

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Valorizzazione di acque reflue mediante
recupero di fosfati per adsorbimento**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Andrea Martinelli

RELATORE

Prof. Davide Pinelli

CORRELATORE

Prof. Dario Frascari

Ing. Giorgia Rubertelli

1	Introduzione	5
1.1	Tecnologie per il recupero di P	6
1.1.1	Trattamenti biologici	7
1.1.2	Trattamenti a base di alghe	8
1.1.3	Precipitazione	8
1.1.4	Cristallizzazione	9
1.1.5	Adsorbimento	9
1.2	Materiali adsorbenti per il recupero di fosfati	10
1.2.1	Introduzione all'adsorbimento	10
1.2.2	Sottoprodotti di processi agricoli/industriali come adsorbenti	15
1.2.3	(Idr)ossidi metallici	15
1.2.3.1	(Idr)ossidi di ferro HFO	16
1.2.3.2	Ossidi di alluminio	16
1.2.3.3	Ossidi di lantanio	17
1.2.3.4	Ossidi di Cerio	17
1.2.3.5	Ossidi di zirconio	17
1.2.3.6	Ossidi di titanio	18
1.2.3.7	Ossidi di manganese	18
1.2.4	Adsorbenti ibridi: resine a scambio anionico supportate con HFO	18
1.2.4.1	Sintesi delle nanoparticelle di HFO	19
1.2.4.2	Effetto Donnan	19
1.2.4.3	Effetto del pH	20
1.2.4.4	Effetto della temperatura	21
1.2.4.5	Meccanismo di adsorbimento, effetto della presenza di competitori	22
1.2.4.6	Rigenerazione	25
2.	Scopo della tesi	27
3.	Materiali e metodi	29
3.1	Metodiche analitiche	29
3.2	Chemicals	29
3.3	Bologna Wastewater Effluent	29
3.4	HAIX LayneRT	30

3.5	Isoterme di adsorbimento	31
3.6	Allestimento prove di adsorbimento in semi-continuo	32
3.6.1	Impaccamento colonne e caratterizzazione fluidodinamica	32
3.6.2	Allestimento prove di adsorbimento/desorbimento	33
4.	Parte sperimentale	34
4.1	Ricerca bibliografica	35
4.2	Test cinetici	36
4.3	Isoterme di adsorbimento	38
4.4	Prove di adsorbimento in semi-continuo	45
4.4.1	Pretrattamento della resina usata	45
4.4.2	Caratterizzazione fluidodinamica	45
4.4.3	Curve di Breakthrough	47
4.4.4	Desorbimento	51
5.	Conclusioni	52
6.	Bibliografia	54

1 Introduzione

Il fosforo è una risorsa finita distribuita in maniera diffusa nella crosta terrestre e negli organismi viventi, ed un componente essenziale nella crescita di piante e micro-organismi. Il processo produttivo più conveniente attualmente conosciuto risulta essere l'estrazione mineraria dalla fosforite, ma solo alcuni paesi ne hanno a disposizione riserve significative, di cui più del 85% in Marocco, Cina, USA, Giordania e Sud Africa¹.

Ottenuto in precedenza solamente da fonti organiche naturali, l'estrazione mineraria divenne il processo fondamentale di produzione di P a partire dalla metà del 20esimo secolo^{2,3}. Durante tale periodo, conosciuto come "Green Revolution", per tenere il passo con la rapida crescita della popolazione, furono stanziati numerosi capitali di investimento con l'obiettivo di aumentare in maniera considerevole la produzione agricola. Tra le innovazioni del periodo si deve ricordare il processo Haber-Bosch, mediante la quale fu possibile la produzione su larga scala di fertilizzanti a base di azoto. A questo è connesso lo sviluppo dell'estrazione mineraria della fosforite, per poter produrre, su larga scala, anche fertilizzanti a base di P. Come è visibile in figura 1³ il quantitativo di fertilizzanti a base di P crebbe esponenzialmente in pochi anni (di circa 6 volte: nel periodo tra il 1950 e il 2000⁴.

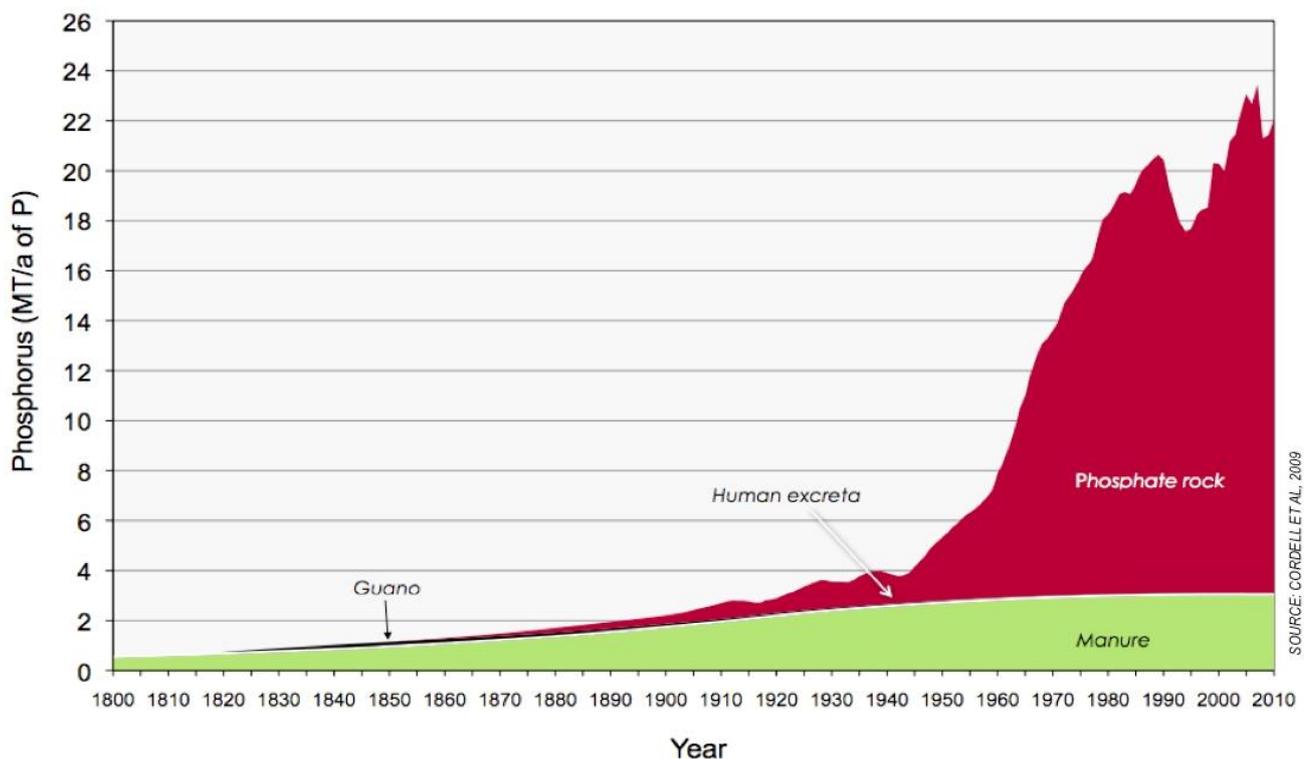


Figura 1 – risorse utilizzate nel corso negli anni per la produzione di fertilizzanti (1800-2010)

Tale crescita fu tanto rapida quanto incontrollata. Un aumento vertiginoso della produzione di fertilizzanti non fu accompagnato da un adeguato controllo/gestione degli scarti, che portò ad un aumento considerevole del fenomeno di eutrofizzazione delle acque a causa del riversamento negli oceani, mari e fiumi degli scarti della produzione di fertilizzanti e dei rifiuti di origine domestica (acque reflue). Riferendosi solo a questi ultimi, è stato stimato che mediamente una persona rilascia, mediante le urine (70%) e le feci (30%), approssimativamente mezzo Kg di P l'anno. Dopo attente analisi emerse come alte concentrazioni di N e P siano direttamente connesse al fenomeno dell'eutrofizzazione. Si svilupparono di conseguenza dei trattamenti volti a diminuire il quantitativo dei suddetti nutrienti nelle acque di scarto. Per quanto riguarda il fosforo, risulta essere fondamentale focalizzarsi anche sul recupero/riciclo, visto quanto emerso dai più recenti studi. Sembra che le miniere di fosforite rimaste non siano solo poche, ma anche distribuite in maniera molto disomogenea³. Essendo la fosforite una risorsa limitata e non rinnovabile risulta necessaria la messa a punto di processi che valorizzino i rifiuti ricchi in P.

Come riportato da Ashley et al. (2011)¹, evitare una crisi per l'approvvigionamento del fosforo è possibile, a patto però che si riesca a sviluppare un efficace sistema di riciclo dei rifiuti contenenti P, vicino al 100%, derivanti sia da scarti urbani che industriali. Uno sviluppo in tal senso porterebbe alla riduzione della dipendenza dall'estrazione mineraria per l'ottenimento di P.

1.1 Tecnologie per il recupero di P

Come già discusso brevemente nel paragrafo sopra, il recupero di nutrienti (nel nostro specifico caso del P) da acque di scarto porta a numerosi benefici:

- 1 permette di ottenere dei rifiuti scaricabili nell'ambiente, riuscendo a rientrare nei limiti imposti dalla legislazione (decreto legislativo acque n. 152 del 11/05/99);
- 2 riduzione sostanziale dei problemi legati all'eutrofizzazione;
- 3 permette di ottenere fertilizzanti a partire da fonti di scarto, riducendo notevolmente la dipendenza dall'estrazione mineraria per l'ottenimento di fosforo;

Tra le tipologie di rifiuti contenenti P, i più interessanti sono sicuramente le acque reflue e i fanghi di depurazione (sewage sludge), sia per i livelli di P presenti, sia per i quantitativi prodotti annualmente.

Per quanto riguarda le acque municipali di scarto, le concentrazioni di P sono generalmente al di sotto dei 10 mg P/L. Questa tipologia di rifiuti è molto complessa visto il contenuto di numerosi contaminanti, sia di natura organica che inorganica, come metalli, pesticidi, farmaceutici, nanomateriali, PFCs, ormoni. E' quindi fondamentale sviluppare un processo che permetta un recupero selettivo del fosforo in una forma riutilizzabile come fertilizzante.

1.1.1 Trattamenti biologici

Tra le più diffuse tecniche per il recupero di P troviamo i trattamenti biologici. Tra questi la tecnologia impiegata maggiormente è la EBPR (Enhanced biological phosphorus removal)⁵. Tale tecnica si basa sulla crescita di microorganismi denominati PAO (Phosphorus-Accumulating-Organisms), capaci di accumulare all'interno delle loro cellule fosforo sotto forma di granuli di polifosfato. La crescita dei PAO viene promossa attraverso la conduzione alternata di step anaerobici, in cui vengono decomposti i VGA e immagazzinati come poliidrossialcanoati (PHA), e step aerobici, in cui questi vengono metabolizzati per fornire l'energia necessaria ai microorganismi per l'accumulo di polifosfati e per la sintesi del glicogeno. Nella figura 2⁶ viene raffigurato in maniera più accurata il metabolismo dei PAO:

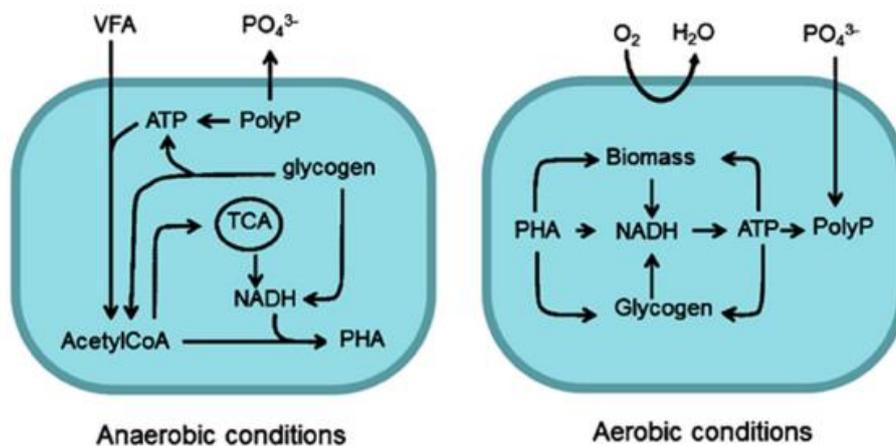


Figura 2 – Metabolismo dei PAO in condizioni aerobiche e anaerobiche

E' stato dimostrato come il processo EBPR sia in grado di rimuovere oltre l'80% del fosforo presente negli effluenti di scarico municipali, riducendone la concentrazione anche al di sotto di 1 mg_P/L. Se a questo aggiungiamo il fatto che, essendo un processo biologico, a differenza di altre tecniche come ad esempio la precipitazione, non sono necessarie aggiunte di chemicals esterni, sembrerebbe mostrare delle caratteristiche molto promettenti. L'EBPR non risulta però essere esente da problematiche. La principale consiste nell'accumulo e crescita, a fianco dei PAO, dei GAO, organismi accumulatori di glicogeno anziché polifosfati, che andrebbero inevitabilmente ad entrare in competizione con i PAO per quanto riguarda la digestione del substrato presente⁷. Inoltre, vista la complessità dei rifiuti trattati, è possibile che vi sia, al loro interno, la presenza di composti/sostanze tossiche che vadano ad inibire la crescita dei PAO, come ad esempio il Cr esavalente. A questo poi si aggiungono tutte le classiche problematiche connesse all'utilizzo di un processo biologico, ovvero la necessità di lavorare a specifici valori di pH, temperatura e concentrazione di nutrienti. In particolare, per quanto riguarda l'approvvigionamento di carbonio, è fondamentale che la sua

concentrazione nel digestato sia sempre particolarmente alta. Questo è un problema non da poco, vista la tipologia di rifiuti trattati: è sufficiente che i fanghi alimentati siano diluiti a causa di precipitazioni atmosferiche per avere un valore di carbonio inferiore a quello necessario per ottenere una rimozione di P ottimale. Il fatto quindi che le performance non siano costanti, assieme alla complessità intrinseca del processo, che necessita di personale efficiente e preparato per la sua gestione, rende l'EBPR una tecnologia non totalmente affidabile per il recupero di fosforo⁸. È consuetudine per grandi impianti di trattamento di acque reflue affiancare al EBPR un ulteriore processo per la rimozione di fosforo come ad esempio la precipitazione chimica, in maniera da assicurarsi, indipendentemente dall'efficienza del processo biologico, di rispettare i requisiti legislativi per lo scarico degli effluenti acquosi nell'ambiente⁹. Nonostante le problematiche esposte, come detto ad inizio del paragrafo, tale processo risulta essere una valida alternativa, non prevedendo l'uso di chemicals e permettendo di ottenere un recupero di P significativo a costi relativamente contenuti.

1.1.2 Trattamenti a base di alghe

Molto interessanti risultano essere i trattamenti che prevedono l'utilizzo di alghe. Il fosforo è un nutriente essenziale: in determinate circostanze viene accumulato, proprio come visto in precedenza per i PAO, come granuli di polifosfati (riserva energetica). I principali trattamenti prevedono l'utilizzo di biofilm di alghe o l'immobilizzazione di queste su substrati sintetici. Anche se sono ancora assenti test condotti in full-scale (a differenza dell'EBPR), è stato dimostrato come in bench scale sia possibile ottenere la rimozione del 90% del fosforo nel caso di alghe immobilizzate¹⁰ e del 97% nel caso di biofilm¹¹.

1.1.3 Precipitazione

La precipitazione di sali di fosforo è una delle tecniche più diffuse, se non la più diffusa, per il recupero di P. Solitamente vengono utilizzati come chemicals esterni sali di metalli di-tri valenti come Fe, Al o Ca¹². I precipitati in tal modo ottenuti vengono poi separati per sedimentazione, filtrazione o altri processi di chiarificazione. La precipitazione offre molti vantaggi, tra cui i più importanti sono sicuramente la semplicità intrinseca del processo assieme alla non dipendenza dalla T e dalla composizione dell'alimentazione. Il problema principale risulta essere che, per riuscire a rispettare le attuali normative connesse allo scarico nell'ambiente di effluenti acquosi, sono richiesti quantitativi di chemicals ben al di sopra del valore stechiometrico¹³. Il processo infatti risulta essere tanto più efficiente tanto maggiore è la quantità di chemicals utilizzati. Ciò porta conseguentemente alla produzione di solidi extra che in un secondo momento dovranno essere separati dai sali di fosforo, essendo dei contaminanti, e successivamente smaltiti.

1.1.4 Cristallizzazione

Altra tecnica utilizzata risulta essere la cristallizzazione. Come centri di nucleazione solitamente vengono utilizzati frammenti di fosforite o carbone animale. Generalmente il fosforo viene rimosso o come idrossiapatite (HAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) o come struvite (MAP, MgNH_3PO_4). Il processo consiste in 3 step: supersaturazione, nucleazione e crescita. Ambedue tali composti possono essere utilizzati direttamente come fertilizzanti: se la struvite risulta essere più interessante visto che la sua decomposizione porta al rilascio di 3 nutrienti essenziali (Mg, N e P), il processo che prevede la sintesi di HAP risulta essere più efficiente per rimuovere P dalle acque, soprattutto a basse concentrazioni di fosforo in ingresso¹⁴. Rispetto alla precipitazione si vanno ad utilizzare quantitativi notevolmente minori di chemicals esterni, ma le energie in gioco sono notevolmente superiori. In più il processo è molto più complesso e di difficile gestione.

1.1.5 Adsorbimento

La rimozione di inquinanti mediante adsorbimento è un processo in uso da oltre 4000 anni. I primi utilizzi risalgono all'antico Egitto nel trattamento delle acque potabili per la rimozione di metalli come zinco e rame¹⁵. Fino agli anni '50 l'applicazione industriale era limitata al trattamento delle acque e alla purificazione dei gas di sfiato industriali, ma in tempi più recenti si è estesa anche al mondo dei cosmetici, vernici, alimenti e dell'industria farmaceutica¹⁶. I meccanismi sfruttabili sono molteplici: precipitazione di sali all'interno della matrice, scambio ionico, ligand exchange, interazioni elettrostatiche.

Il potenziale per la rimozione di contaminanti è estremamente interessante, ed è già stato riportato in molti studi. Il vantaggio principale dell'adsorbimento è legato alla semplicità intrinseca, economicità e selettività del processo (rispetto ad altre tecniche è in grado di rimuovere il soluto di interesse anche a basse concentrazioni). In più la quantità di chemicals utilizzati è notevolmente inferiore. Per quanto riguarda lo specifico recupero di P, l'adsorbimento non è ancora largamente applicato all'interno degli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP). Sono necessari ulteriori studi per poter valutare a fondo l'efficienza di tale tecnica rispetto a quelle precedentemente descritte (e già in uso), per poter mettere a punto anche sistemi sinergici che vadano a sfruttare più processi in serie per massimizzare il recupero di P. La comunità scientifica nei recenti anni sta focalizzando la propria attenzione nella ricerca di materiali adsorbenti che siano economicamente convenienti, e che quindi possano giustificare i costi collegati alla modifica degli esistenti impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP). Oltre al costo e alla capacità adsorbente del media, parametri fondamentali sono la selettività, la durabilità/riutilizzo del media, i chemicals in gioco per il processo di desorbimento.

1.2 Materiali adsorbenti per il recupero di fosfati

Numerosi materiali sono stati testati per l'adsorbimento di P, tra cui troviamo sottoprodotti di attività agricole/industriali (come le ceneri volanti, la loppa di altoforno, il biochar), minerali argillosi, ossidi metallici, resine polimeriche a scambio ionico e materiali ibridi.

1.2.1 Introduzione all'adsorbimento

Il processo di adsorbimento consiste in quattro step:

1. Trasporto di materiale in fase bulk: l'adsorbato diffonde, nella fase liquida, dal bulk al film di liquido che circonda il media;
2. Diffusione nel film: l'adsorbato diffonde nel film e raggiunge l'ingresso dei pori;
3. Diffusione all'interno dei pori: l'adsorbato diffonde all'interno dei pori e e/o lungo la superficie dell'adsorbente;
4. Adsorbimento: l'adsorbato si lega ad un sito disponibile presente sul media adsorbente;

A seconda del tipo di interazioni che si manifestano tra adsorbato (o soluto) e adsorbente (o substrato), l'adsorbimento può essere definito di tipo fisico (fisisorbimento) se vengono coinvolti legami deboli di tipo intermolecolare (forze di Van der Waals, interazioni elettrostatiche), o di tipo chimico (chemisorbimento) se vengono coinvolti legami forti, di tipo ionico o covalente. L'eccessiva forza dei legami che si vanno a formare nel chemisorbimento rende molto più difficile il processo di desorbimento/rigenerazione, perciò vengono preferiti media che operano mediante fisisorbimento.

