

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE in ANALISI E GESTIONE
DELL'AMBIENTE

TESI DI LAUREA in Principi di Gestione del Territorio

**“Efficacia della rimozione di fosforo in soluzioni
acquose mediante tre diversi mezzi filtranti a base di
biochar”**

RELATORE:

Prof. Nicolas Greggio

CORRELATRICE:

Dott.ssa Carlotta Carlini

CANDIDATA:

Alessia Alcantarini

III Sessione di Laurea

Anno Accademico 2019-2020

Sommario

1	INTRODUZIONE	1
1.1	IL FOSFORO	1
1.1.1	EUTROFIZZAZIONE.....	2
1.2	CHE COSA È IL BIOCHAR	3
1.2.1	TECNOLOGIE DI PRODUZIONE DEL BIOCHAR	5
1.2.2	CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DEL BIOCHAR.....	7
1.3	BIOCHAR NELLA GESTIONE AMBIENTALE E I SUOI USI.....	9
1.4	BIOCHAR NELLA LEGISLAZIONE ITALIANA	11
1.5	BIOCHAR COME MATERIALE FILTRANTE	15
1.5.1	RECUPERO DEL FOSFORO ATTRAVERSO IL BIOCHAR.....	16
1.5.2	BIOCHAR MODIFICATI PER MIGLIORARE LA RIMOZIONE DI NUTRIENTI 17	
1.6	ACQUE REFLUE E NORMATIVA ITALIANA	20
1.6.1	CAVIRO EXTRA	22
1.7	OBIETTIVI	25
2	MATERIALI E METODI	26
2.1	PRODUZIONE DEI MEZZI FILTRANTI A BASE DI BIOCHAR	26
2.2	PRODUZIONE ACQUE SINTETICHE	28
2.3	ACQUE REFLUE CAVIRO	28
2.4	PIANO DI LAVORO	30
2.5	CROMATOGRAFIA IONICA.....	32
2.6	TEST DI CESSIONE BIOCHAR	35
2.7	ESPERIMENTO PRELIMINARE SU BIOCHAR ROMAGNA CARBONE	38
2.8	TEST DI ADSORBIMENTO	40
2.8.1	TEST SU ACQUE SINTETICHE	41
2.8.2	CONTROLLO DEL pH CON CO ₂	41
2.8.3	TEST SU ACQUE REALI	45
3	RISULTATI.....	46
3.1	RISULTATI PRODUZIONE BIOCHAR	46
3.2	RISULTATI TEST CESSIONE BIOCHAR	47
3.3	RISULTATI TEST PRELIMINARE ROMAGNA CARBONE	49
3.4	RISULTATI TEST DI ADSORBIMENTO.....	52
3.4.1	RISULTATI TEST SU ACQUE SINTETICHE.....	52
3.4.2	RISULTATI TEST A pH CONTROLLATO	58
3.4.3	RISULTATI TEST SU ACQUE REALI.....	62

3.5	SPECIE ANIONICHE NELLE ACQUE CAVIRO	65
4	DISCUSSIONE.....	69
5	CONCLUSIONI	76
6	BIBLIOGRAFIA	78
7	MATERIALI SUPPLEMENTARI	82

ABSTRACT

Il fosforo è una risorsa fondamentale per il mondo agricolo le cui riserve si stanno esaurendo. Ciò implica l'urgenza di modificarne la sua gestione, caratterizzata attualmente da un eccessivo uso, seguito da perdite sostanziali, in particolare verso i corpi idrici superficiali, alimentando la problematica dell'eutrofizzazione. L'obiettivo della tesi è quello di valutare l'efficacia di rimozione di fosfato da acque, sia sintetiche che reali, mediante tre materiali filtranti a base di biochar. Il primo è un biochar utilizzato tal quale prodotto dall'azienda Romagna Carbone, gli altri due sono biochar prodotti in muffola a 850 °C costituiti da un 60% di biomassa di legno e il 40% costituito da due differenti tipologie di materiale carbonatico.

I test di adsorbimento dei fosfati sono stati svolti su acque sintetiche prodotte in laboratorio caratterizzate da concentrazione nota di fosfato: 10, 100 e 1000 mg/l. Gli stessi test sono stati ripetuti anche su acque reflue reali provenienti dalla bioraffineria Caviro Extra.

