16).
- [23] T. Bannister. «Quantitative description of steady state, nutrient-saturated algal growth, including adaptation». In: *Limnol. Oceanogr.*, 24(1) (1979), pp. 76–96 (cit. a p. 16).
- [24] B.E. Chalker. «Modeling light saturation curves for photosynthesis: an exponential function». In: *J. Theor. Biol.*, 84 (2) (1980), pp. 205–215 (cit. a p. 16).

- [25] E.M. Grima, F.G Camacho, J. Pérez, J. Sevilla, F. Fernandez e A.C. Gomez. «A mathematical model of microalgal growth in light-limited chemostat culture». In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 61(2) (1994), pp. 167–173 (cit. a p. 17).
- [26] J.C. Ogbonna, H. Yada e H. Tanaka. «Kinetic study on light-limited batch cultivation of photosynthetic cells». In: *J. Ferment. Bioeng.*, 80(3) (1995), pp. 259–264 (cit. a p. 17).
- [27] J. Steele. «Environmental control of photosynthesis in the sea». In: *Limnol. Oceanogr.*, 7(2) (1962), pp. 137–150 (cit. a p. 17).
- [28] S. Aiba. «Growth kinetics of photosynthetic microorganisms: in microbial reactions». In: *Adv. Biochem. Eng.*, 23 (1982), pp. 85–156 (cit. a p. 17).
- [29] H.Y. Lee, L.E. Erickson e S.S. Yang. «Kinetics and bioenergetics of light-limited photoautotrophic growth of *Spirulina platensis*». In: *Biotechnol. Bioeng.*, 29(7) (1987), pp. 832–843 (cit. a p. 17).
- [30] P. Talbot, J.M. Thébault, A. Dauta e De la Noüe. «A comparative study and mathematical modeling of temperature, light and growth of three microalgae potentially useful for wastewater treatment». In: *Water Res.*, 25(4) (1991), pp. 465–472 (cit. a p. 17).
- [31] O. Bernard e B. Rémond. «Validation of a simple model accounting for light and temperature effect on microalgal growth». In: *Bioresour. Technol.*, 123 (2012), pp. 520–527 (cit. a p. 17).
- [32] E.M. Grima, J.M Sevilla, J.A. Pérez e F.G. Camacho. «A study on simultaneous photolimitation and photoinhibition in dense microalgal cultures taking into account incident and averaged irradiances». In: *J. Biotechnol.*, 45(2) (1996), pp. 59–69 (cit. a p. 17).
- [33] M. García-Malea, F. Ancién, J. Fernández, M. Cerón e E. Molina. «Continuous production of green cells of *Haematococcus pluvialis*: modeling of the irradiance effect». In: *Enzym. Microb. Technol.*, 38(7) (2006), pp. 981–989 (cit. a p. 17).
- [34] C.A. Klausmeier, E. Litchman e S.A. Levin. «Phytoplankton growth and stoichiometry under multiple nutrient limitation». In: *Limnol. Oceanogr.*, 49 (2004), pp. 1463–1470 (cit. a p. 18).
- [35] H. Haario, L. Kalachev e M. Laine. «Reduced models of algae growth». In: *Bull. Math. Biol.*, 71(7) (2009), pp. 1626–1648 (cit. a p. 18).
- [36] P. Grau, P. M. Sutton, S. Elmaleh, C. P. L. Grady, W. Gujer, M. Henze e J. Koller. «Recommended notation for use in the description of biological wastewater treatment processes (Provisional)». In: *Pure and Applied Chemistry*, 55(6) (1983), pp. 1035–1040 (cit. a p. 19).
- [37] H.O Buhr e S.B Miller. «A dynamic model of the high-rate algal bacterial wastewater treatment pond». In: *Water Res.*, 17 (1983), pp. 17, 29–37 (cit. a p. 19).

- [38] D.S. Wagner, B. Valverde Perez, M. Sæbø, M. Bregua de la Sotilla, J. van Wagenen, B.F. Smets e B.G. Plosz. «Towards a consensus-based biokinetic model for green microalgae- the ASM-A». In: *Water Res.*, 103 (2016), pp. 485–499 (cit. alle pp. 20, 22).
- [39] G. Langergraber, D. Rousseau, J. García e J. Mena. «CWM1: a general model to describe biokinetic processes in subsurface flow constructed wetlands». In: *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, 59(9) (2009), pp. 1687–1697 (cit. a p. 20).
- [40] A. Solimeno, R. Samsó, E. Uggetti, B. Sialve, J. Steyer, A. Gabarró e J. García. «New mechanistic model to simulate microalgae growth». In: *Algal Research* 12 (2015), pp. 350–358 (cit. alle pp. 30–32, 35, 43, 82, 108, 111).
- [41] a. Dauta, J. Devaux, F. Piquemal e l. Boumnic. «Growth rate of four freshwater algae in relation to light and temperature». In: *Hydrobiologia*, 207 (1990), pp. 221–226 (cit. a p. 31).
- [42] P.H.C Eilers e J.C.H Peeters. «A model for the relationship between light intensity and the rate of photosynthesis in phytoplankton». In: *Ecological Modelling*, 42 (1988), pp. 199–215 (cit. a p. 31).
- [43] M. Carone, G. Frungieri, L. Costamagna, M. Zanetti, M. Vanni e V. A. Riggio. «Advanced Design and Characterization of a Flat Panel Photobioreactor Equipped with a Customizable Light-Emitting Diode Lighting System». In: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 12 (2024), pp. 2550–2562 (cit. alle pp. 49–54, 58).
- [44] G. Frungieri, M. Carone, V. Riggio, A. Buffo, M. Vanni e Zanetti M. «Numerical Modelling of a Lab-scale Reactor for Microalgae Growth». In: *Chemical Engineering Transactions*, 92 (2022), pp. 127–132 (cit. alle pp. 59, 61).
- [45] D. Tang, W. Han, P. Li, X. Miao e J. Zhong. «CO₂ biofixation and fatty acid composition of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa* in response to different CO₂ levels». In: *Bioresource Technology*, 120 (2011), pp. 3071–3076 (cit. alle pp. 82, 83).