I materiali utilizzati come adsorbenti sono generalmente ottenuti agglomerando sotto forma di pellets o sferette, materiali particellari molto fini, in maniera da ottenere un prodotto caratterizzato da una elevata porosità e, quindi, un'elevata area interfacciale. La superficie interna ai pori risulta ordini di grandezza maggiore rispetto a quella esterna. Ad un'elevata area interfacciale è connesso il numero dei siti di adsorbimento accessibili da parte dell'adsorbato.

La proprietà chiave per quanto riguarda un media adsorbente è la capacità di adsorbimento, espressa come $\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{media}}$. Viene determinata sperimentalmente attraverso la conduzione di esperimenti in batch dove una determinata quantità di media viene posta a contatto in condizioni isoterme con soluzioni (acque sintetiche o wastewater) a differente concentrazione iniziale di soluto da adsorbire per poi misurarne la concentrazione una volta raggiunto l'equilibrio, mantenendo il sistema in agitazione.

Ciò che si va ad ottenere è definito "isoterma di adsorbimento":

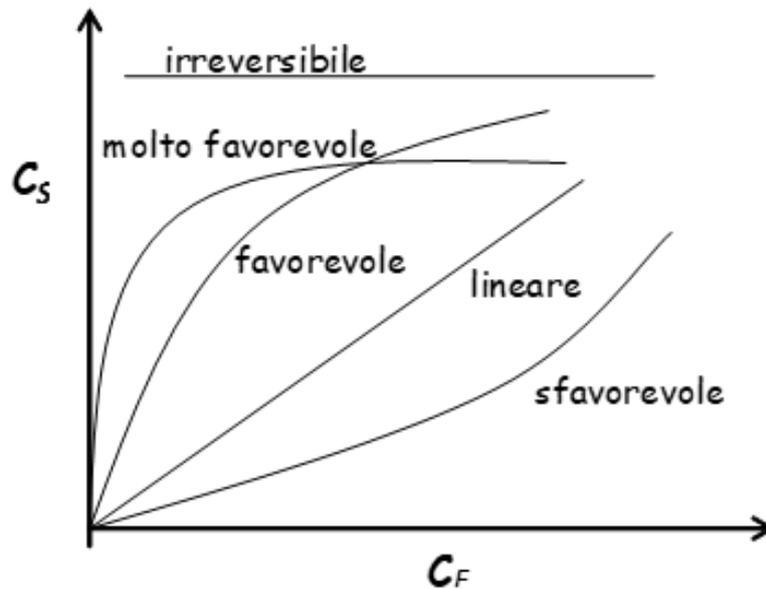


Figura 3 – Isotherme di adsorbimento

Dove per C_s si intende la concentrazione di soluto adsorbito sul media ($\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{m}_{\text{media}}$), mentre per C_f si intende la concentrazione di soluto nella fase acquosa, una volta raggiunto l'equilibrio. Precisamente C_s si calcola come:

$$C_s = \frac{(C_0 - C) \cdot V_L}{m}$$

Dove C_0 è la concentrazione di soluto inizialmente presente nella fase acquosa, m è la massa di media e V_L è il volume di fase acquosa. Come indicato in figura l'isoterma di adsorbimento può assumere diversi andamenti:

1. *Lineare*: la quantità di soluto adsorbito è proporzionale alla sua concentrazione nella fase fluida (coefficiente di ripartizione);
2. *Favorevole*: la quantità di soluto adsorbito è elevata anche quando esso è presente a basse concentrazioni nella fase fluida. È possibile raggiungere e mantenere basse concentrazioni nel fluido in uscita;
3. *Sfavorevole*: a basse concentrazioni sono adsorbite solo modeste quantità di soluto. La quantità di soluto adsorbito è elevata solo quando esso è presente ad alte concentrazioni nella fase fluida;
4. *Irreversibile*: caso limite dell'isoterma molto favorevole. La quantità adsorbita è indipendente dalla quantità presente in fase fluida anche a concentrazioni bassissime nel fluido;

La forma della curva di equilibrio risulta essere fondamentale. Le isoterme di adsorbimento possono essere interpolate attraverso almeno tre modelli.

Modello di Henry (lineare):

$$C_S = k \cdot C_F \quad \text{con} \quad k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)}$$

Vale solo per concentrazioni bassissime. Si basa sull'ipotesi che il grado occupazione dei siti attivi della superficie del solido responsabili dell'adsorbimento sia tanto modesta da poter assumere che quasi tutti i siti attivi superficiali per l'adsorbimento siano ancora liberi (nessuna limitazione da saturazione dei siti attivi).

Modello di Langmuir:

$$\frac{C_S}{C_{Sm}} = \frac{B_1 \cdot C_F}{1 + B_2 \cdot C_F}$$

con:

- B_i = costanti di adsorbimento;
- C_{Sm} = concentrazione di soluto in fase solida relativa ad un ricoprimento monostrato (*monolayer*) della superficie (tutti i siti attivi occupati).

A basse concentrazioni ($B_2 \cdot C_F$ è trascurabile rispetto a 1) il sistema si comporta in modo lineare, mentre ad altre concentrazioni (1 trascurabile rispetto a $B_2 \cdot C_F$) C_S tende asintoticamente a un valore costante, C_{Sm} . Si basa sull'ipotesi di adsorbimento monostrato (monolayer); interpreta bene le isoterme favorevoli. Non va, invece, bene per quelle sfavorevoli.

Modello di Freundlich:

$$C_S = b \cdot C_F^n$$

con b ed n costanti ed $n < 1$

Valida per isoterme molto favorevoli e particolarmente idonea a descrivere adsorbimento di soluti in fase liquida.

Gli esperimenti in batch sono veloci e semplici, e sono estremamente utili anche per constatare l'impatto sull'adsorbimento di variabili come il pH, la temperatura e, nel caso di adsorbimento di composti in fase gas, la pressione. Tuttavia, per caratterizzare a pieno le performance di un media

adsorbente, oltre agli esperimenti in batch è fondamentale condurre anche gli esperimenti in continuo. Questi vengono condotti andando ad impaccare una colonna col media oggetto di studio, per poi alimentare, tenendo monitorata la portata, la soluzione contenente il soluto di interesse. Misurando la concentrazione in uscita viene determinata la curva di breakthrough (BT):

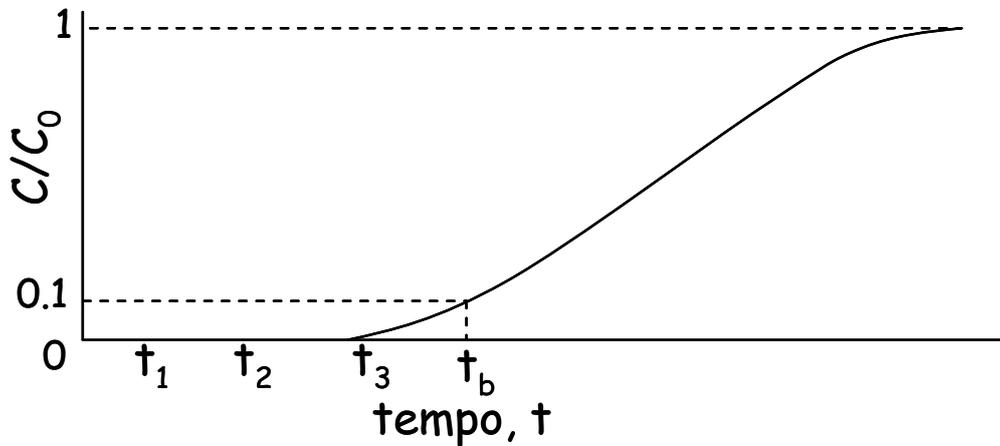
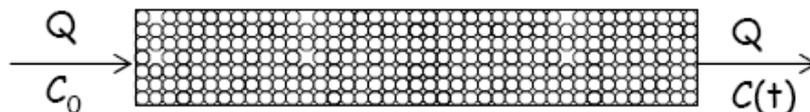
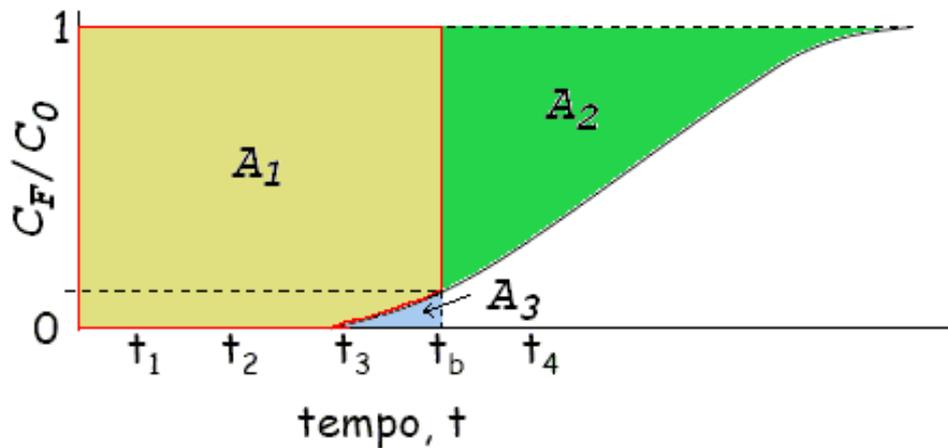


Figura 4 – Curva di breakthrough (BT)

La concentrazione di soluto contenuta nel fluido all'uscita del letto di media è nulla per un certo tempo, poi comincia a salire fino a quando (se il letto è completamente o quasi completamente saturo) diventa uguale a quella di ingresso. Il tempo t_b , punto di rottura (break-point), è definito come il punto a cui interrompere l'adsorbimento. E' dettato sia da criteri economici che limiti assoluti prefissati (nel caso di adsorbimento di fosforo la concentrazione degli effluenti è legata ai limiti imposti per lo scarico nell'ambiente).

Dalla curva di BT si ricavano anche informazioni utili per quanto riguarda la lunghezza del letto utilizzata:





- $A_0 = A_1 + A_3$ rappresenta graficamente una grandezza proporzionale alla quantità alimentata fino al tempo t_b ;
- A_3 rappresenta la frazione di A_0 che non è stata adsorbita;
- l'area sopra la curva di breakthrough ($A_1 = A_0 - A_3$) rappresenta la frazione percentuale di soluto che si è trasferita dal fluido al solido (rispetto alla quantità alimentata A_0);
- $A_1 + A_2$ rappresenta graficamente una grandezza proporzionale alla quantità massima adsorbibile sul solido (capacità) a saturazione completa alla concentrazione del fluido entrante;
- se al tempo t_b si smette di alimentare il fluido e si procede alla rigenerazione del solido, la capacità adsorbente del letto sarà utilizzata solo in parte;
- la frazione di siti attivi di adsorbimento del letto utilizzata corrisponderà all'area A_1 , mentre quella non utilizzata all'area A_2 ;

La frazione di massa di adsorbente (lunghezza di letto) utilizzata può essere espressa come:

$$\frac{W_{utilizzata}}{W_{tot}} = \frac{L_{utilizzata}}{L_{tot}} = \frac{A_1}{A_1 + A_2}$$

Si può osservare che tanto più inclinata è la curva di rottura tanto maggiore è il tempo al quale si raggiunge la concentrazione limite (la colonna dura di più), ma tanto maggiore è la quantità di adsorbente non utilizzata (non saturata alla concentrazione del fluido entrante).

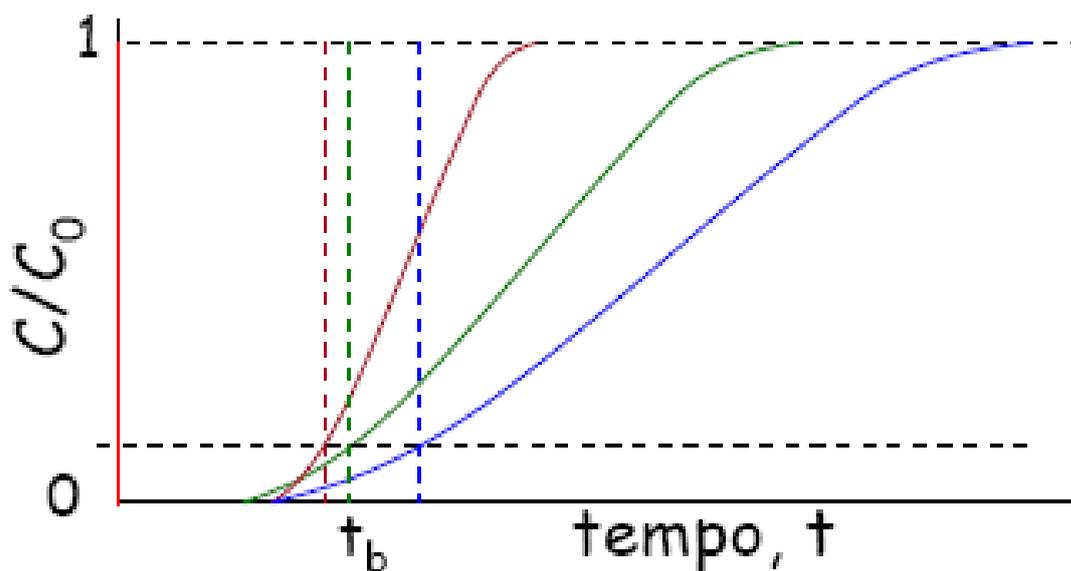


Figura 5 – Esempi di curve di rottura in diverse condizioni operative

L'inclinazione della curva di BT è direttamente connessa alla forma della isoterma di adsorbimento: tanto più questa sarà non favorevole, tanto più la forma della curva di equilibrio sarà inclinata.

1.2.2 Sottoprodotti di processi agricoli/industriali come adsorbenti

Come detto in precedenza, esistono numerosi sottoprodotti di processi agricoli e industriali che manifestano buone proprietà adsorbenti nei confronti dei fosfati. Per citarne alcuni, abbiamo sottoprodotti derivanti dalla combustione del carbone (ceneri volanti), dall'industria per la produzione energetica, tra cui citiamo il biochar^{17,18} prodotto derivante dalla pirolisi di biomassa (sia di origine vegetale che animale) e dall'industria di raffinazione dei metalli, tra cui per esempio i fanghi rossi¹⁹. Questi ultimi contengono alte concentrazioni di ossidi di ferro, alluminio e calcio, che si sono dimostrati efficaci nella rimozione del fosforo.

Il meccanismo di rimozione del fosforo da parte di tali materiali è particolarmente complesso: consiste in una sorta di combinazione di adsorbimento e precipitazione. Nel caso delle ceneri volanti è stato dimostrato come, per quanto riguarda il totale di fosforo recuperato, il 30-40% viene rimosso mediante adsorbimento mentre il restante come fosfato di calcio²⁰.

1.2.3 (Idr)ossidi metallici

Ossidi e idrossidi di metalli come La, Zr, Fe, Al, Mn, Ti, Nb e Ce hanno mostrato caratteristiche uniche per l'adsorbimento di fosfati, sia in termini di capacità di adsorbimento che di selettività. Il meccanismo dominante nell'adsorbimento degli ioni fosfato da parte degli (idr)ossidi metallici risulta essere il ligand exchange^{21,22}. Descritto brevemente, il ligand exchange consiste in una reazione

chimica nel quale un legante di un composto viene sostituito da un altro presente nell'ambiente di reazione. Nel caso specifico dell'adsorbimento di fosfati, l'ossidrile presente sulla superficie degli (idr)ossidi metallici viene sostituito dai gruppi fosfato. Tuttavia, possono essere coinvolti anche altri fenomeni, quali precipitazioni superficiali e adsorbimento multistrato.

La capacità di adsorbimento degli (idr)ossidi è legata alle proprietà superficiali degli adsorbenti, in particolare dalla carica superficiale. Gli (idr)ossidi metallici sono materiali anfoteri, e per questo presentano una carica dipendente dal pH. Al di sotto del punto di carica zero (pH_{PZC}) la superficie dell'(idr)ossido è carica positivamente, e quindi è in grado di adsorbire anioni. Il pH_{PZC} per gli (idr)ossidi metallici varia leggermente in base al grado di cristallinità del minerale e alla purezza. Ad esempio, varia generalmente tra 7 e 9 per gli ossidi di ferro e tra 8 e 10 per gli ossidi di alluminio. Al contrario il pH_{PZC} degli ossidi di manganese/ossidi di manganese idratati è generalmente nell'intervallo 2–3 e 4–6 rispettivamente, rendendoli non utilizzabili per adsorbire ioni fosfato in ambienti a pH vicino alla neutralità²³, come sono generalmente gli effluenti acquosi di scarto.

Al fine di migliorare la capacità di adsorbimento, sono stati studiati anche composti bi-tri metallici, per compensare le carenze dei singoli. Un esempio è l'introduzione di alluminio (alto pH_{PZC}) come materiale ospite per modificare la carica superficiale negativa della maggior parte dei materiali supportati con (idr)ossidi di La, per caricare positivamente la superficie dell'adsorbente²¹.

1.2.3.1 (Idr)ossidi di ferro HFO

L(idr)ossido di Fe (III) è probabilmente il più largamente studiato, vista la sua ampia diffusione nell'ambiente. Si presenta in diverse forme cristalline, quali magnetite, goethite, ematite e la scarsamente cristallina ferridrite. Possiede caratteristiche estremamente interessanti, quali bassa tossicità, basso costo, ampia disponibilità, stabilità in un vasto range di pH. Mostra inoltre una elevata selettività: Borggard²⁴ ha riportato come nel caso della goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) e ferridrite ($\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$), la presenza di acidi umici e fulvici (gli acidi organici mostrano affinità nei confronti di molti (idr)ossidi metallici) sull'adsorbimento di fosfati abbia un effetto trascurabile sulla capacità di adsorbimento, indipendentemente dall'ordine di aggiunta o dall'aumento della concentrazione.

1.2.3.2 Ossidi di alluminio

Dopo gli (idr)ossidi di Fe (III) i composti maggiormente utilizzati come adsorbenti per la rimozione di fosfati sono gli ossidi di alluminio, vista la loro economicità e la loro applicabilità in differenti ambienti red/ox. Sono già state dimostrate le proprietà adsorbenti di ossidi, idrossidi e ossoidrossidi di Al, con risultati interessanti²⁵. Tuttavia, a differenza degli ossidi di ferro, gli ossidi di alluminio, in condizioni acide ($\text{pH} < 5,5$) liberano cationi tossici nei confronti degli organismi acquatici: Al^{3+} ,

$\text{Al}(\text{OH})_2^+$. D'altra parte, lavorando ad alti valori di pH, gli ioni idrossido possono entrare in competizione con il fosfato per l'adsorbimento. Di conseguenza l'applicabilità degli ossidi di alluminio è più limitata rispetto a quella degli ossidi di Fe (III), o di altri metalli.

1.2.3.3 Ossidi di lantanio

Il lantanio è una terra rara che ha mostrato grande affinità nei confronti dei fosfati. L'adsorbente a base di La più noto è il Phoslock® (un prodotto commerciale che utilizza l'argilla bentonite come supporto per la fase attiva di La), che è già stato applicato per la rimozione di fosforo da 200 effluenti acquosi²¹. Tuttavia, i materiali La-modificati esistenti, incluso il Phoslock®, possiedono spesso una carica superficiale negativa nelle condizioni tipiche degli effluenti acquosi di scarto^{21,26,27}. Questo ovviamente, come già spiegato in precedenza, è un problema, poiché la presenza di cariche negative superficiali inibisce l'adsorbimento di fosfati, venendo indebolite le interazioni elettrostatiche tra superficie e gli ioni H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} . Riuscire ad ottenere una carica superficiale positiva è estremamente importante, poiché in tal modo si andrebbe a sfruttare, a fianco del ligand exchange, l'interazione elettrostatica tra anioni fosfato e superficie dell'adsorbente. Il La necessita quindi di essere accoppiato con altri materiali (come ad esempio Al^{2+}) al fine di aumentare il valore del pH_{PZC} , ottenendo così una carica superficiale positiva ai tipici valori di pH delle acque reflue.

1.2.3.4 Ossidi di Cerio

Il cerio è un metallo (terra rara) abbondante ed economico, il cui ossido risulta essere anche particolarmente resistente ad ambienti fortemente acidi/basici. Per aumentare la superficie specifica sono stati testati degli ossidi misti di Ce-Zr, andando a cambiare il rapporto dei due metalli al fine di ottenere la massima capacità di adsorbimento possibile, arrivando a 112,23 $\text{mg}_\text{P}/\text{g}^{28}$.