I test sono stati condotti ponendo i differenti compositi in contatto con l'acqua da trattare in rapporto solido-liquido di 1:1000 per differenti tempi di contatto: 15, 30 e 60 minuti. L'acqua poi viene filtrata e analizzata in cromatografia ionica con colonna anionica. I risultati sono ottenuti confrontando la concentrazione di fosfati presenti nell'acqua prima e dopo il trattamento.

Il biochar modificato con materiale carbonatico si è dimostrato essere un materiale efficace per il trattamento di acque reflue prima del loro smaltimento con percentuali di fosfato rimosso fino al 99%, risultano invece inefficaci i trattamenti con il solo biochar di Romagna Carbone. Determinante è stata l'addizione di materiale carbonatico al biochar che ne ha modificato la carica superficiale – solitamente negativa - trasformandola in positiva e quindi capace di avere interazione con gli anioni del fosfato comportandone una rimozione dall'acqua.

1 INTRODUZIONE

1.1 IL FOSFORO

L'impatto umano sul ciclo globale del fosforo è iniziato sostanziale negli ultimi 150 anni e continuerà a dominare il ciclo naturale del fosforo anche in futuro (Filippelli, 2019). Per via della sua reattività, il fosforo non esiste allo stato nativo in natura; è tuttavia ampiamente presente in numerosi minerali (Smith et al., 2013). Le rocce fosfatiche, principalmente costituite da apatite (un fosfato di calcio impuro avente la seguente formula molecolare: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}, \text{OH}, \text{Cl}]$) sono un'importante fonte commerciale di questo elemento (Reinhard et al., 2017).

Tra i principali impieghi del fosforo c'è la produzione di fertilizzanti indispensabili in agricoltura; senza fertilizzanti a base di fosfato la fertilità del suolo sarà 1/10 di quella attuale riducendo enormemente la produzione di cibo.

Il ciclo biogeochimico del fosforo, a causa del processo di sedimentazione delle rocce, è misurabile in millenni. La durata del ciclo e l'alterazione dell'equilibrio consumo-rigenerazione rendono l'elemento una risorsa non rinnovabile. Attualmente non esiste un sostituto sintetico del fosforo, è quindi necessario determinare quanto potranno ancora durare le riserve di fosforo attualmente esistenti. Tali riserve, intese come giacimenti di rocce fosfatiche, sono relativamente limitate e i 24 maggiori giacimenti sono localizzati in pochi stati, in particolare Marocco, Sud Africa e Cina. In Europa, attualmente, esiste un'unica miniera operativa in Finlandia (Dawson & Hilton, 2011). Fare una stima delle riserve e delle risorse di rocce fosfatiche e quantificare la loro durata per il prossimo futuro è un processo estremamente complesso che dipende da numerosi fattori quali il rapporto costi-efficienza del processo di estrazione mineraria, e la tecnologia disponibile sia per l'estrazione mineraria sia per la ricerca di nuovi giacimenti.

Il fosforo bianco viene estratto dall'apatite per arrostitimento in fornace in presenza di carbone e silice. Il fosforo elementare si libera come vapore che viene raccolto e conservato sotto acido fosforico. Il fosforo trova diversi impieghi, tra cui la sua fondamentale presenza nei fertilizzanti poiché costituisce un fondamentale nutriente in agricoltura insieme ad azoto e potassio.

Secondo l'US Geological Survey (USGS), gli agricoltori americani sono i più produttivi al mondo e gli Stati Uniti sono un grande produttore di fertilizzanti sia per uso domestico sia per l'esportazione. Il fosforo è un elemento necessario per la nutrizione sia animale sia vegetale.

Ci sono diversi impatti ambientali associati all'estrazione del fosforo minerario. L'estrazione dei nutrienti necessari richiede l'uso di terra, acqua ed energia per creare prodotti essenziali per la produttività agricola. Per questa ragione è bene ridurre gli impatti ambientali trovando tecniche di alternative di produzione e riuso del fosforo evitando che vada "perso" nelle acque reflue e di scolo agricole (Bonazzi, 2018).