1.2.3.5 Ossidi di zirconio

Gli ossidi di zirconio si sono dimostrati interessanti materiali adsorbenti per fosfati. Sono particolarmente stabili (mostrano una ottima resistenza agli agenti ossidanti, acidi e basi), non tossici ed estremamente poco solubili in acqua. L'uso di (idr)ossidi a base di Zr (IV) come adsorbenti per il fosforo è stato riportato in letteratura. La maggior parte degli studi si è concentrata su materiali supportati (fibre, carbone attivo) con idrossidi di zirconio o ossidi binari di Zr e altri metalli, come Zr-Fe²⁹. Sono stati condotti anche studi sulle singole nanoparticelle di (idr)ossidi di Zr (IV)^{30,31}, che hanno mostrato buone capacità di adsorbimento anche in co-presenza di altri anioni³². Ulteriori analisi hanno dimostrato come tra pH 2-6 la capacità di adsorbimento rimanga pressoché costante mentre diminuisca drasticamente sopra 7.

1.2.3.6 Ossidi di titanio

Gli ossidi di titanio si presentano naturalmente in quattro forme cristalline differenti, rutilo, anatasio, brookite e akaogiite. L'ossido di titanio è un semiconduttore, caratterizzato da bassa tossicità e buona resistenza alla corrosione³³. Mostra un'ottima affinità con i fosfati, formando dei legami forti e irreversibili. Questo, se da una parte li rende degli ottimi materiali adsorbenti, dall'altra rende molto più complesso il desorbimento, e quindi il ripristino dell'adsorbente.

1.2.3.7 Ossidi di manganese

L'ossido di manganese è caratterizzato da una alta area superficiale, e di conseguenza da alta reattività. Tuttavia, viene sempre incorporato con altri metalli a causa del suo basso valore di pH_{PZC} (2-3): ai tipici valori di pH delle acque reflue (intorno a 7) l'area superficiale è carica negativamente, inibendo l'interazione con gli anioni fosfato.

1.2.4 Adsorbenti ibridi: resine a scambio anionico supportate con HFO

Le nanoparticelle di ossidi metallici presentano proprietà uniche per quanto riguarda l'adsorbimento di inquinanti, come sopra discusso. Tuttavia, la maggior parte mancano di resistenza meccanica e di stabilità chimica in ambiente acquoso. In più tendono ad aggregare, con la conseguente riduzione dell'area superficiale (e quindi del numero di siti attivi), e a generare alte perdite di carico se utilizzate tal quali in sistemi a letto fisso in colonne. Tali problematiche possono essere risolte mediante la dispersione/immobilizzazione di nanoparticelle di ossidi metallici su materiali di supporto con adeguate proprietà chimiche, fisiche e meccaniche. Tra questi troviamo: grafene, biochar, carbone attivo, silice mesoporosa funzionalizzata mediante ammino-gruppi, biopolimeri (come fibre di cellulosa) e resine polimeriche a scambio anionico. Il drogaggio di tali materiali mediante nanoparticelle di ossidi metallici combina le eccellenti proprietà adsorbenti degli ultimi (sia in termini di capacità che di selettività) con le ottime proprietà meccanico/idrauliche dei supporti.

Le nanoparticelle di (idr)ossidi di Fe (III), come descritto in precedenza, sono tra i materiali più interessanti per l'adsorbimento di fosfati (e inquinanti in generale). Anche nel caso di tali adsorbenti però è stato dimostrato come, tal quali, mancano della resistenza meccanica e all'attrito necessaria per un funzionamento prolungato in sistemi a letto fisso³⁴. Blaney et al. (2007)³⁴ sottolinearono anche come la funzionalità del materiale di supporto possa svolgere un ruolo importante nell'adsorbimento. Allo stesso modo Puttamraju e SenGupta³⁵ si sono concentrati sulle proprietà di adsorbenti ibridi (HAIX), drogando con ossidi di ferro idrati (HFO) resine polimeriche, mesoporose, a scambio anionico, per sfruttare l'effetto Donnan per innalzare la resa di adsorbimento. A tutti i vantaggi già discussi si aggiunge anche che, rispetto ai singoli granuli di (idr)ossido di Fe (III), l'adsorbente ibrido

risulta essere più facilmente rigenerabile. Questa tipologia di materiali adsorbenti si è diffusa molto velocemente come alternativa ai media tradizionali per l'adsorbimento: diversi prodotti sono stati commercializzati negli ultimi anni, tra cui citiamo la resina LayneRT™, oggetto di studio della seguente tesi, commercializzato dalla SolmeteX Co., Massachusetts, e la resina Lewait FO36, commercializzato dalla Lanxess. Nel caso della LayneRT™ il supporto polimerico è una resina a scambio anionico fortemente basica, funzionalizzata con gruppi ammonio quaternario, mentre per la FO36 abbiamo gruppi funzionali amminici. E' evidente che se nel primo caso il gruppo ammonio sarà sempre carico positivamente, indipendentemente dal pH, nel secondo l'ammina terziaria è in grado di contribuire all'adsorbimento solo quando protonata ($pH < pK_a$).

1.2.4.1 Sintesi delle nanoparticelle di HFO

Fe^{3+} , precursore degli HFO, non può essere direttamente scambiato su una resina a scambio anionico a causa della repulsione elettrostatica. Attualmente per la sintesi di tali materiali ibridi sono stati depositati due brevetti (SenGupta e Cumbal³⁶; Pan et al.³⁷). Il processo proposto da Sengupta e Cumbal, brevemente, prevede uno scambio anionico di ossidanti sulla resina (anioni come ClO^- , MnO_4^-) seguito da un risciacquo del materiale con una soluzione di Fe (II), per innescare una precipitazione in situ di particelle di ossido di ferro (III). Nel caso del processo proposto da Pan et al.³⁷, come precursore per gli HFO viene utilizzato l'anione $FeCl_4^-$. La tecnica consiste in un primo step di scambio anionico su resina seguito da un risciacquo con una soluzione di NaOH-NaCl e da un trattamento termico.

1.2.4.2 Effetto Donnan

L'equilibrio (o effetto) Gibbs-Donnan definisce le condizioni che si creano quando due fasi (polari) contenenti un elettrolita sono in equilibrio e una o entrambe le fasi contengono anche altre specie cariche che non possono attraversare la membrana. In conformità con l'effetto Donnan è possibile utilizzare cariche fisse non diffusibili per modulare la distribuzione degli ioni in entrambe le fasi poste a contatto, portando ad una separazione efficiente e conseguente recupero del prodotto.

La caratteristica unica dei processi che utilizzano l'effetto Donnan è che l'esistenza fisica di una membrana semipermeabile non è essenziale. È l'immobilità degli ioni (cationi o anioni) fissati che porta al fenomeno della semipermeabilità, alias alla creazione di una membrana "fittizia". Pertanto, una resina a scambio cationico con cariche negative fisse legate covalentemente (R^-) o una resina a scambio anionico con cariche positive fisse (R^+) presentano comportamenti semipermeabili verso i corrispondenti contro-ioni. Di conseguenza, per l'adsorbimento di fosfati, una resina polimerica a scambio anionico risulta essere un ottimo host material, in accordo con l'effetto Donnan, che permetta

un miglioramento della permeazione e conseguente pre-arricchimento degli anioni fosfato all'interno della matrice polimerica, precedente all'adsorbimento sulle nanoparticelle di HFO. La concentrazione di anioni presente nei pori risulta quindi essere superiore rispetto a quella nel bulk della fase acquosa. La conseguenza è che la capacità di adsorbimento delle nanoparticelle aumenta, consentendo un maggiore recupero del soluto di interesse.

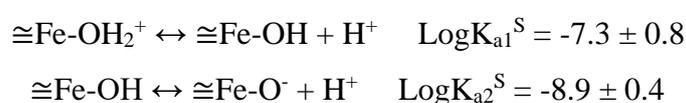
Riassumendo, la natura dei gruppi funzionali carichi positivamente, covalentemente legati alla matrice polimerica, fa sì che questi si comportino esattamente come una membrana semipermeabile: gli ioni con carica simile a quella dei gruppi funzionali saranno respinti dalla resina, non penetrando al suo interno, al contrario degli ioni con carica opposta che tenderanno a concentrarsi.

Tali materiali ibridi si sono dimostrati molto favorevoli per un'efficace rimozione del fosfato in tracce: Blaney et al. (2007)³⁴, hanno dimostrato come sia possibile rimuovere anioni fosfato da concentrazioni attorno 200 µg/L a meno di 50 µg/L.

1.2.4.3 Effetto del pH

Come già sottolineato, il pH ha un ruolo fondamentale nei processi di adsorbimento. Ad esso sono connessi: la forma ionica della specie disciolta e dei gruppi funzionali superficiali della resina, la carica superficiale delle nanoparticelle di ossidi metallici. Parlando del fosforo inorganico, ai valori di pH tipici delle acque reflue (6-8) il fosfato esiste principalmente come HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- (Figura 4).

Le proprietà acido-base delle nanoparticelle di ferro (III) sono descritte dalle equazioni seguenti³⁸:



Dove K_{a1}^S e K_{a2}^S sono le costanti di dissociazione acide. A pH inferiori a 7,3 il gruppo ossidrilico tende ad essere protonato, mentre a pH compreso tra 7,3 e 8,9 sono presenti nella loro forma neutra. A pH > 8,9 il gruppo ossidrilico si dissocia e la superficie si carica negativamente, respingendo gli anioni fosfato (figura 6³⁹).

Per i substrati, a seconda che si parli di resine fortemente o debolmente basiche, il pH può o meno essere influente. Nel caso specifico della HAIX LayneRT, essendo presenti dei gruppi ammonio quaternari, il pH non influenza la carica presente superficialmente. Al contrario per resine debolmente basiche, che presentano gruppi amminici superficiali, il pH determina la carica superficiale.

Dal momento che i meccanismi in gioco per l'adsorbimento, in questo tipo di materiali, sono molteplici, il pH ottimale si può ipotizzare, ma deve essere ricercato sperimentalmente. Ciò che è

stato dimostrato è che sia a valori di pH molto bassi, a causa della quasi esclusiva presenza della forma neutra H_3PO_4 , sia a valori di pH molto alti (HFO deprotonate/cariche negativamente), l'adsorbimento di fosfati risulta essere sfavorevole.

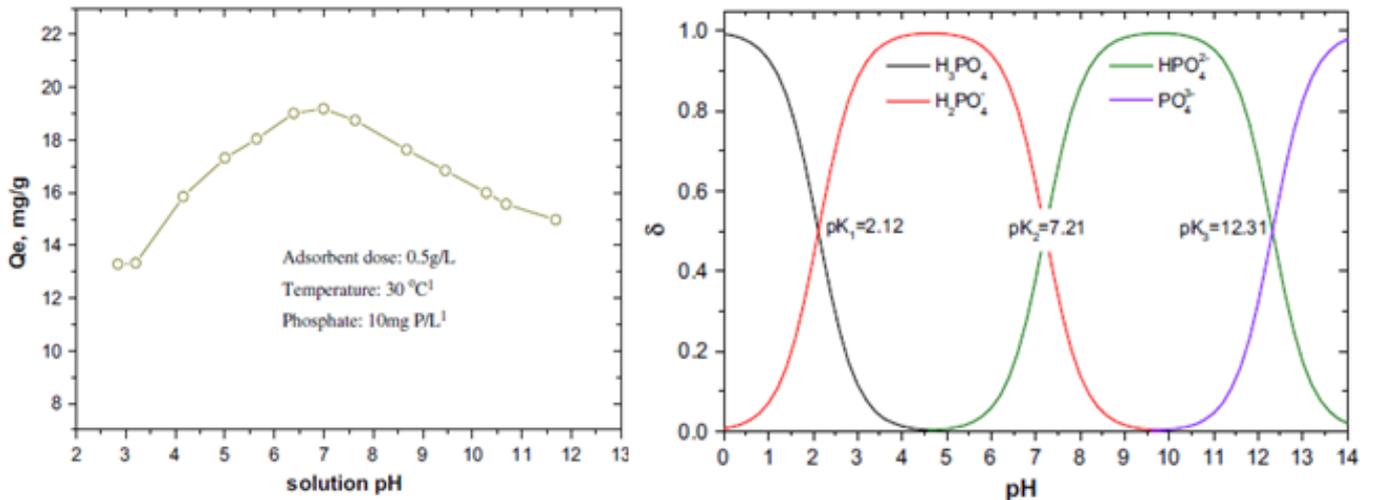


Figura 6 – Sinistra: effetto del pH sull'adsorbimento di fosfati; Destra: diagramma di distribuzione per i fosfati

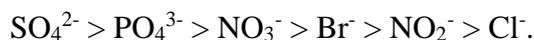
Concludendo, dal punto di vista applicativo la dipendenza dal pH è abbastanza significativa, visto che il pH delle acque reflue secondarie a seguito dei trattamenti biologici è di solito intorno a 7,00 e non è fattibile, dal punto di vista economico e operativo, operare una correzione di pH precedente alla rimozione del fosfato tramite HAIX.

1.2.4.4 Effetto della temperatura

Valutare l'effetto della temperatura nell'adsorbimento di fosfati è di importanza cruciale, visto che rappresenta una delle problematiche più importanti in trattamenti terziari tradizionali come quelli biologici precedentemente descritti, estremamente sensibili alla T. L'adsorbimento è un fenomeno esotermico, di conseguenza è favorito a basse T. L'influenza di questa sul processo però è molto meno influente rispetto ai trattamenti biologici. Blaney et al. (2007)³⁴ hanno registrato l'isoterma di adsorbimento, per la resina LayneRT, a tre diverse temperature: 7, 23 e 37 ° C, alle medesime condizioni sperimentali. I loro risultati hanno mostrato come l'adsorbimento di fosfati non sia influenzato dal cambiamento di temperatura normalmente riscontrato coi cambiamenti stagionali.

1.2.4.5 Meccanismo di adsorbimento, effetto della presenza di competitori

Per quanto riguarda solamente lo scambio ionico, l'affinità di un materiale nei confronti di un particolare anione dipende dalla sua valenza e dal peso. Nel caso di resine a scambio anionico fortemente basiche si ottiene generalmente la seguente sequenza di affinità:



Gli anioni fosfato hanno valenza e peso relativamente alti, ma si trovano, all'interno delle acque reflue, a concentrazioni molto basse rispetto a quelle di altri anioni, come solfato, cloruro, bicarbonato. La conseguenza è che i tradizionali processi di scambio ionico non sono efficaci nella rimozione degli anioni fosfato. La mancanza di selettività si traduce in un rapido esaurimento di tutti i siti di scambio disponibili, occupati dagli anioni competitori. Pertanto, non solo la rigenerazione diviene frequente, ma il flusso ottenuto dal desorbimento, concentrato in P, risulta avere un grado di purezza molto basso. Nelle resine ibride, come la HAIX LayneRT, la selettività verso i fosfati è esercitata dalle nanoparticelle di HFO, mentre la matrice polimerica, la cui funzione principale è quella di conferire al materiale buone proprietà meccanico/idrauliche, migliora la resa di adsorbimento grazie all'effetto Donnan^{34,35}. La selettività verso il fosfato, sia delle nanoparticelle di HFO che della resina ibrida HAIX LayneRT, è stata ampiamente studiata, soprattutto per quanto riguarda la competizione con l'anione solfato, presente sempre a concentrazioni molto più elevate nelle acque reflue. Blaney et al. (2007)³⁴ hanno dimostrato l'efficacia di quest'ultima nel rimuovere il fosforo anche in tracce (0,26 mg / L) in co-presenza di alte concentrazioni di anioni competitivi (i.e. concentrazione di solfato di 120 e 240 mg / L). Le conclusioni hanno dimostrato che il raddoppio del contenuto di solfati non ha avuto alcun effetto sulla capacità di adsorbimento del fosfato da parte della HAIX, a dimostrazione che fosfati e solfati vengono adsorbiti secondo meccanismi differenti. Pan et al. (2009)³⁹ hanno studiato la competizione solfati/fosfati per la resina ibrida ArsenX^{np} (resina precursore della LayneRT) e per i singoli componenti del materiale, le HFO-201 e il media di supporto D-201 (figura 7³⁹). I risultati mostrano come per il media drogato con le nanoparticelle di ossido ferrico, il passaggio da 0 a 100 mg_{SO₄²⁻}/L provoca una diminuzione dell'adsorbimento di P. Un aumento ulteriore però fino a 1500 mg_{SO₄²⁻}/L, non comporta alcun effetto negativo. Al contrario, per il solo media D-201, come visibile in figura 7³⁹, la % di rimozione del P diminuisce fino allo 0%, anche a concentrazioni di solfato molto basse. Questi risultati sono coerenti con quanto spiegato, e confermano che la selettività verso il fosfato è data esclusivamente dalle nanoparticelle di HFO.

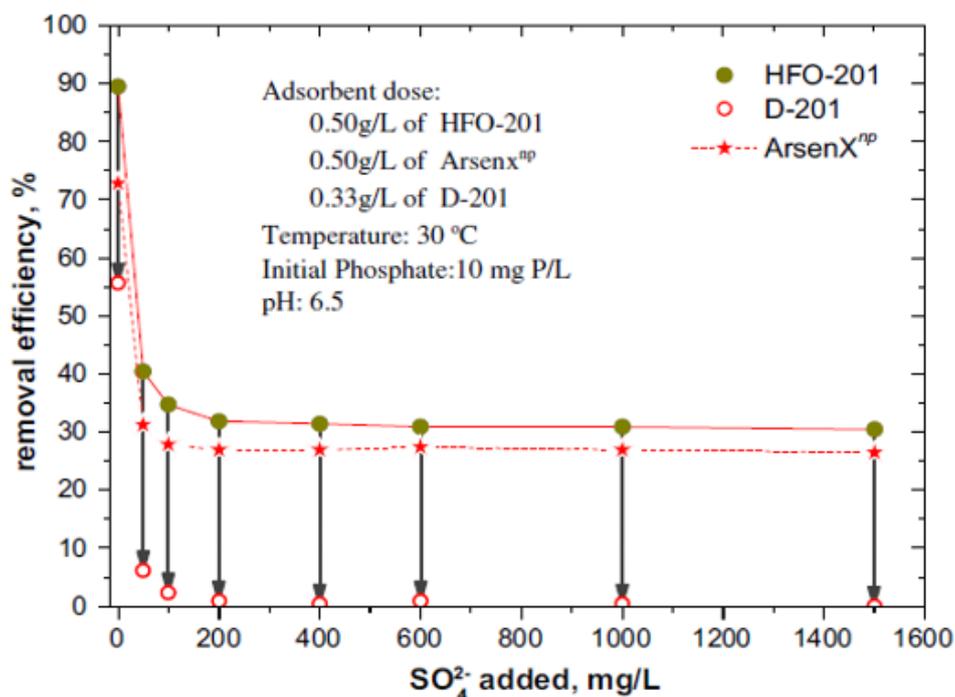


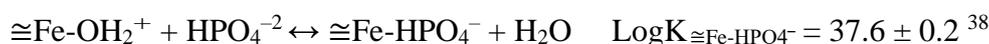
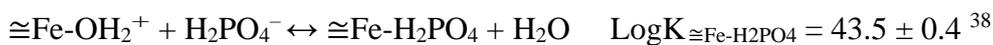
Figura 7 – Effetto della concentrazione di solfati sulla % di rimozione di fosfati per HFO-201, D-201, ArsenX^{np}

Allo stesso modo SenGupta e Pandit⁴⁰ hanno proposto risultati coerenti per la resina ibrida HAIX LayneRT, dopo aver condotto test di adsorbimento in continuo a diverse concentrazioni di solfato: 20, 160 e 246 mg/L. Le curve di breakthrough ottenute per le due concentrazioni più alte sono risultate pressoché sovrapposte, a dimostrazione che, ad alto contenuto di solfato, i siti di scambio ionico vengono saturati dagli anioni solfato e che l'adsorbimento sulle nanoparticelle di HFO risulta essere selettivo nei confronti dei fosfati.

Sulla base di ciò che è stato spiegato, ipotizziamo quindi che il contributo del media di supporto all'adsorbimento di fosfati sia trascurabile. Infatti, poiché lo scopo finale di questa tesi è quello di sviluppare un processo per recuperare il fosfato dalle acque reflue urbane, il processo IEX risulta non efficiente e non economico. Martin et al. (2017)⁴¹ hanno condotto alcuni esperimenti sulla resina HAIX LayneRT per andare a studiare, separatamente, i contributi all'adsorbimento di P da parte della resina IEX e delle nanoparticelle. I loro risultati hanno mostrato che il componente ferrico all'interno del materiale è responsabile della rimozione del 90% del fosforo totale attribuito al mezzo nel suo insieme. Quindi, il fosfato viene adsorbito di fatto solo sulle nanoparticelle ferriche.

Contrariamente alle resine a scambio anionico, le nanoparticelle di HFO sono in grado di fornire un'eccezionale selettività verso i fosfati. La complessazione superficiale avviene attraverso ligand exchange tra i gruppi idrossilici superficiali e gli anioni fosfato. L'atomo di Fe agisce quindi da acido

di Lewis. Secondo le costanti di acidità intrinseca degli anioni di P(V), considerando i valori di pH attesi delle acque reflue urbane tipiche (intervallo di pH compreso tra 6 e 9), la specie P (V) dominante (> 90% frazione molare) è H_2PO_4^- per pH minore di 6,2 e HPO_4^{2-} per pH maggiore di 8,2.



Studi recenti hanno anche riportato l'elevata affinità degli anioni di P(V) per la formazione di complessi binucleari (figura 8³⁴) che coinvolgono due gruppi adiacenti $\cong\text{Fe-OH}$, che possono essere descritti dalle seguenti equazioni³⁸:

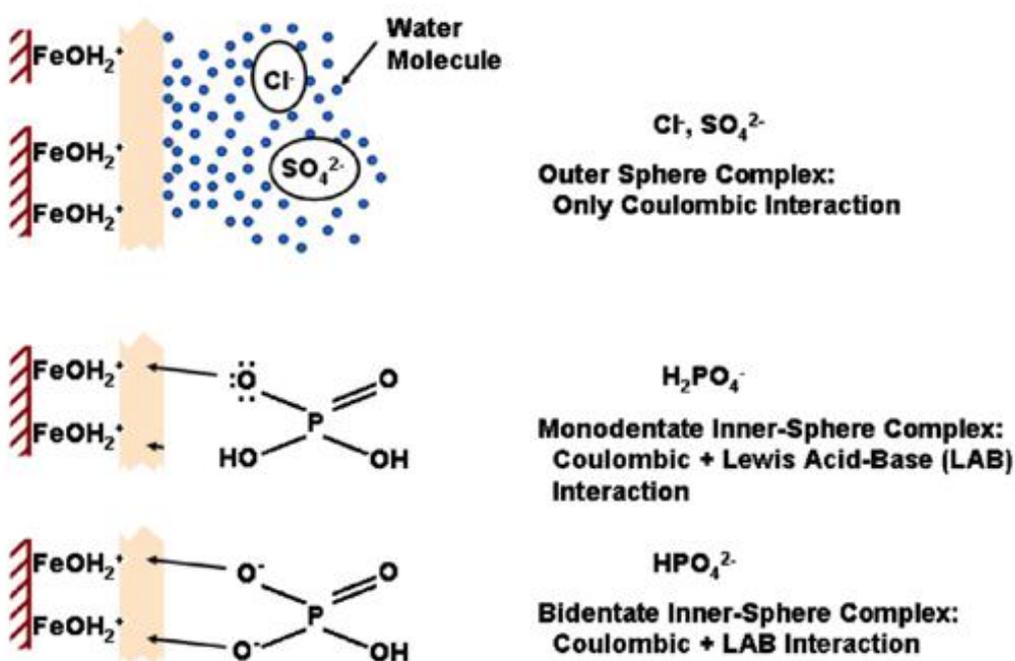
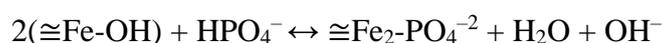
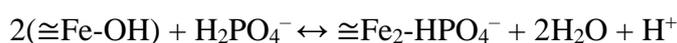


Figura 8 - Formazione di complessi di sfera interna, mono e bidentati, tra anioni fosfato e HFO; gli anioni solfato e cloruro, come visibile, formano solo complessi di sfera esterna

Oltre agli anioni inorganici, pure i composti organici necessitano di essere presi considerazione. L'adsorbimento della materia organica (natural organic matter, NOM) è stato riportato in diversi studi sia per gli ossidi ferrici^{42,43,44} che per le resine a scambio anionico^{45,46}. Shuang et al., (2013)⁴⁷ hanno riportato l'adsorbimento di acido umico da parte di resine ibride, ottenendo risultati molto interessanti, dimostrando come l'adsorbimento di materia organica (nello specifico acido umico), per materiali

ibridi, sia pressoché totalmente a carico del parent media. Brevemente, hanno sintetizzato in laboratorio diversi materiali ibridi partendo sempre dalla stessa resina polimerica (a scambio anionico, con gruppi ammonio quaternari) e da HFO, inglobando questi ultimi all'interno della resina durante il processo di polimerizzazione per innalzarne idrofilicità e porosità. Andando poi a testare tali materiali per l'adsorbimento di acido umico, si è notato un aumento della capacità di adsorbimento in funzione della dose di (idr)ossido ferrico, per poi diminuire nuovamente quando il quantitativo di questi ultimi risultava essere molto alto. Tutto ciò dimostra come di fatto la materia organica venga adsorbita solamente sui siti di scambio ionico della resina, e come gli HFO, inglobati durante il processo di polimerizzazione, influiscano solo indirettamente sull'aumento della capacità, andando ad aumentare la porosità e quindi l'area superficiale. Infatti, quando il quantitativo di HFO risulta essere tale da andare a riempire i pori del parent media, l'adsorbimento di materia organica torna a diminuire.

E' importante che, per un materiale ibrido, venga determinato sia il ruolo degli HFO, sia il ruolo del materiale di supporto nell'adsorbimento di NOM, poiché la componente nanoparticellare e il media di supporto possono essere rigenerati separatamente⁴⁸. La contaminazione del flusso desorbente, concentrato in P, con materia organica, rende più complesso il recupero del fosfato come prodotto fertilizzante. D'altra parte, l'accumulo di composti organici a lungo termine sulla resina ibrida provoca una riduzione sia dei siti disponibili, sia dell'effetto Donnan.

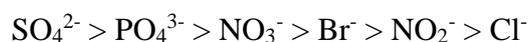
1.2.4.6 Rigenerazione

L'obiettivo dello step di desorbimento è quello di rigenerare l'adsorbente e recuperare una soluzione concentrata in P, il più possibile priva di contaminanti. Molti autori (Pan et al., 2009³⁹; Blaney et al., 2007³⁴; SenGupta & Pandit, 2011⁴⁰; Nur et al., 2014⁴⁹) hanno riportato risultati interessanti utilizzando come desorbente NaOH o una miscela di NaOH + NaCl.

Come abbiamo precedentemente discusso, la resina HAIX LayneRT ha due distinti di siti di adsorbimento, ai quali sono legati due meccanismi differenti. Il lavoro di Lin e SenGupta (2009)⁴⁸ ha dimostrato che i due siti possono essere desorbiti selettivamente. L'idrossido di sodio rigenera le nanoparticelle di ossido ferrico, mentre il cloruro di sodio rigenera i siti di scambio anionico sulla resina polimerica. Aumentare il pH al di sopra di 11 provoca una maggiore competizione tra i fosfati e OH⁻. Inoltre, a pH fortemente basici gli HFO sono carichi negativamente (Fe-O⁻ diviene il gruppo funzionale superficiale predominante). SenGupta & Pandit (2011)⁴⁰ e Blaney et al. (2007)³⁴ hanno esaminato l'adsorbimento e il desorbimento di fosfati utilizzando rispettivamente come miscela desorbente NaOH 2% + NaCl 2% e NaOH 2% + NaCl 2,5%. I risultati hanno mostrato che quasi la totalità dei fosfati (>95%) vengono desorbiti nei primi 12 BV. Nur et al. (2014)⁴⁹ utilizzando come

eluente NaOH 0,5M hanno desorbito il 70% del fosforo rimosso in 14 BV; Pan et al. (2009)³⁹ con NaOH 5% + NaCl 5% hanno desorbito oltre il 98% in 10 BV.

Come già spiegato in precedenza, la sequenza di affinità per le resine a scambio anionico è la seguente:



Viste le alte concentrazioni di solfato, rispetto ai fosfati, nelle acque reflue, si può supporre che i gruppi ammonio quaternario vengono completamente saturati da anioni solfato e/o materia organica (NOM). Il desorbimento dei gruppi funzionali della resina risulta quindi di fatto essere inutile per lo step di recupero di fosfati, visto che quasi la totalità di questi viene adsorbita sulle HFO. Desorbendo i gruppi ammonio di fatto si va ad abbassare il grado di purezza della miscela ottenuta. Tuttavia, non desorbendoli si va ad aumentare l'impedimento sterico e a ridurre l'effetto Donnan, abbassando (in maniera indiretta) la resa di adsorbimento. La scelta della miscela di desorbimento (e il numero di cicli di rigenerazione) dovrà essere determinata sperimentalmente, affiancata da calcoli economici.

2. Scopo della tesi

Viste le grandi quantità di acque reflue prodotte ogni anno, è fondamentale, in un'ottica di sostenibilità ambientale, mettere a punto un trattamento che consenta l'ottenimento di effluenti acquosi scaricabili nell'ambiente. Considerando l'attuale fabbisogno di fosforo per la produzione di fertilizzanti, come discusso nell'introduzione, è quanto mai necessario mettere a punto dei processi efficienti per recuperarne il più possibile dagli effluenti di scarto, in modo da ridurre la dipendenza dall'estrazione mineraria (a causa della riduzione dell'offerta di P estratto da fosforite, il prezzo è destinato a salire). Il presente lavoro di tesi si colloca all'interno di una collaborazione presente tra il dipartimento di ingegneria chimica di Bologna e la School of Water, Energy, Environment and Agrifood dell'università di Cranfield, dove da anni stanno studiando il processo di adsorbimento di N e P su un impianto pilota.

Il seguente lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di studiare la capacità di adsorbimento (in batch e in continuo) dell'adsorbente LayneRT in tre forme: vergine, rigenerata mediante NaOH 2%, rigenerata mediante NaOH 2% + NaCl 5%. I test verranno condotti sia in soluzioni sintetiche di fosfato (acqua demineralizzata a cui viene aggiunto un determinato quantitativo di sali di fosfato), sia in soluzioni reali (wastewaters, fornite dalla multiutility italiana HERA). Nello specifico, la resina usata da rigenerare è stata fornita dall'università di Cranfield, dove è stata impiegata per 2 anni, corrispondenti a 66 cicli di adsorbimento/desorbimento nell'impianto dimostrativo presente nei laboratori dell'istituto.

I risultati positivi (in termini di capacità adsorbente) ottenuti al termine del suddetto numero di cicli hanno incoraggiato un'indagine più approfondita. Non essendo stati monitorati/studiati i cicli iniziali di lavoro dell'impianto, è fondamentale confrontare le proprietà della resina dopo 2 anni con quella vergine, per avere un'idea dell'evoluzione delle prestazioni del processo e per valutare la durata dell'adsorbente, direttamente connessa al costo della periodica sostituzione della resina una volta arrivata al fine della propria vita efficace.

Siccome nell'impianto dimostrativo per tutti e 66 i cicli è stata utilizzata come soluzione rigenerante NaOH 2%, come spiegato in precedenza a lungo nell'introduzione, di fatto si è andati sempre a rigenerare solamente i siti attivi corrispondenti alle nanoparticelle di HFO, trascurando i siti di scambio ionico (gruppi ammonio quaternari), che sappiamo interagire profondamente con molti composti diversi, in particolare con la materia organica (Shuang et al., 2013)⁴⁷. Lo svantaggio associato all'utilizzo di NaOH come rigenerante è quindi che, col susseguirsi dei cicli di adsorbimento/desorbimento, si accumulano sulla superficie della resina anioni inorganici e composti organici, causando ostruzione sterica, neutralizzazione dell'effetto della membrana di Donnan e un

possibile degrado della resina. Lo studio della resina usata rigenerata sia con NaOH 2% che con NaOH 2% + NaCl 5% servirà a valutare l'effetto di tale accumulo nel corso dei due anni di utilizzo nell'impianto pilota. Le prove serviranno a verificare se sia possibile, una volta arrivati ad un calo inaccettabile delle performance della resina, ripristinare le performance della resina vergine mediante un trattamento di rigenerazione più spinto (NaOH+NaCl) evitando la sostituzione della resina esausta con resina nuova (allungando la vita media della carica di resine e, quindi, il relativo costo).

Per darne una breve descrizione, l'impianto pilota dell'università di Cranfield è composto da un filtro a tamburo (micro-schermo 60 µm) per la rimozione dei solidi sospesi, una pompa a membrana, due colonne a scambio ionico per la rimozione di ammonio e di fosfati e due serbatoi di stoccaggio per le soluzioni rigeneranti. Le due colonne sono state caricate rispettivamente e con una zeolite sintetica (BYK Additives LTD, UK) per il recupero dell'azoto ammoniacale e con LayneRT (Layne, USA) per il recupero del fosforo. L'impianto è stato alimentato per 2 anni (fino al presente) con l'effluente dall'impianto municipale di trattamento delle acque reflue municipali di Cranfield, UK, con un flusso di 10 m³/giorno. In particolare, il liquido viene prelevato dopo il trattamento biologico aerobico secondario.

Parametri	Concentrazione (mg/L)
Solidi sospesi	112± 54
PO ₄ -P	6,04 ± 0,25
NH ₄ -N	13,85 ± 2,35 (dalle 17:00 to 04:00) 7,68 ± 1,61
COD	37 ± 14

Tabella 1 - Caratterizzazione delle acque reflue secondarie alimentate all'impianto dimostrativo

Riassumendo, il presente progetto di ricerca si propone di:

1. Caratterizzare l'adsorbente utilizzato (LayneRT) registrando le isoterme di adsorbimento per tutte e tre le forme (vergine, rig. NaOH, rig. NaOH+NaCl), sia per soluzioni sintetiche di sali di fosfato, sia in presenza di matrici reali. Questi dati servono per determinare le performance della resina in termini di selettività verso i fosfati rispetto agli altri anioni presenti nelle matrici reali (in ordine di concentrazione molare: cloruri, solfati, nitrati);
2. Registrare/confrontare le curve di breakthrough per tutte e tre le forme (vergine, rig. NaOH, rig. NaOH+NaCl) per l'adsorbimento di fosfati;
3. Studiare il processo di desorbimento/ripristino dell'adsorbente;

3. Materiali e metodi

3.1 Metodiche analitiche

Le concentrazioni di fosfato e il COD sono stati determinati attraverso l'utilizzo dei test colorimetrici "HACH Cell Test", assieme allo spettrofotometro HACH modello DR2800.

3.2 Chemicals

Tutti i chemicals utilizzati, idrogenofosfato di potassio, diidrogenofosfato di sodio, cloruro di sodio, acido cloridrico, idrossido di sodio sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich (Dorset, United Kingdom).

3.3 Bologna Wastewater Effluent

Durante gli esperimenti in batch e in continuo è stata utilizzata una matrice reale, una acqua reflua municipale dopo il trattamento secondario biologico aerobico, per la precisione fornita dalla multiutility HERA. La WW consiste nell'effluente proveniente dall'impianto di depurazione delle acque (WWTP) di Bologna "IDAR", caratterizzato dai seguenti parametri:

"IDAR" WWTP wastewater effluent				
<u>Composto</u>	<u>Simbol o</u>	<u>Unità di misura</u>	<u>Concentrazione</u>	<u>Errore relativo</u>
Azoto totale	TN	mg _N /L	8.8	13%
Azoto ammoniacale	NH ₄ -N	mg _N /L	3,95	10%
Sodio	Na ⁺	mg/L	136	10%
Ammonio	NH ₄ ⁺	mg _N /L	0,39	10%
Potassio	K ⁺	mg/L	19	10%
Magnesio	Mg ²⁺	mg/L	25	10%
Calcio	Ca ²⁺	mg/L	136	10%
Fosfato	PO ₄ -P	mg _P /L	1	10%
Fluoro	F ⁻	mg/L	0.11	10%
Cloro	Cl ⁻	mg/L	151	10%
Nitrito	NO ₂ ²⁻	mg _N /L	0,57	10%
Nitrato	NO ₃ ⁻	mg _N /L	0,89	10%
Solfato	SO ₄ ²⁻	mg/L	104	10%

Domanda biologica di ossigeno	BOD ₅	mgO ₂ /L	15	16%
Domanda chimica di ossigeno	COD	mgO ₂ /L	41	13%
Solidi sospesi totali	TSS	mg/L	8,3	5%
Carbonio organico totale	TOC	mg/L	7,9	13%
pH		at 20 °C	7	3%

Tabella 2 - Caratterizzazione delle acque reflue provenienti dall'impianto di depurazione delle acque (WWTP) di Bologna "IDAR"

Siccome l'effluente fornitoci presenta una concentrazione di fosfato particolarmente bassa, essendoci fornito già al termine del trattamento di rimozione di P, per condurre gli esperimenti è stato aggiunto, mediante sali di fosfato, il quantitativo necessario di fosforo per ottenere le concentrazioni volute.

3.4 HAIX LayneRT

Il materiale adsorbente utilizzato nel presente lavoro di tesi è una resina a scambio ionico ibrida HAIX commercializzata sotto il nome LayneRT (SolmeteX Co., Massachusetts), utilizzato principalmente per la rimozione dell'arsenico. Questo tipo di media è stato sviluppato da Blaney et al., (2007). La resina HAIX consiste in una resina a scambio ionico macroporosa a base forte (la cui matrice consiste in un copolimero reticolato di stirene, divinilbenzene ed etilstirene, funzionalizzato con gruppi ammonio quaternario -N(CH₃)₄Cl) sulla quale sono state disperse nanoparticelle di HFO (ossidi di ferro (III) idrati): viene ricoperta circa il 26% della superficie (interna ed esterna) del materiale.

L'attivazione dell'adsorbente (in batch) viene effettuata con la seguente procedura:

1. lavaggio con acqua deionizzata in batch per 30 minuti, 250 rpm, ad una concentrazione di media di 100g/L (da ripetere 3 volte);
2. attivazione con una soluzione NaOH 2% per 2h, 250 rpm, ad una concentrazione di media di 10g/L, al fine di convertire la resina dalla forma cloruro (con la quale LayneRT viene commercializzata) alla forma idrossilica;
3. un doppio risciacquo in acqua DI come nel punto 1;

Per quanto riguarda la resina usata, prima di costruire le curve di equilibrio è necessario uno step di rigenerazione, siccome il materiale fornito da Cranfield è stato prelevato direttamente dall'impianto al termine del ciclo di adsorbimento, senza aver performato il desorbimento. Nello specifico il

processo di rigenerazione consiste nei medesimi tre step descritti sopra, con la differenza che come miscela rigenerante in un caso è stata utilizzata sempre NaOH 2%, nell'altro la miscela di NaOH 2% + NaCl 5%. I desorbiti in tal modo ottenuti sono stati analizzati per avere una misura del P e del COD desorbito.

<u>Proprietà</u>	<u>HAIX</u>
Struttura	Resina polistirene-divinilbenzene macroporosa
Aspetto	Perle sferiche marroni
Gruppi funzionali	Ammonio quaternario
Contenuto di Fe	75-90 mg as Fe/g_resina
Densità di Bulk	790-840 g/L
Dimensione delle Np	300-1200 µm
Capacità di scambio ionico	1 meq/mL

Tabella 3 – Proprietà/caratteristiche della resina ibrida HAIX LayneRT

3.5 Isoterme di adsorbimento

Le isoterme di adsorbimento di PO₄-P sono state studiate miscelando la stessa quantità di resina secca (0,1 g) con 100 ml di una soluzione sintetica di fosfati o di acque reali. Il rapporto finale tra resina secca e volume di liquido era sempre di 1 g/L. Per ogni punto registrato la concentrazione di PO₄-P è stata ottenuta miscelando la corretta quantità di sali di fosfato o ad acqua D.I., o alle acque reflue. Per le soluzioni sintetiche, il pH è stato aggiustato in tal modo che rispecchiasse il più possibile quello dell'effluente "IDAR" (e in generale quello delle acque reflue municipali, intorno alla neutralità). Gli esperimenti sono stati condotti all'interno di fiale di vetro da 120 mL collocate in uno shaker rotativo (150 rpm, 22°C) per 6h, tempo più che sufficiente per raggiungere la condizione di equilibrio, come determinato mediante un preliminare test cinetico, eseguito nelle medesime condizioni operative dell'isoterma di adsorbimento (T, pH, agitazione, rapporto massa di resina secca/volume di soluzione).

La concentrazione di equilibrio nella fase solida, C_{S,eq} è stata determinata come:

$$C_{S,eq} = (C_{L,0} - C_{L,eq}) \cdot V_{L,final} / m_s$$

dove: m_s indica la massa di resina secca, C_{L,0} e C_{L,eq} la concentrazione iniziale e finale (all'equilibrio) di PO₄-P nella fase liquida e V_L il volume del liquido. Gli intervalli di confidenza al 95% associati a

$C_{S,eq}$ sono stati calcolati mediante regole standard di propagazione degli errori. Le isoterme sperimentali sono state interpolate per mezzo dei modelli Langmuir (Eq. (1)) e Freundlich (Eq. (2)):

$$\text{Langmuir} \quad C_{S,eq,i} = \frac{C_{S,i}^{\infty} \cdot C_{L,eq,i}}{\frac{1}{K_{eq,i}} + C_{L,eq,i}} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich} \quad C_{S,eq,i} = K_{F,i} \cdot C_{L,eq,i}^{1/n_i} \quad (2)$$

dove: $C_{S,eq,i}$ (g/g_{dry resin}) e $C_{L,eq,i}$ (g/L) indicano rispettivamente la quantità di composto-i adsorbito per unità di massa di adsorbente e la concentrazione di composto-i nella fase liquida, all'equilibrio; $C_{S,i}^{\infty}$ (g/g_{dry resin}) indica la quantità massima adsorbita per massa di resina secca (corrispondente ad un adsorbimento monostrato); $K_{eq,i}$ (L/g_i) è la costante di equilibrio correlata all'affinità tra i siti di adsorbimento e il composto-i; $K_{F,i}$ (resina L/g_{dry resin}) indica la capacità di adsorbimento nel modello Freundlich; $1/n_i$ indica l'intensità di adsorbimento nel modello di Freundlich.