I rifiuti liquidi di molte aziende e industrie contengono spesso alte quantità di fosforo. Anche acque derivanti dall'agricoltura sono cariche di fosforo. Infine, delle case vengono ogni anno espulse tonnellate di fosforo tramite gli scarichi domestici. Il biochar può essere una soluzione per il recupero di questo fosforo dai residui in cui è presente in concentrazione sufficiente.

1.1.1 EUTROFIZZAZIONE

L'eutrofizzazione dell'acqua è uno dei principali problemi di inquinamento dell'acqua in tutto il mondo. I principali responsabili sono gli ioni nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}). Si concentrano in soluzione a causa delle attività umane, con conseguente degrado di qualità dell'acqua e anche dell'ambiente in cui si trovano (Yin et al., 2018). Una delle prime definizioni di eutrofizzazione coniate risale agli anni '70 ad opera dell'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico): "l'eutrofizzazione è un arricchimento delle acque dei sali nutritivi che provoca cambiamenti tipici quali l'incremento della produzione di alghe e piante acquatiche, l'impoverimento delle risorse ittiche, la generale degradazione della qualità dell'acqua ed altri effetti che ne riducono e precludono l'uso".

Il fenomeno, che negli ultimi decenni ha assunto dimensioni rilevanti anche in Italia, interessa gran parte dei nostri laghi, alcuni corsi d'acqua e le acque marine e costiere. Le fonti dei nutrienti possono essere suddivise in "diffuse" e in "localizzate". Per fonti diffuse intendiamo le precipitazioni atmosferiche, il suolo agricolo e le aree urbane. Per le fonti localizzate è invece possibile individuare un'area circoscritta e la sua causa; le identifichiamo negli effluenti domestici, negli scarichi di allevamenti animali e negli scarichi ed emissioni industriali.

L'aumento di sali nutritivi nell'ecosistema acquatico genera un aumento della proliferazione di alghe microscopiche che, a loro volta, non essendo smaltite dai consumatori primari, determinano una maggiore attività batterica; e aumenta così il consumo globale di ossigeno, e la mancanza di quest'ultimo provoca alla lunga condizioni di anossia e la morte dei pesci (Smith et al., 2013). Inoltre, quando le alghe muoiono, vi è una conseguente forte diminuzione di ossigeno a causa dei processi di decomposizione e fermentazione associati che liberano grandi quantità di ammoniaca, metano e acido solfidrico, rendendo l'ambiente inospitale anche per altre forme di vita. Al posto dei microrganismi aerobici subentrano quelli anaerobici che sviluppano sostanze tossiche (Yang et al., 2008). Molti studi hanno concluso che la gestione del fosforo e la gestione degli input di azoto è fondamentale per mantenere la qualità dell'acqua desiderabile e l'integrità dell'ecosistema. L'arricchimento in nutrienti interagisce con le condizioni sito specifiche, in particolare la stabilità ecologica del sistema, e la presenza di altri contaminanti, compresi gli agenti patogeni (Smith & Schindler, 2009). Potrebbero esserci anche collegamenti diretti tra l'eutrofizzazione e il rischio di malattia. Le malattie legate all'acqua sono una delle principali cause di mortalità umana nel mondo e le condizioni che si vengono a creare possono causare impatti importanti tra gli organismi acquatici. Inoltre l'eccessiva applicazione di letame su terreni coltivati può aumentare contemporaneamente il carico di fosforo, azoto e batteri coliformi potenzialmente pericolosi per le acque superficiali (Smith & Schindler, 2009).

Le strategie di prevenzione e contenimento dell'eutrofizzazione si possono rivolgere in modo specifico alla riduzione dei nutrienti rispettando i limiti imposti per gli scarichi in acque superficiali da parte delle industrie, allevamenti, agglomerati urbani oppure a interventi che concernono l'adozione di nuove tecnologie alternative nell'industria, nelle pratiche agricole e nella conduzione degli allevamenti (Salisbury, 1939).

1.2 CHE COSA È IL BIOCHAR

Biochar è un termine scientifico di nuova costruzione che unisce le parole bio (dal greco, vita) e char (dall'inglese, carbone). La definizione è stata proposta da IBI (International Biochar Initiative) ed è la seguente: " Biochar è un materiale solido ottenuto dalla conversione termochimica di biomasse in un ambiente con ossigeno limitato " (IBI, 2015). Secondo Lehmann e Joseph (2009), è definito come " *un prodotto ricco di carbonio quando la biomassa come legno, letame o foglie viene riscaldata in un ambiente chiuso con poco o*

in assenza di ossigeno ". Questo processo spesso rispecchia la produzione del carbone di legna, che è una delle più antiche tecnologie industriali sviluppate dall'umanità; tuttavia, riscontriamo la principale differenza tra carbone e biochar nel fine d'uso. Mentre il carbone di legna è impiegato come fonte di energia, il biochar è prodotto con l'intento di essere applicato nella gestione ambientale; ad esempio, come ammendante per il suolo per migliorarne la produttività, per lo stoccaggio del carbonio o la filtrazione dell'acqua percolante nel suolo. Il processo di produzione, insieme all'uso previsto, costituisce tipicamente la base per la sua classificazione e denominazione (Lehmann & Stephen, 2015).

Importante è sottolineare l'eterogeneità del biochar che può essere ottenuto da diverse tipologie di biomassa e da differenti processi di produzione (pirolisi, gassificazione, carbonizzazione idrotermale). A loro volta i processi possono essere diversi per la temperatura applicata (300-900 °C) e durata del processo. Il risultato ottenuto consiste in vari tipi di biochar che si diversificano per le loro caratteristiche.

1.2.1 TECNOLOGIE DI PRODUZIONE DEL BIOCHAR

Il biochar può essere prodotto con le seguenti tecnologie:

- **PIROLISI:** la pirolisi è un processo di decomposizione termochimica che avviene in totale assenza di ossigeno. La biomassa viene riscaldata da una fonte esterna ad oltre 400 °C, in un ambiente chiuso e privo di ossigeno: in questo modo non ci sono le condizioni perché si verifichi la combustione. I prodotti di pirolisi consistono in una fase solida, una fase liquida e una fase gassosa. La fase liquida è a sua volta composta da una fase acquosa e una fase oleosa. Questi prodotti sono biochar, bio-oil e syngas (Ahmad et al., 2014)

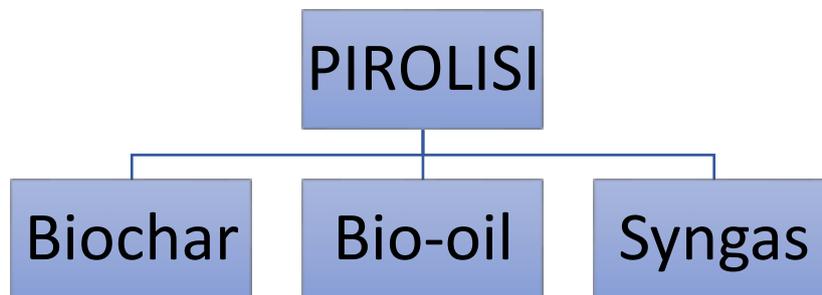


Figura 1 - Principali prodotti della pirolisi

Esistono differenti tipi di pirolisi, che si distinguono per durata del processo, che va da pochi secondi per la pirolisi veloce a giorni per la pirolisi lenta, e per la temperatura a cui avviene il processo.

La pirolisi lenta è caratterizzata da temperature di reazione particolarmente basse che, tipicamente, sono comprese tra i 300 °C e i 500 °C e limitate velocità di riscaldamento della biomassa. I tempi di permanenza in assenza di ossigeno sono lunghi e variano da ore a giorni. Si ottiene una quantità elevata di solidi carbonizzati (char), circa il 35% della biomassa di partenza (Ahmad et al., 2014).

La pirolisi convenzionale è caratterizzata da moderate velocità di riscaldamento (circa 20 °C/s), temperature di reazione comunque inferiori a 600 °C e tempi di permanenza variabili tra 10 secondi e 10 minuti. Le quantità dei tre prodotti ottenuti sono pressoché simili con una percentuale leggermente più elevata di olio.