I parametri sono stati stimati attraverso regressione non lineare dei minimi quadrati tra le concentrazioni calcolate col modello e le concentrazioni sperimentali: per ognuna delle forme della resina testata è stato scelto il modello che risultava più corrispondente sulla base del coefficiente di correlazione R^2 ottenuto.

3.6 Allestimento prove di adsorbimento in semi-continuo

3.6.1 Impaccamento colonne e caratterizzazione fluidodinamica

Prima di procedere alle prove di breakthrough, è stato necessario impaccare le colonne con la resina ibrida per poi procedere con una caratterizzazione fluidodinamica. In fondo ad ogni colonna è stato posto un filtro e al di sopra uno strato composto da BIOMAX e sabbia di quarzo (in quest'ordine), per evitare che la resina fuoriesca dal sistema durante la conduzione dei test in continuo. La procedura di impaccamento, brevemente, consiste in: lavare la resina 3 volte con D.I. water a 250 rpm per 30 minuti (1 L di acqua DI per ogni 100 g di resina); drenare la resina mediante l'utilizzo del sistema a vuoto Whatman (la procedura prevede di attendere 10 minuti non appena il sistema inizia a gocciolare lentamente); ripetere tale procedura per ogni 150 mL di resina precedentemente lavata; caricare la resina così ottenuta all'interno della colonna. Per differenza si misura il quantitativo esatto di resina bagnata introdotta in colonna. Per conoscere il quantitativo esatto di resina secca introdotta in colonna, per ogni 150 mL, al termine del drenaggio, sono stati prelevati circa 3-4 g di resina bagnata e posti all'interno di un crogiolo in ceramica in un forno a 100°C per 24h. Per differenza si ottiene il

quantitativo di acqua evaporata e quindi si può calcolare il rapporto resina bagnata/resina secca. L'altezza complessiva del letto è di 0,94 m.

Il condizionamento della resina in forma -OH è stato effettuato in continuo a seguito dell'impaccamento, utilizzando circa 12 BV di NaOH 2% (0,5 M), lavorando con un EBCT (empty bed contact time, consiste nel rapporto tra la portata e il volume del letto della resina) di 10 minuti. Il procedimento prevede di alimentare tale soluzione in colonna sino ad ottenere un valore di conducibilità in uscita costante e uguale a quello della alimentazione, che per NaOH al 2% è di circa 85 mS. Al termine flussare DI Water (12 BV con un EBCT di 5 minuti) per eliminare completamente tutto il NaOH ancora presente in colonna. La rigenerazione della resina usata segue la stessa metodica descritta per il condizionamento della resina, con l'unica differenza che in un caso si utilizza NaOH 2% mentre nell'altro NaOH 2% + NaCl 5%. Anche in questo caso è stato analizzato il desorbimento per determinarne la concentrazione in P e COD. La scelta di lavorare ad un EBCT di 10 minuti per il condizionamento/rigenerazione della resina vergine/usata è legata alle condizioni operative dell'impianto di Cranfield nella fase di ripristino della resina.

La caratterizzazione fluidodinamica è stata effettuata con lo scopo di stimare l'effettiva porosità e quindi valutare la velocità interstiziale e il tempo di permanenza idraulico (HRT). La porosità effettiva è stata valutata dalla curva di distribuzione del tempo di permanenza idraulico, come nella procedura proposta da Levenspiel⁵⁰. Il test è stato eseguito mediante l'utilizzo di una pompa peristaltica Masterflex L/S 0,1 HP 1-100 rpm, monitorando la conducibilità della soluzione in uscita tramite un conduttimetro EUTECH Instruments 2700 series. Siccome la matrice polimerica della resina HAIX LayneRT presenta gruppi funzionali ammonio quaternario, per essere sicuri che l'elettrolita utilizzato per i test fluidodinamici non interferisse con lo scambiatore anionico, questi sono stati eseguiti con lo stesso composto utilizzato per condizionare la resina, ovvero NaOH. La soluzione tracciante utilizzata consiste in 0,05 M NaOH. In base alla velocità superficiale che si vuole indagare, si sceglierà una determinata portata. Al termine di ogni test fluidodinamico all'interno della colonna è stata nuovamente pompata D.I. water per eliminare tutto il NaOH ancora presente. Per ottimizzare i tempi, anche durante questo passaggio è stata monitorata la conducibilità, utilizzando di fatto D.I. water come soluzione tracciante.

3.6.2 Allestimento prove di adsorbimento/desorbimento

Le prove sono state condotte a 24-25°C mediante una camicia collegata ad un bagno termostato. Sulla base dei dati riportati da HERA e dalla bibliografia, generalmente le acque reflue municipali possiedono una concentrazione in fosfati che si aggira attorno agli 6-8 mg_P/L. Abbiamo di conseguenza aggiunto all'acqua fornitoci dalla HERA (concentrazione di 1 mg_P/L) un quantitativo

necessario di sali di fosfato per arrivare alla concentrazione voluta. Durante la fase di adsorbimento, le acque reflue sono state alimentate a valle con una pompa peristaltica Masterflex L/S 0,1 HP 1-100 rpm. La portata è stata impostata per avere un EBCT di $5,2 \pm 0,1$ minuti in base alle condizioni operative dell'impianto pilota di Cranfield. Sia la caduta di pressione che la portata sono state misurate ogni ora. I campioni all'uscita sono stati prelevati ogni ora nella fase iniziale dell'esperimento, in cui la curva rimane piatta, e ogni 15 minuti una volta che la curva ha iniziato a salire; i campioni di ingresso sono stati controllati ogni 3 ore. La concentrazione media di $\text{PO}_4\text{-P}$ all'ingresso è stata utilizzata per normalizzare i corrispondenti valori di uscita. I test di adsorbimento sono stati proseguiti fino al raggiungimento di circa il 90-95% della concentrazione normalizzata in uscita.

Il desorbimento è stato eseguito una soluzione di NaOH 2% per tutte e tre le forme della resina, preceduta da un lavaggio con acqua demineralizzata (3 BVs flussati al medesimo EBCT del test di adsorbimento) La soluzione è stata alimentata, sempre con la pompa peristaltica Masterflex, in controcorrente rispetto alla fase di adsorbimento (cioè in salita, dal basso verso l'alto, innescando la condizione di letto fluido). La portata è stata impostata per avere un EBCT di 10 minuti (come nell'impianto pilota di Cranfield): un volume totale di 10 BVs di rigenerante è stato fatto passare attraverso il letto. È stato conservato e analizzato un campione medio di ciascun volume di letto raccolto all'uscita. Non sono state rilevate cadute di pressione, principalmente a causa dello spazio di testa vuoto lasciato nella parte superiore della colonna che consente al letto di espandersi.

4. Parte sperimentale

4.1 Ricerca bibliografica

Il seguente lavoro di tesi, trattandosi di un progetto non in corso d'opera ma da avviare, ha previsto nella fase iniziale un robusto lavoro di indagine bibliografica, con la individuazione della letteratura recente più rilevante riguardante il recupero di fosforo da acque reflue, in maniera tale da reperire più informazioni possibili a riguardo. A questa si sono aggiunti review e report per il gruppo di ricerca, riunioni di confronto e coordinamento e successivi approfondimenti.

In particolare, ci si è focalizzati sull'adsorbimento di fosfati: materiali utilizzati (commerciali e non), test effettuati (batch, continuo), effetto del pH, effetto di eventuali anioni competitori, effluenti utilizzati (acque sintetiche, acque reali), desorbimento/rigenerazione, modellazione cinetica, termodinamica, fluidodinamica dei dati ottenuti.

Le informazioni raccolte sono riassunte all'osso nella tabella sotto:

Articolo	Tipo di test	Acque utilizzate (sintetica/reale)	Adsorbente	Desorbimento	Capacità (max) di adsorbimento	Range di pH studiato	Range conc. Ortofosfati	Range conc. di solido (isoterme)
					mg_P/g		mg_P/L	g/L
49	Batch, Continuo	Soluzione sintetica	Purolite FerrIX A33E, materiale ibrido commerciale (resina a scambio anionico forte sulla quale sono depositate nanoparticelle di Fe ₂ O ₃)	NaOH 1M, 0.5M	48	7,2-7,6	10 (batch), 5-30 (continuo)	0,1 - 10
51	Batch	Sia sintetica che reale, recuperata dall'impianto di WWTP di Osan (Korea)	(Idr)ossido misto di Al e Mg (Al ₂ O ₃ /MgO) modificato con ioni Cl (LDH-Cl)	NaCl a tre diverse concentrazioni (1, 3, e 5M)	51,47	2-11	2,5-200 (soluzione sintetica), 10 (acqua reale)	---
52	Batch	Soluzione sintetica	Nanoparticelle di Fe ₃ O ₄	NaOH a quattro concentrazioni diverse 3, 5, 10, and 20 wt%	15,2	2-9	165-1510	33,3
29	Batch	Sia sintetica che reale, recuperata dall'impianto di WWTP di Minhang (Shanghai)	Nanoparticelle di ossido misto Fe, Zr (Fe ₃ O ₄ /ZrO ₂)	NaOH 1M	27,93 - 69, 44 (in funzione del rapporto Fe/Zr)	3-11	1-300 (soluzione sintetica), 2 mg P/L (acqua reale)	2,5
53	Batch, Continuo	Sia sintetica che reale. La seconda è un'acqua sotterranea	Solfato di zirconio (ZS), studiato tal quale e immobilizzato su una matrice polimerica aramidica (P-ZS)	NaOH 0.1M	114 per ZS, 110 per P-ZS	2-10	3-1630 (soluzione sintetica, batch), 10 (acqua reale, continuo)	1
54	Batch	Soluzione sintetica	Nanoflakes di ossido ferrico	NaOH 1M	21,5	5	20-1500	---

55	Batch	Soluzione sintetica	Ossidi binari di Fe-Cu (Fe ₂ O ₃ /CuO)	NaOH 0,5M	35,2 (pH 7) and 39,8 (pH 5)	3-11	1-25	0,2
56	Batch	Soluzione sintetica	Nanocristalli di akaganeite (b-FeO(OH))	NaOH + NaCl	59,62	7	10-300	0,5
38	Batch	Soluzione sintetica	FO36, materiale ibrido commerciale (resina a scambio anionico debole sulla quale sono depositate nanoparticelle di Fe ₂ O ₃)	NaOH + NaCl 4% w/w	91	4-12	1-5000	2 g/L
57	Continuo	Sia sintetica che reale	FO36 e Fiban-As. La seconda differisce dalla prima per il tipo di matrice polimerica (acrilica anziché PS-DVB) e per il fatto di non essere commerciale	NaOH solution (20 g/L)	48 (FO36), 28 (Fiban-AS), data reported by dynamic experiments (a synthetic water was used, see "type of water" for its composition)	8	10	---
34	Batch, Continuo	Sia sintetica che reale, recuperata dall'impianto di WWTP di Bethlehem (PA,USA)	Materiale ibrido (sono state depositate sulla resina commerciale a scambio anionico forte IRA-900 nanoparticelle di Fe ₂ O ₃)	NaOH 2% + NaCl 2%	2,60 ad una concentrazione e all'equilibrio in fase liquida di 0,142 mg_P/L	4-9	0,01-0,142 (soluzione sintetica, isoterme, batch), 0,26 (acqua reale, continuo)	---
21	Batch	Soluzione sintetica	(Idr)ossido misto di La/Al; La(OH) ₃ /Al(OH) ₃ , Phoslock (materiale commerciale, bentonite modificata con La)	---	10 per l'adsorbente commerciale	4-10	1-150	1 g/L
18	Batch	Soluzione sintetica	Biochar ottenuto dalla pirolisi degli scarti della digestione anaerobica della barbabietola da zucchero	---	133	2-10	15-640 mg_P/L	2 g/L

Tabella 4 – Riassunto della ricerca bibliografica

In particolare, tale ricerca bibliografica è stata utile per andare a determinare le condizioni (descritte in materiali e metodi) in cui condurre gli esperimenti in fase batch, ovvero le cinetiche e isoterme di adsorbimento. La costruzione e l'andamento delle isoterme di adsorbimento rappresenta una fase preliminare necessaria prima di arrivare al processo in colonna, in quanto è possibile avere una prima stima sulla capacità e la resa di adsorbimento di una resina.

4.2 Test cinetici

Per poter registrare le curve di equilibrio di un adsorbente (isoterme), è necessario essere sicuri, per ogni punto registrato, di aver raggiunto l'equilibrio. Quindi, il primo step consiste sempre in uno studio cinetico per fissare il tempo da attendere per arrivare all'equilibrio. In numerosi papers è già stato verificato, mediante test cinetici, come sia per (idr)ossidi di metalli che materiali ibridi HAIX, il tempo necessario affinché in un batch test si raggiunga l'equilibrio sia sempre intorno a 1-2h. Per conferma, come descritto nei materiali e metodi, sono stati effettuati due test cinetici, andando ad utilizzare sia una soluzione sintetica di fosfati, sia la matrice reale fornita da HERA a cui è stato

aggiunto P per ottenere la concentrazione voluta. I risultati ottenuti sono mostrati in figura XX in termini di % di P rimosso in funzione del tempo (h).

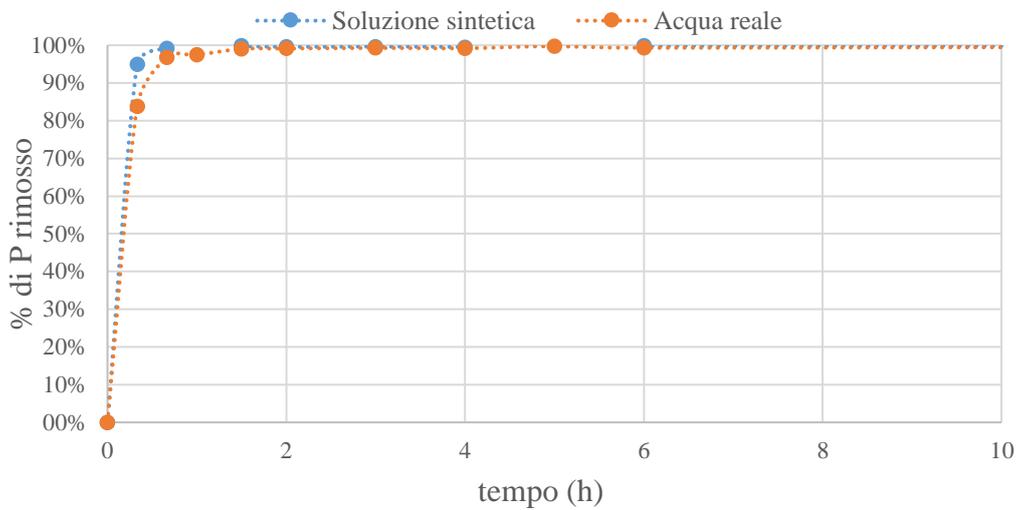


Figura 9 – Cinetiche per l’adsorbimento di PO₄-P, condotte con una soluzione sintetica di fosfati e con l’acqua reflua municipale “IDAR”

Dai risultati mostrati si evince come l’equilibrio venga raggiunto dopo all’incirca 1h, senza differenze sostanziali tra l’acqua sintetica e l’acqua reale. Per essere pienamente sicuri di raggiungere l’equilibrio come tempistiche si è scelto 6h.

I dati sperimentali sono stati interpolati mediante i quattro modelli cinetici usati comunemente in casi simili:

- Pseudo primo-ordine (Choi et al., 2015)⁵²
- Pseudo secondo ordine (Choi et al., 2015)⁵²
- Modello film-diffusion (Martin et al, 2017)⁴¹
- Modello intra-particle (Martin et al., 2017)⁴¹

Model	k1	qe	k2	qe	Kip	Kfd	R ²
---	1/min	mg-P/g_resina secca	g/mg*min	mg_P/g_resina secca	mg/g*min ^{0,5}	min ⁻¹	(adim)
Pseudo primo-ordine	0.152	1.486					0.99998
	0.092	1.738					0.99960
			0.576	1.628			0.99968

Pseudo secondo- ordine			0.164	1.772			0.97290
Film diffusione						0.148	0.99988
						0.090	0.99907
Intra- particle					0.070		-1.19182
					0.086		-1.92513

Tabella 5 – Modellazione e parametri (cinetica)

In giallo i dati relativi alla cinetica condotta in acqua sintetica, in blu in acqua reale. Come visibile dalla tabella i primi tre modelli risultano interpolare in maniera ottimale i dati ottenuti. In particolare, lo pseudo primo-ordine e il film-diffusion danno un $R^2 > 0,999$ per ambedue gli esperimenti condotti.

4.3 Isotherme di adsorbimento

Come descritto precedentemente, per avere una panoramica completa delle prestazioni della resina, sono state registrate le isoterme di adsorbimento per le seguenti forme:

- Resina vergine (nuova);
- Resina proveniente dall'impianto pilota di Cranfield rigenerata con idrossido di sodio (p/v NaOH 2%) – procedura standard;
- Resina proveniente dall'impianto pilota di Cranfield rigenerata con una soluzione di idrossido di sodio e cloruro di sodio (p/v NaOH 2%, NaCl 5%) – procedura straordinaria;

Le isoterme sono state eseguite sia con una soluzione sintetica di P contenente altri anioni competitori in bassissime concentrazioni (acqua demineralizzata), sia con l'effluente acquoso proveniente dall'impianto di trattamento delle acque reflue municipali (MWWTP) di Bologna.

Al fine di ottenere la resina nella forma standard e straordinaria, è stato eseguito un test batch di desorbimento prima di registrare le isoterme. La soluzione di NaOH 2% ha desorbito $3,9 \pm 0,1$ mg_P/g_{resina secca} e 6 ± 1 mg_{COD}/g_{resina secca}; mentre la soluzione di NaOH 2% + NaCl 5% ha desorbito $4,6 \pm 0,1$ mg_P/g_{resina secca} e 97 ± 5 mg_{COD}/g_{resina secca}. Da questi risultati risulta chiaro il ruolo svolto dal NaCl, responsabile della massiccia eluzione della materia organica che, al contrario, il NaOH 2% non desorbe. Questi dati sono coerenti con quanto dimostrato da Shuang et al., (2013)⁴⁷, dimostrando come in materiali ibridi l'adsorbimento di materia organica sia pressoché completamente a carico della resina a scambio ionico. La massa di P desorbita muta in maniera meno significativa (vi è una

differenza del 15% tra il metodo standard e straordinario di rigenerazione) confermando quanto riportato in letteratura, ovvero che il fosfato è quasi completamente adsorbito sulle nanoparticelle di HFO. Allo stesso modo però, è evidente come il ripristino dei gruppi funzionali della resina innalzi la capacità di adsorbimento, dovuto come già lungamente spiegato sia all'effetto Donnan che all'impedimento sterico generato dalla materia organica adsorbita sulla resina.

I risultati ottenuti nelle isoterme con acqua sintetica sono mostrati in figura 9 in termini di concentrazione all'equilibrio in fase solida ($C_{s,eq}$) plottate contro la concentrazione in fase liquida all'equilibrio ($C_{L,eq}$). Come previsto, la resina vergine ha dato i risultati migliori, seguita dalla resina straordinaria e dalla resina standard. In particolare, la materia organica adsorbita sulla superficie della resina a scambio ionico ha dimostrato di intaccare chiaramente le prestazioni adsorbenti, riducendo la disponibilità di siti di scambio. Se guardiamo infatti i dati ottenuti per la resina vergine e la resina straordinaria, notiamo come fino a 80 mg_P/L (figura 9b) le due isoterme siano pressoché sovrapposte, e che la tendenza del modello interpolante è per lo più definita dall'ultimo punto intorno a 180 mg_P/L. Si può quindi affermare che le prestazioni della resina straordinaria hanno dimostrato che era possibile ripristinare completamente la capacità adsorbente del media, utilizzando come miscela rigenerate una soluzione NaOH 2% + NaCl 5%.