La pirolisi veloce prevede temperature di circa 500 °C e tempi di contatto relativamente brevi, tipicamente inferiori a 2 secondi. In questo caso il

prodotto prevalente della pirolisi è la frazione liquida che in questo caso può raggiungere fino al 75% della biomassa iniziale. L'obiettivo di questa tecnologia è portare rapidamente le particelle di biomassa alla temperatura ottimale e minimizzare l'esposizione della biomassa a regimi termici intermedi per i quali si andrebbe a favorire lo sviluppo di frazioni carbonizzate (Vaccari, 2016).

- **GASSIFICAZIONE:** La gassificazione procede tramite aria, ossigeno e vapore per ossidare parzialmente la materia prima. In confronto al processo di pirolisi, la gassificazione richiede alta temperatura (di solito superiore a 700 °C) e una piccola quantità di ossigeno e vapore (Wang & Wang, 2019). Essa fornisce al gassificatore l'energia termica necessaria ad autoalimentarsi e a sostenere il processo. Il processo di gassificazione è diviso schematicamente in tre fasi: una volta introdotta la sostanza organica di partenza nella camera di combustione essa viene essiccata con eliminazione dell'acqua residua; segue la decomposizione pirolitica in assenza di ossigeno che produce la vaporizzazione dei composti più volatili della sostanza organica con formazione di gas di pirolisi (CO, H₂, CO₂) e formazione di idrocarburi pesanti (TAR) e residuo solido (CHAR). La fase a seguire consiste nell'ossidazione parziale del Tar e del Char con il mezzo di gassificazione (aria, ossigeno o vapore acqueo) a temperature superiori a 700 °C (Chiaramonti et al., 2018). I prodotti sono: gas, con potere calorifico medio-basso costituito da CO, H₂, CO₂, CH₄; tar, ovvero una frazione composta da idrocarburi pesanti condensabili a temperatura ambiente; residuo solido (char), costituito dalla frazione inerte del materiale trattato.

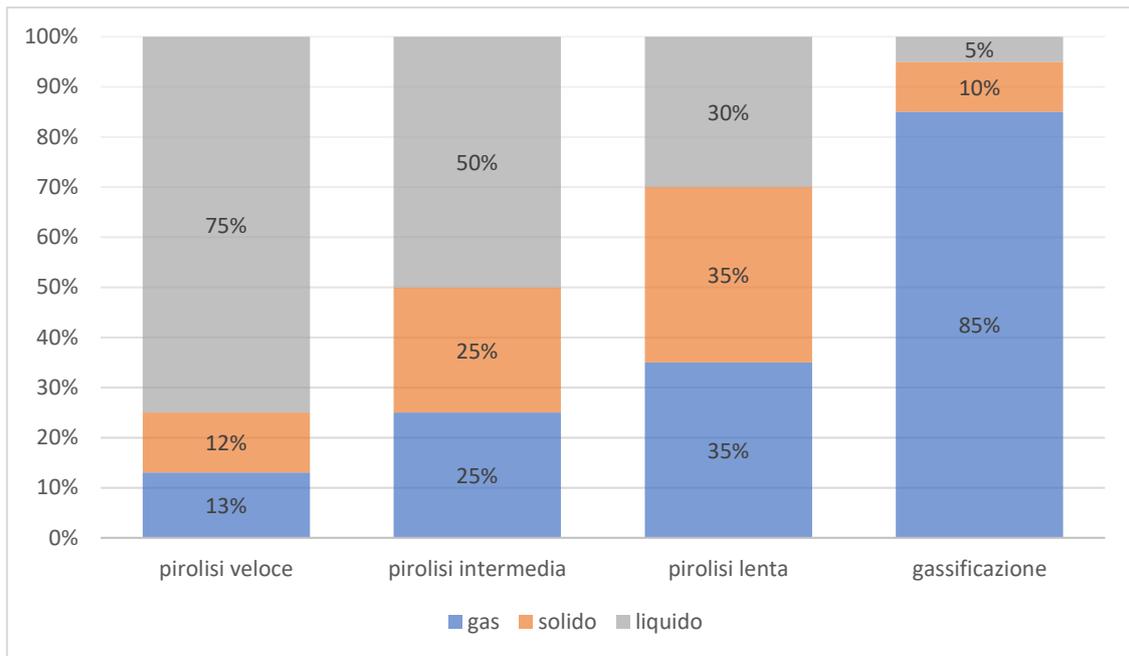


Figura 2 – Percentuali di biochar, olio e gas ottenuti dalle diverse tecnologie di produzione

- **HTC - CARBONIZZAZIONE IDROTERMALE:** HTC è un processo di conversione termica che converte la materia prima iniziale in un prodotto solido carbonioso condensato, chiamato biochar, ma a volte indicato anche come hydrochar, e un residuo acquoso ricco dei nutrienti presenti nella materia prima. Il processo HTC simula quelle condizioni che in natura hanno portato il materiale vegetale a diventare torba o lignite. I fattori considerati sono infatti acqua, temperatura e pressione (Chiaramonti et al., 2018). La materia prima viene trattata in una soluzione acquosa con temperature comprese tra 150 °C e 350 °C, da 30 minuti a 16 ore, sotto la pressione generata dall'evaporazione dell'acqua, con rese biochar comprese tra il 40% e il 70%. Questa tecnologia richiede che la materia prima abbia un alto contenuto di acqua iniziale. Produce prodotti solidi, liquidi e gassosi (Meyer et al., 2011).

1.2.2 CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE DEL BIOCHAR

Molti sono i fattori che concorrono a determinare le caratteristiche del biochar; primi fra tutti il processo adottato per la sua produzione e la tipologia di biomassa utilizzata. Questo comporta che esistano tipi di biochar notevolmente diversi sia per struttura morfologica, sia per composizione chimica. Se effettuiamo un confronto tra la biomassa di partenza e il

biochar, quest'ultimo è caratterizzato da un maggiore contenuto di carbonio e una minore presenza di idrogeno e ossigeno (Chiaramonti et al., 2018). Grazie a queste caratteristiche il biochar ha un'elevata stabilità chimica e un'altrettanta elevata porosità; infatti a seconda delle condizioni operative cui è stato prodotto può possedere una superficie specifica dell'ordine di centinaia di m²/g (Wang & Wang, 2019).

Molti ricercatori sottolineano, inoltre, la forte influenza che la temperatura del processo ha sulla struttura fisica del biochar come: la superficie totale e la distribuzione della dimensione dei pori (Lehmann & Stephen, 2015)(Uchimiya et al., 2011). La temperatura del processo influenza la quantità di composti organici volatili rilasciati dalla materia prima di partenza con conseguente sviluppo di porosità; all'aumentare della temperatura più composti organici volatili sono rilasciati più pori si andranno a formare.

Si può quindi affermare che oltre alla temperatura del processo, l'area superficiale del biochar dipende da altri fattori come, la materia prima di partenza ed il suo contenuto di ceneri.

Un parametro che ha un ruolo attivo nel determinare la struttura del biochar è la massima temperatura di processo. All'aumentare di questo parametro il char da amorfo assume una struttura sempre più cristallina, in cui gli anelli aromatici si vanno a disporre in fogli sempre meno casuali e con una più uniforme spaziatura (Chiaramonti et al., 2018). Durante il processo di conversione si ha la formazione di gruppi chimici funzionali sia sulla superficie esterna, sia su quella dei pori; questi gruppi possono donare o accettare elettroni fungendo da siti con proprietà sia acido che basiche, idrofobiche o idrofile. La distribuzione e attivazione di questi siti funzionali dipendono sempre dalla biomassa utilizzata e dalle condizioni del processo produttivo (Chiaramonti et al., 2018).

Tipicamente, la porosità del carbone è stata classificata secondo le convenzioni IUPAC distinguendo tra macropori (diametro >50 nm), mesopori (i pori con diametri compresi tra 2 nm e 50 nm) e micropori (diametro < 2nm) (Gray et al., 2014). Essi influiscono molto sull'area superficiale del biochar e sono responsabili dell'alta capacità di adsorbimento di molecole di piccole dimensioni come gas e comuni solventi (Lehmann & Stephen, 2015). L'assorbimento di acqua nei mezzi porosi dipende da forze capillari, che possono agire per abilitare o prevenire l'entrata di acqua nei pori. L'intensità delle forze capillari dipende dalla chimica di superficie e proprietà fisiche dei mezzi di collegamento. L'assorbimento totale di acqua per mezzo del biochar dipende da forze capillari e porosità totale, che rappresenta la massima teorica capacità di ritenzione idrica del mezzo. A seconda della materie prime e della produzione del biochar esso presenta ampi intervalli di porosità (Gray et al., 2014).