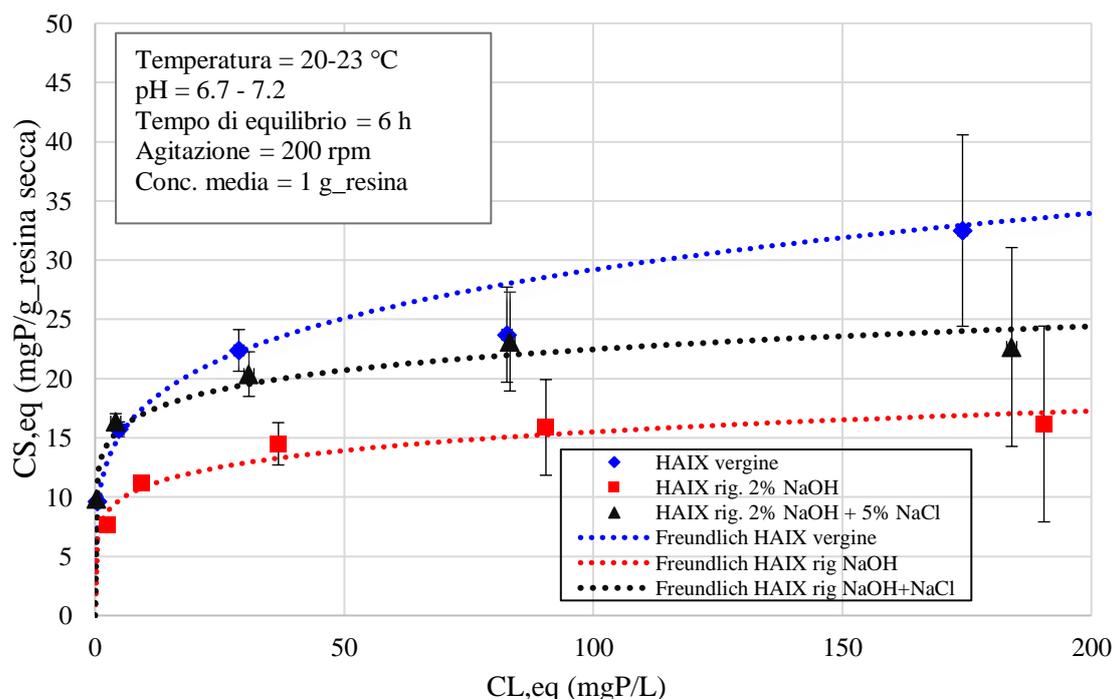


Figura 9a –Isoterme di adsorbimento per PO_4 -P condotte utilizzando soluzioni sintetiche di fosfati: dati sperimentali e modellazione Freundlich.

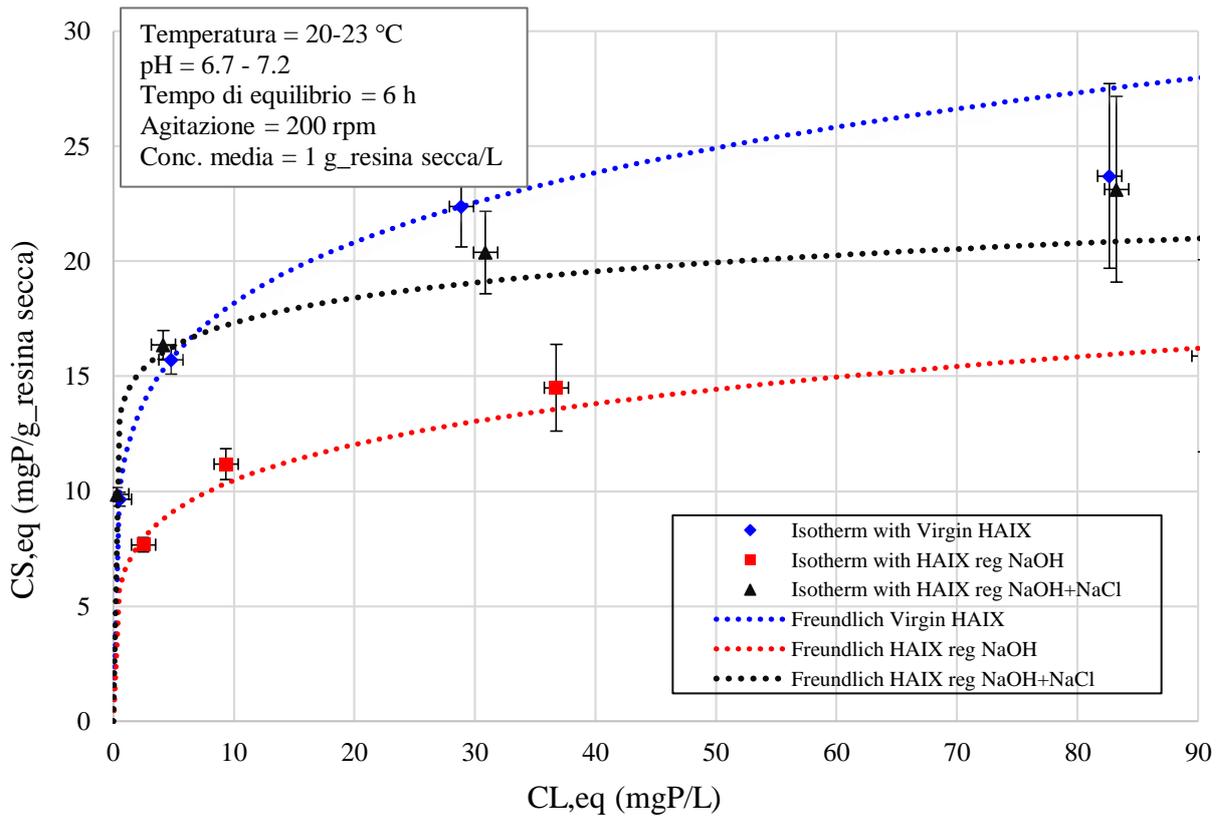


Figura 9b –Isotherme di adsorbimento per $\text{PO}_4\text{-P}$ (zoom) condotte utilizzando soluzioni sintetiche di fosfati: dati sperimentali e modellazione Freundlich.

Detto ciò, c'è un altro aspetto importante che deve essere considerato. Il seguente lavoro di tesi ha l'obiettivo di sviluppare un processo per il recupero di ortofosfati da effluenti secondari di scarto (acque reflue), in cui la concentrazione di $\text{PO}_4\text{-P}$ è generalmente compresa tra 1 e 15 $\text{mg}_\text{P}/\text{L}$. Se quindi si va a considerare solamente la prima parte delle isoterme, vale a dire la più significativa dal punto di vista del processo di recupero per adsorbimento, come visibile dalla tabella 6, si nota come partendo da concentrazioni iniziali in fase liquida pari o inferiori a 5 $\text{mg}_\text{P}/\text{L}$, l'adsorbimento risulta essere pressoché totale, indipendentemente dal tipo di resina (la $C_{L,eq}$ risulta essere inferiore al limite di rilevanza del test, 0,05 $\text{mg}_\text{P}/\text{L}$).

Cl _{in}	Virgin HAIX				HAIX rig NaOH				HAIX rig NaOH+NaCl			
	Cs, eq	Abs. Error	Cl, eq	Abs. Error	Cs, eq	Abs. Error	Cl, eq	Abs. Error	Cs, eq	Abs. Error	Cl, eq	Abs. Error
(mg_P/L)	(mg_P/g_resina secca)		(mg_P/L)		(mg_P/g_resina secca)		(mg_P/L)		(mg_P/g_resina secca)		(mg_P/L)	
0.62	≈0.62	≈0.02	<0.05	x	≈0.62	≈0.02	<0.05	x	≈0.62	≈0.02	<0.05	x
1.08	≈1.08	≈0.03	<0.05	x	≈1.08	≈0.03	<0.05	x	≈1.08	≈0.03	<0.05	x
2.02	≈2.02	≈0.06	<0.05	x	≈2.02	≈0.06	<0.05	x	≈2.02	≈0.06	<0.05	x
4.33	≈4.33	≈0.13	<0.05	x	≈4.33	≈0.13	<0.05	x	≈4.33	≈0.13	<0.05	x
10.15	9.65	0.30	0.50	0.02	7.67	0.31	2.48	0.07	9.87	0.30	0.28	0.01
20.50	15.72	0.63	4.78	0.14	11.18	0.67	9.33	0.28	16.37	0.62	4.14	0.12
51.52	22.38	1.76	28.88	0.87	14.50	1.88	36.75	1.10	20.38	1.79	30.88	0.93
106.38	23.71	4.02	82.67	2.48	15.88	4.18	90.50	2.72	23.13	4.04	83.25	2.50
206.67	32.50	8.08	174.17	5.23	16.17	8.39	190.50	5.72	22.67	8.26	184.00	5.52

Tabella 6 – Dati sperimentali, isoterme con soluzione sintetica

È quindi notevole che, dopo quasi 2 anni di tempo di funzionamento in un impianto dimostrativo, la resina mostri ancora una capacità di adsorbire fosfato praticamente analoga a quella della resina vergine.

Nella tabella 7, sono mostrati i parametri di modellazione del modello utilizzato per interpolare i dati.

La modellazione dei dati sperimentali è stata limitata a Freundlich e Langmuir poiché l'obbiettivo non era l'identificazione del miglior modello di adattamento tra le numerose equazioni disponibili in letteratura, ma la possibilità di interpolare in modo soddisfacente le isoterme eseguite per consentire un confronto. Inoltre, i modelli di Langmuir e Freundlich sono i più utilizzati in letteratura per l'adsorbimento da (idr)ossidi di metallo.

Tra i due, il modello di Freundlich è quello che ha mostrato un valore di R^2 maggiore per tutte e tre le isoterme.

I dati ottenuti fino ad ora hanno permesso di ottenere risultati interessanti. Tuttavia, per valutare a pieno le capacità adsorbenti della resina ibrida HAIX LayneRT è necessario valutare il suo comportamento in presenza di una matrice complessa, come quella delle acque reflue forniteci da HERA. La presenza di anioni competitivi, come solfati, cloruri, nitrati, ad alte concentrazioni (se

paragonate ai fosfati) e di composti organici (come acidi umici e fulvici), andrà necessariamente ad influire sull'adsorbimento di P, abbassandone la % di rimozione.

Sono state eseguite quindi isoterme di adsorbimento utilizzando l'effluente secondario proveniente dall'impianto municipale di depurazione delle acque di Bologna addizionato di concentrazioni crescenti di P. I risultati sono mostrati in figura 10, sempre in termini di concentrazione in fase solida e liquida all'equilibrio. Anche in questo caso il modello che ha meglio interpolato i dati sperimentali risulta essere Freundlich).

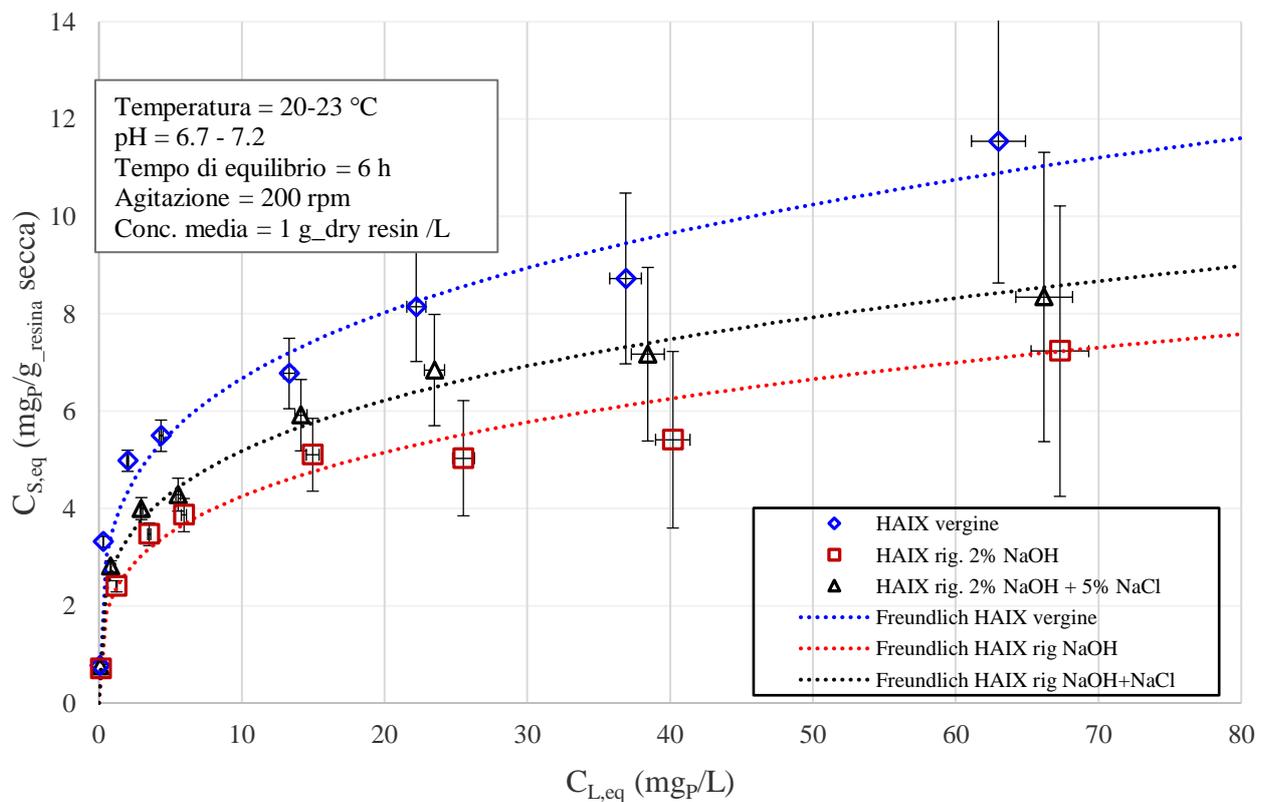


Figura 10 –Isoterme di adsorbimento per PO₄-P condotte utilizzando la matrice reale “IDAR”: dati sperimentali e modellazione Freundlich.

Come visibile, le isoterme condotte con acque reflue hanno coperto una gamma più limitata di concentrazione in fase liquida. L'aggiunta di alti quantitativi di fosfato è risultata impossibile poiché ha portato alla formazione di un precipitato, a causa della matrice reale complessa presente nelle acque reflue. Come per quelle condotte in acqua sintetica, anche in questo caso la parte più interessante delle curve è quella iniziale, vicina alle concentrazioni tipiche degli effluenti secondari (<15 mg / L).

Come prevedibile, emerge chiaramente come la capacità della resina, indipendentemente dalla forma, sia drasticamente influenzata (negativamente) dalla presenza di una matrice complessa. Se andiamo a confrontare le curve di equilibrio con acqua sintetica con quelle ottenute con acqua “IDAR”, per tutte e tre le forme di resina si ottiene una differenza del 60% circa di capacità di adsorbimento. I dati ottenuti confermano lo studio di Pan et al. (2009)³⁹ sullo stesso tipo di resina (ArsenX^{np}), i quali hanno dimostrato che, per una soluzione a 10 mg_P/L, aumentando la concentrazione di solfato da 0 a 100 mg/L, la capacità di adsorbimento della resina diminuisca di circa il 58-60%, valore molto simile a quanto ottenuto nell’esperienza condotta (l’acqua reale contiene una concentrazione di solfato di circa 104±10 mg/L).

E’ inoltre interessante notare come resina standard e resina straordinaria, soprattutto nella parte iniziale della curva ($C_{L,eq} < 10$ mg_P/L), diano curve di equilibrio più simili, diversamente da quanto accadeva nelle isoterme con soluzione sintetica in cui la rig. NaOH+NaCl era simile alla vergine e la NaOH decisamente inferiore. Ciò dimostra, come riportato anche in letteratura (Blaney et al., 2007³⁴; Martin et al., 2017⁴¹), che anche se la rigenerazione con NaCl 5% riusciva di fatto a rigenerare i siti di scambio ionico (gruppi ammonio quaternari) presenti sul parent media, in presenza di una alta concentrazione di ioni concorrenti (soprattutto solfato), questi siano di fatto immediatamente saturati, portando ad un aumento dell’uptake di fosforo poco significativo.

Resin	Isoterme con soluzione sintetica di fosfati				Isoterme con acque reflue municipali			
	Parametri Freundlich			* $C_{S,eq}$ with $C_{L,eq}=5.5$ mg/L (mg_P/g _{resina secca})	Parametri Freundlich			* $C_{S,eq}$ with $C_{L,eq}=5.5$ mg/L (mg_P/g _{resina secca})
	$K_{F,P}$ (L/mg _{resina secca})	n_P (-)	R^2		$K_{F,P}$ (L/mg _{resina secca})	n_P (-)	R^2	
Resina vergine	10.6±2.1	5.1±0.9	0.975	15.5	3.71±1.0	3.75±1.7	0.973	5.7
Resina usata rig. con 2% NaOH	7.6±1.2	6.5±1.6	0.979	9.9	2.23±0.49	3.59±0.9	0.965	3.6
Resina usata rig. con 2% NaOH + 5% NaOH	13.0±1.7	8.4±2.4	0.984	15.9	2.81±0.37	3.77±0.6	0.988	4.4

* $C_{S,eq}$ è stata calcolata mediante l’interpolazione del modello Freundlich.

Tabella 7 – Parametri del modello di Freundlich per le due tipologie di isoterme condotte

Ulteriori considerazioni possono essere fatte se si confronta i valori di $C_{s,eq}$ calcolati alla concentrazione media che caratterizza l'impianto pilota dell'Università di Cranfield (5,5 mg/L), ottenuti dall'interpolazione di Freundlich. Osservando le isoterme ottenute con soluzione sintetica P, la resina standard risulta possedere una capacità di adsorbimento inferiore del rispettivamente del 36% rispetto alla resina vergine e alla resina straordinaria. Ciò che si può ipotizzare è che quei 9,9 mg / g di P adsorbiti dalla resina standard sono dovuti solamente ai siti disponibili sulle nanoparticelle di HFO. Non sappiamo se la maggiore capacità per la resina vergine e la resina straordinaria sia dovuta principalmente all'adsorbimento diretto di fosfato per scambio ionico da parte dei gruppi ammonio quaternario disponibili o, diversamente, sia dovuto all'ostruzione dei siti attivi sulle nanoparticelle di ossido ferrico da parte della alta carica organica presente sulla superficie del media (97 ± 5 mg_{COD}/g_{resina secca}). In effetti, come spiegato nell'introduzione, sappiamo che la presenza di tali composti adsorbiti va a ridurre drasticamente l'effetto Donnan, portando ad una diminuzione della capacità di adsorbimento.

Dati diversi si ottengono nel caso delle isoterme condotte con acqua reale: la differenza tra $C_{s,eq}$ della resina standard e della resina vergine è stata confermata del 36-37%, mentre con la resina straordinaria si è rivelata più bassa, solamente del 15%. Tale differenza può essere dovuta solamente all'effetto della presenza dei composti organici accumulati sul parent media, siccome ambedue le resine sono in realtà lo stesso materiale, proveniente dalla medesima colonna di recupero di P dell'impianto di Cranfield: l'unica differenza tra le forme standard e straordinaria è la tipologia di rigenerazione.

Allo stesso modo si può assumere che la differenza tra resina straordinaria e resina vergine dipenda di fatto solo da un deterioramento della resina di Cranfield, verificato nel tempo. Possibile che nel corso degli utilizzi parte delle nanoparticelle depositate sulla resina abbiano reagito chimica, abbiano subito trasformazioni durante l'invecchiamento o che siano state rilasciate/perse. Questa differenza di prestazioni tra resina straordinaria e resina vergine non era rilevabile solamente dalla soluzione sintetica di P, poiché la minore disponibilità di gruppi Fe poteva essere facilmente nascosta dalla grande quantità di siti di scambio ionico completamente disponibili, che invece nelle isoterme con acqua reale vengono praticamente saturati istantaneamente dai composti presenti nella matrice complessa.

Concludendo, secondo i dati sperimentali ricavati da queste ultime isoterme, focalizzandosi sulla concentrazione significativa di 5,5 mg_P/L, si può presumere che la riduzione del 37% della capacità di adsorbimento della resina standard rispetto alla vergine sia da attribuirsi ad un 15% alla presenza di composti accumulati sulla superficie del materiale, e per un 22% ad un deterioramento della resina, verificatosi durante il lungo periodo di funzionamento nell'impianto di dimostrazione di Cranfield.

4.4 Prove di adsorbimento in semi-continuo

4.4.1 Pretrattamento della resina usata

Come per le isoterme, anche per le curve di BT è necessario un pre-trattamento della resina utilizzata per rigenerarla, siccome questa viene fornita dal Cranfield direttamente prelevata dalla colonna al termine di un ciclo di adsorbimento, senza aver effettuato il desorbimento. Come già accennato, al fine di simulare il più possibile il funzionamento dell'impianto pilota, il volume definito della soluzione selezionata è stato immesso con il medesimo EBCT di 10 min. Nella tabella 8 sono mostrati i parametri operati e la massa di PO₄-P e COD desorbiti.

Pre-trattamento della HAIX proveniente dall'impianto pilota di Cranfield		
	Colonna 1	Colonna 2
Altezza del letto (cm)		94
BV della resina (mL)		125
Massa di resina secca (g)		38 ± 2
EBCT (min)		10.4 ± 0.5
Velocità superficiale (m/h)		7.6. ± 0.4
Soluzione rigenerante (w/v %)	2% NaOH	2% NaOH + 5% NaCl
Volume di soluzione flussato (BVs)	10	15
Massa di PO ₄ -P desorbita (mg _P /g _{resina secca})	5.2 ± 0.1	5.3 ± 0.1
Massa di COD desorbita (mg _{COD} /g _{resina secca})	4 ± 1	75 ± 5

Tabella 8 – parametri operati e risultati della rigenerazione della resina usata proveniente dall'impianto pilota di Cranfield, utilizzata nei test in semi-continuo a letto fisso

Per quanto riguarda il fosforo, i dati ottenuti sono coerenti con quelli ricavati nel test batch, illustrati nel paragrafo (inserisci il paragrafo). Anche in questo caso il contributo del NaCl si è dimostrato trascurabile nel desorbimento di PO₄-P. Per quanto riguarda la massa organica, i dati ottenuti per la rigenerazione con NaOH 2% + NaCl 5% mostrano un desorbimento inferiore del 23% rispetto ai test in batch. Anche in questo caso è risultata una differenza del 95% tra le due tipologie di desorbimento.

4.4.2 Caratterizzazione fluidodinamica

Per operare test fluidodinamici in scala ridotta, è necessario comparare il diametro del materiale impaccato rispetto a quello della colonna. Per ridurre al minimo l'impatto dell'effetto parete, il diametro della colonna deve essere almeno di 20-40 volte superiore quello del media utilizzato, altrimenti le zone ad alta porosità vicine alle pareti della colonna avranno una influenza troppo importante sull'andamento del flusso complessivo^{58,59}.

E' stato studiato il comportamento fluidodinamico di due letti di resina di uguale altezza (94 cm) con diametri differenti, rispettivamente 2,7 e 1,3 cm. Come descritto nella parte dei materiali e metodi, come soluzione tracciante sono state utilizzate sia NaOH 0.05M che acqua demineralizzata. Solamente i dati ottenuti pompando D.I. water sono stati presi in analisi, siccome lo strumento ha mostrato più difficoltà nel caso di monitorare un aumento di conducibilità (colonna condizionata con acqua demineralizzata, flussaggio di NaOH 0,05M) piuttosto che una diminuzione (colonna condizionata con NaOH 0,05M, flussaggio di D.I. water). Per la prima colonna con un diametro di 2,7 cm, sono stati condotti tre test a diverse velocità superficiali: 3,35, 7,06 e 10,53 m/h, per verificare il comportamento anche a velocità inferiori a quella dell'impianto pilota di Cranfield (EBCT di 5.2 min). Quest'ultima corrisponde a un EBCT di 5,4 minuti, molto vicino a quello applicato nei test di adsorbimento in continuo. La porosità media effettiva (ϵ) ottenuta mediante i tre test è risultata pari al $76\pm 3\%$, con una qualità di impaccamento piuttosto buona. Il fattore di simmetria medio della curva di distribuzione del tempo di ritenzione è risultato vicino a 1 ($1,0 \pm 0,15$), la altezza ridotta del piatto teorico è risultata 60 ± 4 , valore che rientra nell'intervallo tipico di colonne imballate con resine di adsorbimento.

Per la colonna con un diametro di 1,3 cm, tutte e tre le prove condotte a diverse velocità (le stesse utilizzate per la colonna precedente) hanno rivelato un segnale multi-picco all'uscita della colonna: erano quindi presenti percorsi preferenziali (probabilmente alle pareti). Nello specifico, i tre profili di conducibilità ottenuti si sono mostrati coerenti tra loro, e hanno portato all'identificazione di due picchi distinti: un mini-picco, con un tempo di ritenzione idraulico medio (HRT) di $47\pm 2\%$ e una altezza massima media di $78\pm 5\%$ inferiori a quelli che caratterizzano il flusso principale. Data la presenza di due picchi, per tali prove fluidodinamiche l'elaborazione in termini di fattore di asimmetria e altezza ridotta del piatto teorico non ha significato e, pertanto, non è stata eseguita. Tali irregolarità dovute all'abbassamento del diametro da 2,7 a 1,3 cm erano previste e, per questo motivo, è stato eseguito un confronto tra il comportamento fluidodinamico della colonna del diametro di 2,7 cm e di diametro 1,3 cm.

Nel nostro caso specifico, il diametro di 1,3 cm risulta essere di 18 volte maggiore rispetto a quello delle particelle di resina. Siamo di poco al di sotto del limite sopra enunciato, ed infatti i dati mostrano come l'effetto parete sia leggermente presente, mediante la presenza di un mini-picco nella parte iniziale della curva. Nonostante ciò, la scelta per condurre i test di breakthrough è comunque ricaduta su di essa poiché l'utilizzo della colonna da 2,7 cm avrebbe richiesto quantitativi notevolmente superiori di acque reflue da fluire nel sistema, e di conseguenza sarebbero aumentati di molto anche i rifiuti da smaltire, i chemicals da utilizzare per lo step di desorbimento e le tempistiche in gioco. Tali vantaggi sono stati considerati estremamente importanti, soprattutto siccome l'obbiettivo del

seguinte lavoro di tesi è il confronto tra le diverse tipologie di resina già abbondantemente descritte, e quindi lontano da obiettivi connessi allo scale-up, fattore altrimenti non trascurabile. E' stata quindi scelta la colonna con d 1,3 cm per condurre i test di breakthrough.

La figura 11 mostra le curve fluidodinamiche per le due colonne, in termini di conducibilità e tempo adimensionalizzati, rispettivamente rispetto alla conducibilità media della soluzione tracciante e al HRT.

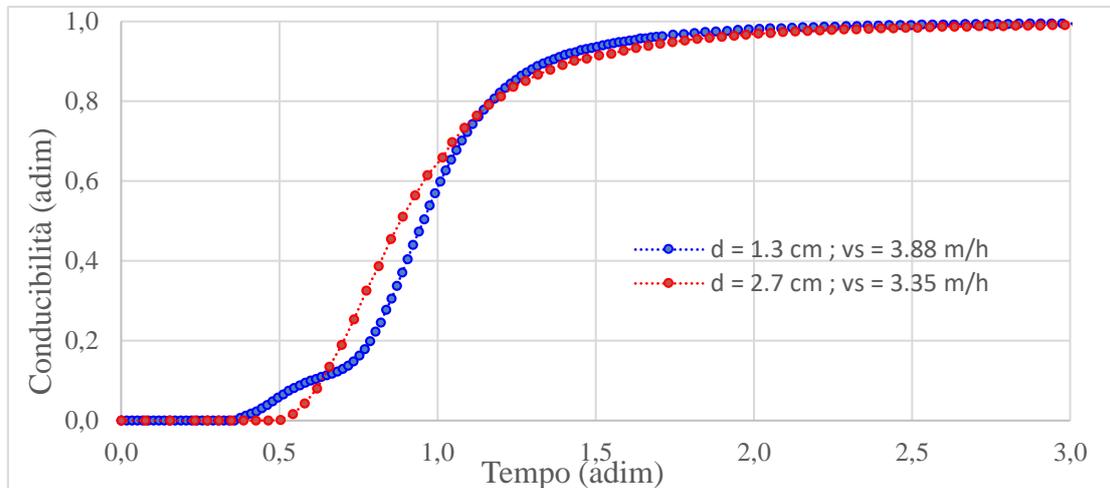


Figura 11 – Confronto curve fluidodinamiche ottenute per le colonne con diametro di 1,3 e 2,7 cm.

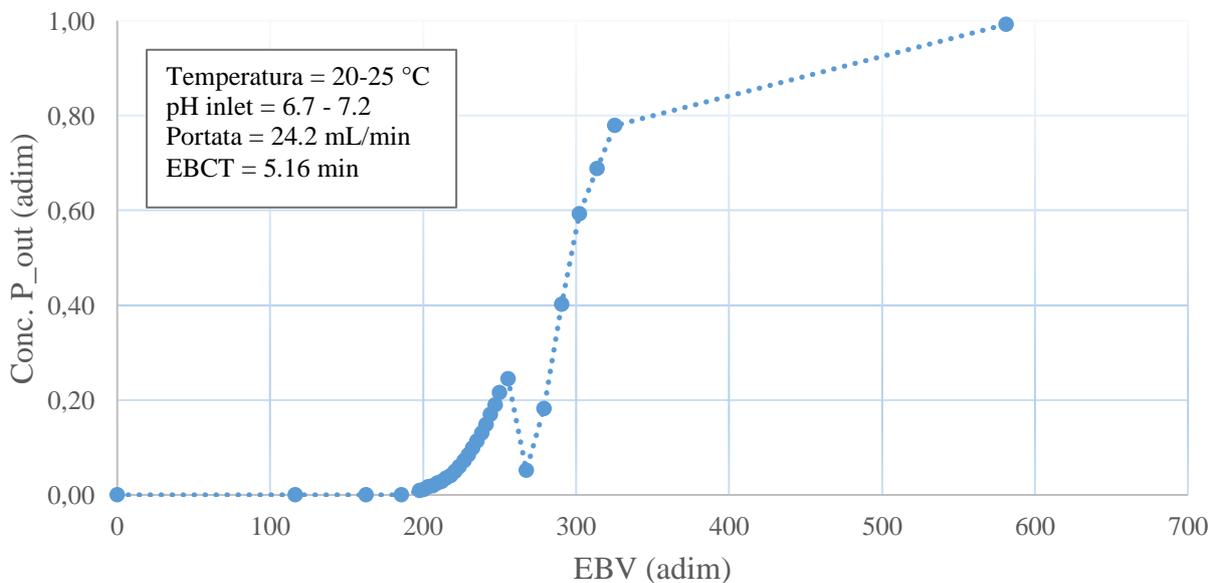
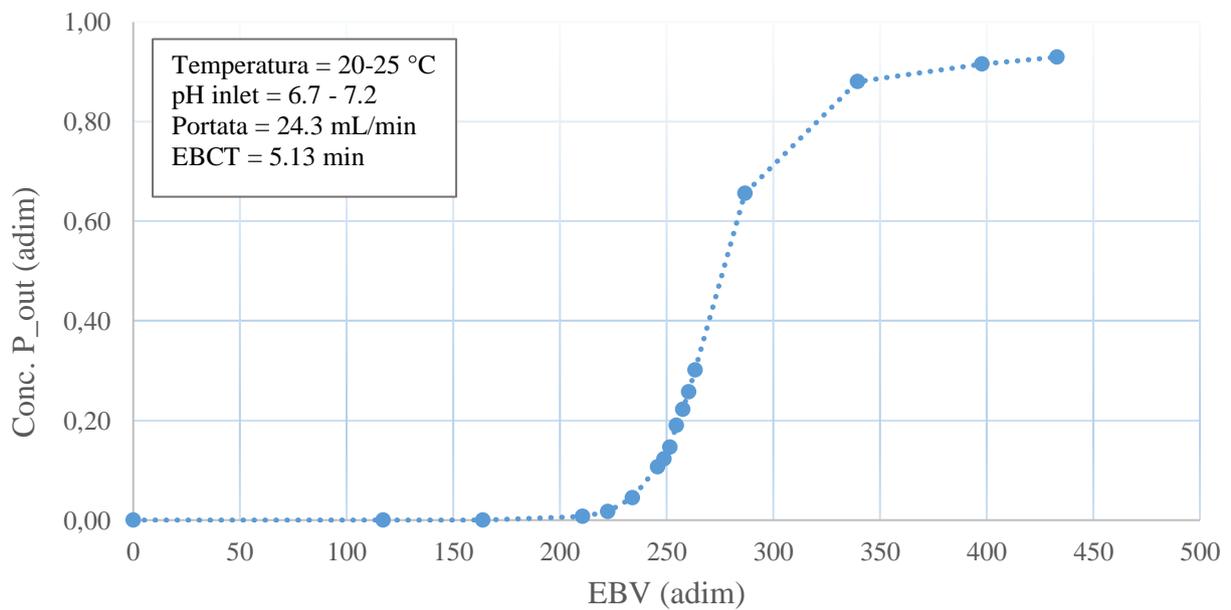
Sono state in seguito condotte quindi ulteriori prove fluidodinamiche sulle colonne con $d=1,3$ cm impaccate con la resina usata proveniente dall'impianto pilota di Cranfield. Il comportamento fluidodinamico delle tre colonne impaccate è stato testato e confrontato alle stesse condizioni operative per dimostrare che le differenze ottenute nei test di breakthrough non fossero connesse a diverse qualità di impaccamento dei letti. I risultati non hanno mostrato differenze significative tra le prove, a conferma dell'elevata riproducibilità del metodo di impaccamento proposto.

4.4.3 Curve di Breakthrough

Esattamente come per le isoterme, anche per i test in semi-continuo condotti in colonne a letto fisso, per avere una panoramica completa delle prestazioni della resina, sono state registrate le curve di breakthrough per tutte e tre le forme della resina: vergine, resina standard e resina straordinaria.

Le tre curve di breakthrough registrate sono state ottenute utilizzando come inlet le acque reflue fornite dall'impianto di depurazione di Bologna "IDAR", al quale sono stati aggiunti fosfati per arrivare ad una concentrazione di circa $7 \text{ mg}_P/\text{L}$, per simulare le condizioni tipiche degli effluenti secondari.

I risultati ottenuti sono esposti sotto in figura 12. I dati sono riportati in termini di concentrazione di $\text{PO}_4\text{-P}$ in uscita e tempo adimensionalizzati. Nello specifico, la concentrazione in uscita viene adimensionalizzata rispetto alla concentrazione dell'alimentazione, mentre nell'ascissa vengono riportati il numero di EBV (empty bed volumes) flussati. Brevemente, per EBV si intende il volume totale occupato dal letto di resina all'interno della colonna (volume della colonna vuota). Ad un determinato tempo t , il numero di EBV flussati si ottiene andando a dividere il tempo t per il EBCT.



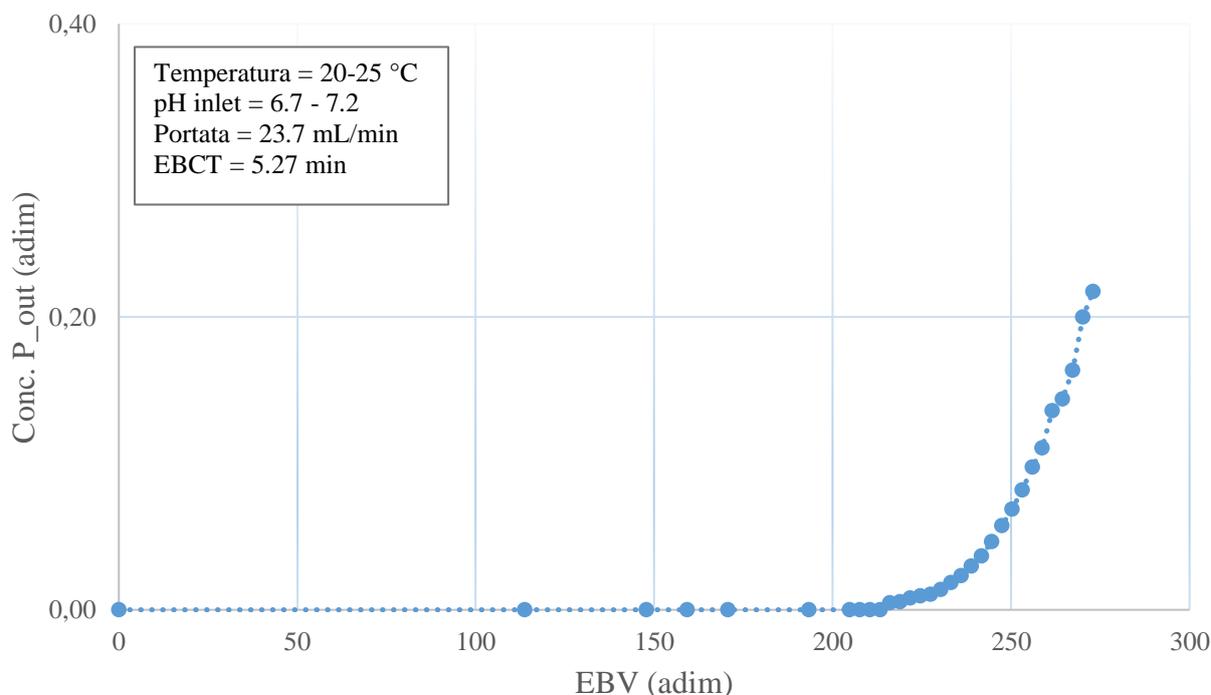


Figura 12 – Curve di Breakthrough rispettivamente per resina vergine, resina standard e resina straordinaria ottenute flussando l’effluente secondario di scarto “IDAR”

Per quanto riguarda i dati sperimentali collezionati, nel secondo BT è visibile, dopo circa 250 EBV, una sorta di “crollo” della curva. Ciò è dovuto al fatto che il campionamento è stato sospeso al termine della giornata lavorativa e ripreso all’inizio della giornata seguente. Durante tale “pausa” il sistema ha avuto il tempo per raggiungere l’equilibrio (la colonna non è stata, ovviamente, mandata a secco ma il sistema è stato fermato con ancora al suo interno l’acqua “IDAR”), e di conseguenza la concentrazione campionata dopo 250 BV, inizialmente, risulta essere “eccessivamente bassa”. Nel primo BT si è riusciti a registrare l’intero gradino della curva in un’unica giornata e quindi non si hanno avuto problematiche. Il terzo BT invece, per mancanza di tempo, è stato registrato fino al raggiungimento in uscita di circa il 25% della concentrazione in ingresso.

L’obiettivo principale dell’adsorbimento di $PO_4\text{-P}$ è quello di rendere smaltibili affluenti che possiedono una concentrazione di fosfati non particolarmente alta, come per l’appunto gli effluenti secondari degli impianti di depurazione delle acque (1-15 $mg\text{-P/L}$), ma comunque superiore ai limiti imposti dalla legge, che sono di massimo 1-2 $mg\text{-P/L}$ a seconda delle potenzialità dell’impianto di depurazione in abitanti equivalenti. E’ quindi di estrema importanza registrare in maniera più accurata possibile la parte iniziale della curva di breakthrough, fino ad un breakpoint di circa 0,5-1 $mg\text{-P/L}$.

Andando a confrontare le tre curve di BT (figura 13) emerge, al contrario delle curve di equilibrio condotte con l’acqua “IDAR” dove abbiamo notato differenza tra resina vergine, resina standard e resina straordinaria, nel caso degli esperimenti in continuo le tre curve di breakthrough sono

pressoché sovrapposte, dimostrando la reversibilità dell'adsorbimento anche dopo numerosi cicli di lavoro

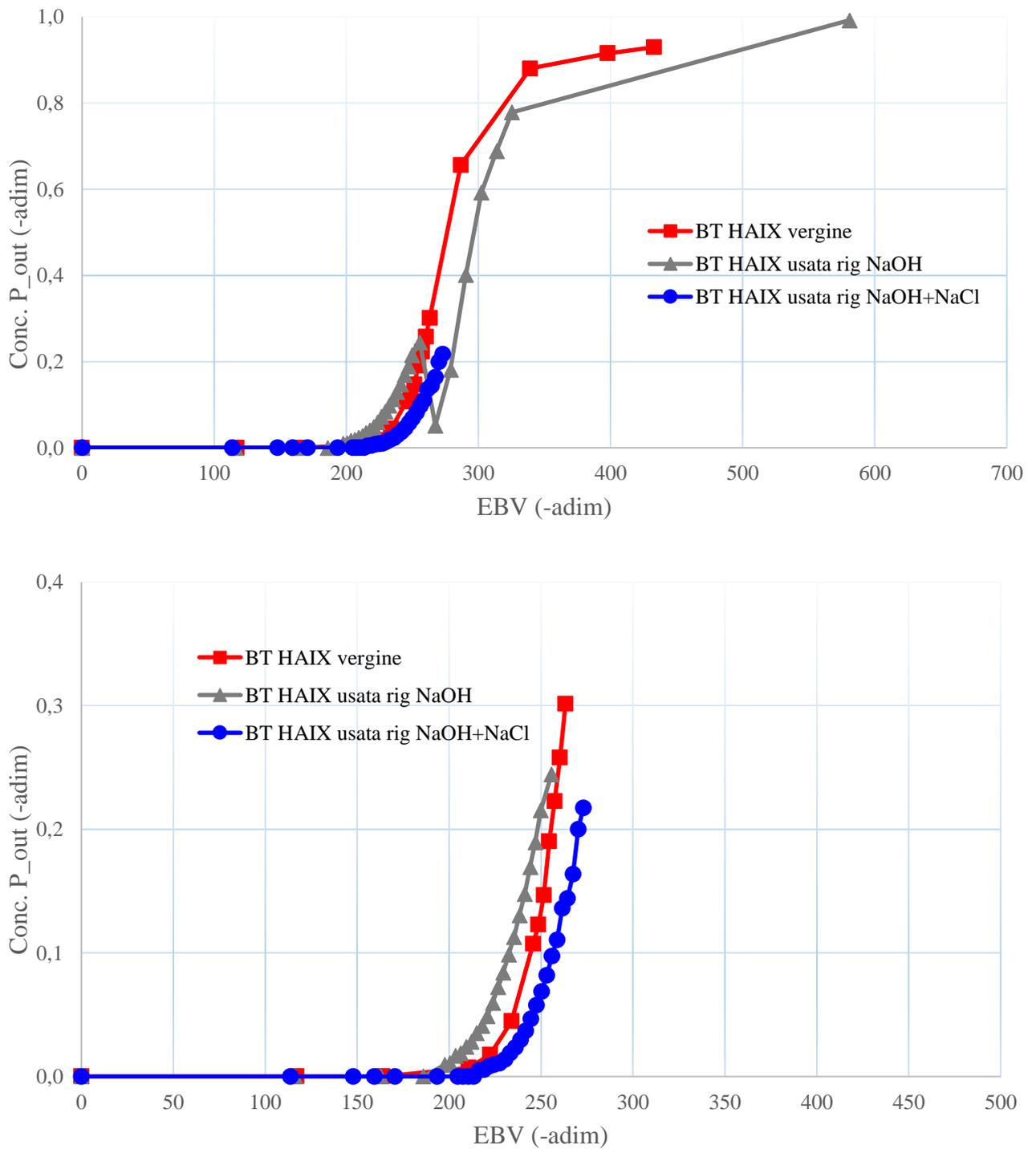


Figura 13 – Confronto tra le tre curve di BT

Dai dati ottenuti si possono trarre alcune considerazioni conclusioni:

- Il materiale studiato, LayneRT, mostra un'eccezionale resistenza meccanica e durabilità, visto che dopo 2 anni di costante lavoro la capacità adsorbente risulta essere pressoché invariata;

- L'andamento pressoché analogo delle curve di BT per la resina standard, resina straordinaria e resina vergine suggerisce come l'accumulo di massa organica e anioni competitori sul parent media non vada di fatto ad influenzare l'adsorbimento di $\text{PO}_4\text{-P}$, andando a giustificare la scelta dell'impianto pilota di Cranfield di utilizzare come soluzione rigenerante NaOH 2% durante i due anni di funzionamento. Tali risultati mettono in evidenza l'importanza di estendere la caratterizzazione dei materiali adsorbenti anche in continuo, poiché le isoterme da sole darebbero risultati meno interessanti e ambigui;
- Come riportato più volte in letteratura, per questi materiali ibridi si può affermare che praticamente la totalità dell'uptake di fosforo è a carico delle nanoparticelle di HFO;

4.4.4 Desorbimento

Lo step di desorbimento è stato condotto in seguito a quello di adsorbimento, per ogni forma di resina studiata, pompando NaOH 2%, come già spiegato. Si è lavorato ad un EBCT di circa 10 minuti, sempre per simulare le condizioni dell'impianto pilota di Cranfield. I risultati sono mostrati in figura 14:

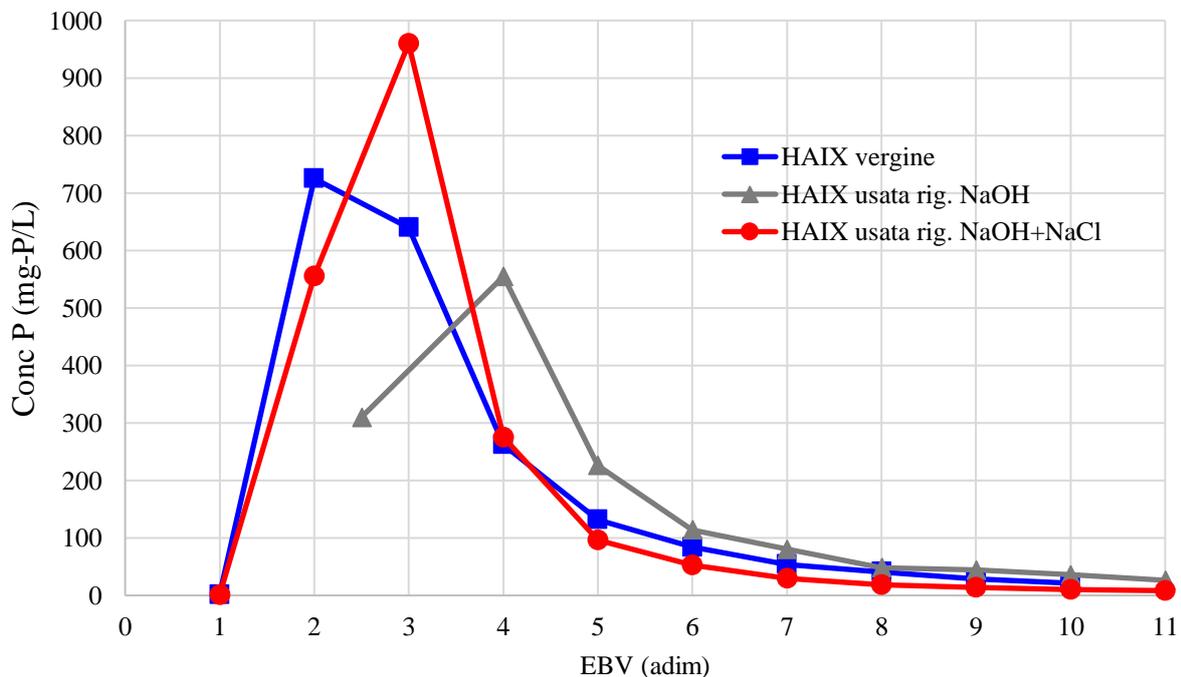


Figura 13 – Curve di desorbimento per resina vergine, resina standard e resina straordinaria

La colonna è stata mantenuta a 30°C durante tutto il processo di desorbimento. Nello specifico la curva sopra rappresenta la concentrazione di ogni BVs flussato, e quindi raccolto. Per quanto riguarda i dati sperimentali collezionati:

- Come è visibile il primo BV raccolto ha una concentrazione di $\text{PO}_4\text{-P}$ tendente a 0: il motivo è legato al fatto che questo BV consiste praticamente solamente nell'acqua demineralizzata presente nella colonna (come descritto nei materiali e metodi, prima di flussare soda viene effettuato un lavaggio) che viene “spinta fuori” dal flusso di NaOH 2% in ingresso;
- Per la resina standard, alcune complicazioni con l'impianto hanno fatto sì che il primo BV, corrispondente solamente ad acqua demineralizzata, non sia stato raccolto, e che i primi due BVs di NaOH 2% siano stati raccolti assieme. Ecco perché viene indicato un valore di concentrazione a 2,5 BVs, consiste nel valore medio dei BVs 2-3.

Detto questo, dai dati emerge chiaramente come più del 85% del $\text{PO}_4\text{-P}$ adsorbito venga di fatto desorbito nei primi 4 BVs (e quindi in 3 BVs di NaOH 2%) per la resina vergine e resina straordinaria, mentre nel caso della resina standard (rig. NaOH) il desorbimento avviene più lentamente, arrivando a ottenere circa il 75% del fosforo adsorbito in 7 BVs (e quindi in 6 BVs di NaOH 2%). Tale differenza diviene sempre più irrilevante, come visibile dal grafico, se si va verso il desorbimento completo. Tutto ciò risulta essere coerente con quanto riportato in letteratura. Da questo punto in poi numerosi ragionamenti possono essere fatti: si potrebbe valutare, come viene fatto a Cranfield, di riutilizzare la soluzione rigenerante a seguito di un trattamento (precipitazione) per la rimozione dei fosfati come fertilizzanti, per verificare come varia la capacità di rigenerazione della soluzione NaOH 2%. Altre valutazioni possono riguardare il numero di BVs da flussare: tanto meno ne vengono flussati, tanto diminuiscono i costi associati ai chemicals, ma le prestazioni adsorbenti della resina andranno a diminuire nel prossimo ciclo di adsorbimento. Tutti questi ragionamenti devono essere affiancati da conti economici.

5. Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è contribuito a sviluppare un processo per il recupero di $\text{PO}_4\text{-P}$ da effluenti secondari provenienti dagli impianti di depurazione delle acque. La collaborazione con Cranfield aveva come obiettivo quello di caratterizzare le proprietà della resina usata proveniente da un impianto pilota presente nei loro laboratori, confrontandole con quelle della resina vergine, per andare a determinare la durabilità del materiale, fattore molto importante nei calcoli economici. Le curve di equilibrio e, soprattutto, i test di breakthrough hanno confermato che la resina, dopo due anni, mantiene ottime prestazioni, molto simili alla vergine. Il materiale ha mostrato un'eccezionale resistenza meccanica, durabilità e facilità di rigenerazione, dimostrandosi un ottimo adsorbente per gli ortofosfati anche alle basse concentrazioni tipiche degli effluenti secondari di scarto. I test in continuo hanno inoltre mostrato come, alle tipiche concentrazioni delle acque reflue, la rigenerazione

dei gruppi funzionali della resina mediante sodio cloruro non porti ad un significativo miglioramento delle proprietà adsorbenti.

Essendo la resina LayneRT, rispetto ad altri adsorbenti come il biochar, più costoso (non essendo un materiale di scarto ma di sintesi), l'aspetto della durabilità è estremamente importante, per poter ammortizzare i costi relativi all'acquisto. Dai dati ottenuti si può affermare con certezza che il ciclo vitale della resina risulta essere ben oltre i 2 anni, fattore che ovviamente influenza drasticamente i conti economici relativi alla sua sostituzione. Se il costo della sostituzione della resina comincia quindi ad essere relativamente basso, altri fattori divengono importanti per l'ottimizzazione del processo, quali dimensioni della colonna, frequenza di desorbimento, velocità superficiale eccetera, aspetto che sicuramente verranno affrontato in studi successivi da parte del gruppo di ricerca.

6. Bibliografia

- ¹ Ashley K., Cordell D., Mavinic D., A brief history of phosphorus: from the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*, 84 (2011) 737–746.
- ² Brink J., World resources of phosphorus. Ciba Foundation, Symposium Sept 13–15 (1977) pp. 23–48.
- ³ Cordell D., Drangert J.-O., White S., The Story of phosphorus: global food security and food for thought., *Global Environ. Change* 19 (2009) 292–305.
- ⁴ IFA, Production and International Trade Statistics. International Fertilizer Industry Association, Paris (2006).
- ⁵ Z. Yuan, S. Pratt, and D.J Batstone, Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes, *Current Opinion in Biotechnology*, 23 (2012) 878–883.
- ⁶ Bunce J.T., Ndam E., Ofiteru I.D., Moore A., Graham D.W, A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems, *Frontiers in Environmental Science* (2018).
- ⁷ Oehmen, A., Lemos, P. C., Carvalho, G., Yuan, Z., Keller, J., Blackall, L. L., Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale. *Water Res.* 41 (2007) 2271–2300.
- ⁸ Seviour R. J., Mino T., Onuki, M., The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. *FEMS Microbiol. Rev.* 27 (2007) 99–127.
- ⁹ Kim J.-O., Chung J., Implementing chemical precipitation as a pre-treatment for phosphorus removal in membrane bioreactor-based municipal wastewater treatment plants, *KSCE J. Civ. Eng.* 18 (2014) 956-963.
- ¹⁰ Shi J., Podola B., and Melkonian M., Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater using microalgae immobilized on twin layers: an experimental study. *J. Appl. Phycol.*, 19 (2007) 417–423.
- ¹¹ Sukacova K., Trtílek M., and Rataj T., Phosphorus removal using a microalgal biofilm in a new biofilm photobioreactor for tertiary wastewater treatment. *Water Res.*, 71 (2015) 55–63.
- ¹² Cornel P., and Schaum C., Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Sci. Technol.*, 59 (2009) 1069–1076.
- ¹³ Whalley M., Laidlaw S., Steel P., and Shiskowski D., Meeting ultra-low effluent phosphorus in small, cold-climate WWTFs. *Proc. Water Environ. Fed.* (2013) 213–217.

-
- ¹⁴ Dai, H., Lu, X., Peng, Y., Zou, H. and Shi, J., An efficient approach for phosphorus recovery from wastewater using series-coupled air-agitated crystallization reactors, *Chemosphere*, 165 (2016) 211–220.
- ¹⁵ Inglezakis, V. and Pouloupoulos, S., *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, First edition, Elsevier Science (2006).
- ¹⁶ Dabrowski, A., *Adsorption--from theory to practice*, *Advances in colloid and interface science*, 93(1–3), (2001) pp. 135–224.
- ¹⁷ Y. Yao, B. Gao, M. Inyang, A.R. Zimmerman, X. Cao, P. Pullammanappalil, L. Yang, Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 6273-6278.
- ¹⁸ Y. Yao, B. Gao, M. Inyang, A.R. Zimmerman, X. Cao, P. Pullammanappalil, L. Yang, Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings, *Hazardous Materials*, 190 (2011) 501-507.
- ¹⁹ Liu C., Li Y., Luan Z., Chen Z., Zhang Z., Jia Z., Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007) 1166–1170.
- ²⁰ Lu, S. G., Bai, S. Q., Zhu, L. and Shan, H. D., Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash', *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 95–101.
- ²¹ Xu R., Zhang M., Mortimer R.J.G., Pan G., Enhanced phosphorus locking by novel lanthanum/aluminum–hydroxide composite: implications for eutrophication control, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 3418–3425.
- ²² B.D. Martin, S.A. Parsons and Jefferson B., Removal and recovery of phosphate from municipal wastewaters using a polymeric anion exchanger bound with hydrated ferric oxide nanoparticles, *Water Science and Technol.*, 60 (2009) 2637-2645.
- ²³ Pan B., Han F., Nie G., Wu B., He K., Lu L., New strategy to enhance phosphate removal from water by hydrous manganese oxide, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 5101–5107.
- ²⁴ Borggard O.K., Raben-Lange B, Gimsing A.L, Strobel B.W., Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides, *Geoderma*, 127 (2005) 270-279.
- ²⁵ Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M., Interaction of anionic pollutants with Al-based adsorbents in aqueous media – a review, *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 443–456.

-
- ²⁶ Huang, W. Y., Zhu Y., Tang J. P., Yu X., Wang X. L., Li D., Zhang Y.M., Lanthanum-doped ordered mesoporous hollow silica spheres as novel adsorbents for efficient phosphate removal. *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 8839–8848.
- ²⁷ Ross G., Haghseresht F., Cloete T.E., The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock®, a phosphorus binding clay, *Harmful Algae*, 7 (2008) 545–550.
- ²⁸ Su Y., Yang W., Sun W., Li Q., Shang J.K., Synthesis of mesoporous cerium–zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water, *Chem. Eng. J.* 268 (2015) 270–279.
- ²⁹ Wang Z., Xing M., Fang W., Wu D., One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water, *Applied Surface Science*, 366 (2016) 67-77.
- ³⁰ Lin J., Wang X., Zhan Y., Effect of precipitation pH and coexisting magnesium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide, *Journal of environmental sciences*, 76 (2018) 167-187
- ³¹ Liu H., Sun X., Yin C., Hu C., Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂, *Journal of Hazardous Material*, 151 (2008) 616–622
- ³² Su Y., Cui H., Li Q., Gao S., Shang J.K., Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Water Research*, 47 (2013) 5018-5026.
- ³³ Kang S.A., Li W., Lee H.E., Phillips B.L., Lee Y.J., Phosphate uptake by TiO₂: batch studies and NMR spectroscopic evidence for multisite adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 455–461.
- ³⁴ Blaney L. M., Cinar S., SenGupta A. K., Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Research* 41 (2007) 1603-1613.
- ³⁵ Puttamraju P., SenGupta A. K., Evidence of tunable on-off sorption behaviors of metal oxide nanoparticles: role of ion exchanger support. *Ind Eng Chem Res*, 45 (2006) 7737–7742.
- ³⁶ Sengupta A.K., Cumbal L.H., US patent: US 7291578 (2005).
- ³⁷ Pan B.C., Chen X.Q., Zhang W.M., Pan B.J., Shen W., Zhang Q.J., Du W., Zhang Q.X., Chen J.L., Chinese patent: CN 200510095177.5 (2007).
- ³⁸ X. You, D. Guaya, A. Farran, C. Valderrama, and J.L. Cortina, Phosphate removal from aqueous solution using a hybrid impregnated polymeric sorbent containing hydrated ferric oxide (HFO), *Chemical Technology and Biotechnology*, 91 (2015) 693–704.

-
- ³⁹ Pan B., Jun W., Pan B., Lv Lu, Zhang W., Xiao L., Wang X., Tao X., Zheng S., Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents, *Water Research*, 43 (2009) 4421–4429.
- ⁴⁰ SenGupta S. and Pandit A., Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer; *Water Research*, 45 (2011) 3318-3330.
- ⁴¹ Martin B.D., De Kock L., Gallot M., Guery E., Stanowski S., MacAdam J., McAdam E.J., Parsons S.A. and Jefferson B., Quantifying the performance of a hybrid anion exchanger/adsorbent for phosphorus removal using mass spectrometry coupled with batch kinetic trials, *Environmental Technology*, 39 (2017) 2304-2314.
- ⁴² Genz A., Baumgarten B., Goernitz M., Jekel M., NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide, *Water Research*, 42 (2008) 238-248.
- ⁴³ Gu B., Schmitt J., Chen Z, Llang L, McCarthy JF, Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models, *Environ. Sci. Technol.* (1994) 38-48.
- ⁴⁴ Hiemstra T., Antelo J., van Rotterdam A.M.D, van Riemsdijk W.H., Nanoparticles in natural system II: the natural oxide fraction at interaction with natural organic matter and phosphate, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (2010) 59-69.
- ⁴⁵ Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S., Linge K., Removal of natural organic matter by ion exchange, *Water Research*, 36 (2002) 5057-5065.
- ⁴⁶ Tan Y, Kilduff J.E., Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins, *Water Research*, 41 (2007) 4211-4221.
- ⁴⁷ Shuang C., Wang M., Zhou W., Li A., Enhanced adsorption and antifouling performance of anion-exchange resin by the effect of incorporated Fe₃O₄ for removing humic acid, *Water Research*, 47 (2013) 6406–6414.
- ⁴⁸ Lin J.C. and SenGupta A.K., Hybrid anion exchange fibers with dual binding sites: Simultaneous and reversible sorption of perchlorate and arsenate, *Environmental Engineering Science*, 26 (2009) 1673-1683.
- ⁴⁹ Nur T., Johir M.A.H., Loganathan P., Nguyen T., Vigneswaran S., Kandasamy J., Phosphate removal from water using an iron oxide impregnated strong base anion exchange resin *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1301–1307.
- ⁵⁰ Levenspiel O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York.

-
- ⁵¹ Park K.Y., Song J.H., Lee S.H, Kim H.S., Utilization of a Selective Adsorbent for Phosphorus Removal from Wastewaters, *Environmental Engineering Science*, 9 (2010) 805-810.
- ⁵² Choi J., Chung J., Lee W., Kim J., Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34 (2016) 198–203.
- ⁵³ Pitakteeratham N., Hafuka A., Satoh H., Watanabe Y., High efficiency removal of phosphate from water by zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure immobilized on polymer matrix, *Water Research*, 47 (2013) 3583-3590.
- ⁵⁴ Afridi M.N., Lee W., Kim J., Effect of phosphate concentration, anions, heavy metals, and organic matter on phosphate adsorption from wastewater using anodized iron oxide nanoflakes, *Environmental Research* (2019) 171 (2019) 428–436.
- ⁵⁵ Li G., Gao S., Zhang G., Zhang X., Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxides, *Chemical Engineering Journal*, 235 (2013) 124-131.
- ⁵⁶ Deliyanni E.A., Peleka E.N., Lazaridis N.K., Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite, *Separation and Purification Technology*, 52 (2007) 478–486.
- ⁵⁷ You X., Valderrama C., Soldatov V., Cortina J.L., Phosphate recovery from treated municipal wastewater using hybrid anion exchangers containing hydrated ferric oxide nanoparticles, *Chemical Technology and Biotechnology*, 93 (2017) 358-364
- ⁵⁸ Tobis J., Vortmeyer D., The near-wall channelling effect on isothermal constant pattern adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, 43 (1988) 1363–1369.
- ⁵⁹ Jadhav S.V., Pangarkar V.G., Particle-liquid mass transfer in three-phase sparged reactors: scale-up effects, *Chem. Eng. Sci.*, 46 (1990) 919–927.