Le misurazioni di densità e porosità sono componenti necessari per comprendere sia gli effetti a breve e lungo termine dell'aggiunta e il trasporto di biochar nel suolo (Brewer et al., 2014).

L'adsorbimento è il meccanismo principale con cui biochar rimuove materiale come metalli pesanti e inquinanti organici. La capacità di adsorbimento del biochar ha collegamenti diretti alle sue proprietà fisico-chimiche come l'area superficiale, distribuzione delle dimensioni dei pori, gruppi funzionali e la capacità di scambio ionico superficiale (Wang & Wang, 2019).

1.3 BIOCHAR NELLA GESTIONE AMBIENTALE E I SUOI USI

L'adozione di strategie basate sul biochar per la produzione di energia, la gestione del suolo e il sequestro del carbonio dipende principalmente dall'individuo, dalle aziende e dagli agricoltori. Tuttavia, i governi nazionali e le organizzazioni internazionali potrebbero svolgere un ruolo fondamentale facilitando il processo di sviluppo tecnologico, soprattutto nelle fasi iniziali di ricerca e sviluppo.

L'utilizzo del biochar può avvenire in più settori poiché può essere impiegato per affrontare diversi obiettivi. Individuiamo quattro complementari e spesso sinergici obiettivi che possono motivare le applicazioni del biochar per la gestione ambientale: miglioramento del suolo; gestione dei rifiuti; mitigazione del cambiamento climatico; produzione di energia. Queste azioni, singolarmente o in combinazione, devono comportare un vantaggio sociale o finanziario o entrambi (Lehmann & Stephen, 2015).

- ❖ Biochar come ammendante per i suoli: il miglioramento e la conservazione della fertilità dei suoli sono necessità in molte regioni del mondo. Il biochar offre un'opportunità per migliorare fertilità del suolo e utilizzo efficiente dei nutrienti, dei materiali disponibili localmente e rinnovabili in modo sostenibile. L'utilizzo del biochar per la gestione ambientale non richiede nuove risorse, ma fa un uso più efficiente e più rispettoso dell'ambiente delle risorse esistenti (Wang & Wang, 2019).

Gli agricoltori in agroecosistemi con risorse limitate sono in grado di convertire i residui da biomassa in biochar senza compromettere la resa energetica e offrendo un rapido ritorno sull'investimento.

Il biochar, se applicato ai suoli, è un potente ammendante. La sua alta porosità aumenta la ritenzione idrica e quella degli elementi nutritivi che rimangono più a lungo

disponibili per le piante; migliora inoltre la struttura del terreno e le sue proprietà meccaniche (Chan et al., 2007). Molti studi hanno già dimostrato l'impatto positivo dell'applicazione del biochar sulle rese agricole diminuendo il fabbisogno di acqua e fertilizzanti (Vaccari et al. 2011). Le proprietà fisiche del biochar contribuiscono alla sua funzione di strumento per la gestione ambientale.

- ❖ Biochar per la gestione dei rifiuti: la gestione degli scarti animali e vegetali rappresenta un notevole impatto ambientale e un onere che porta all'inquinamento del suolo e delle acque superficiali. Questi rifiuti sono utilizzabili come risorse per la pirolisi (Lehmann & Stephen, 2015).

Trattare efficacemente i rifiuti solidi organici è importante per il loro corretto smaltimento. Molta attenzione è posta sul compostaggio che è un processo biologico durante il quale la materia organica va incontro a decomposizione e l'aggiunta di biochar ha un effetto diretto sui microrganismi, che influiscono ulteriormente sul compostaggio (Wang & Wang, 2019). Gli effetti del biochar sui microrganismi sono i seguenti: va a migliorarne l'habitat, le condizioni di vita e ne arricchisce la dieta; è quindi noto che l'aggiunta di biochar accelera la decomposizione di rifiuti solidi organici (Wang & Wang, 2019).

Una gestione appropriata dei rifiuti organici può aiutare nella mitigazione del cambiamento climatico indirettamente poiché comporta:

- diminuzione delle emissioni di metano dalle discariche;
- riduzione del consumo di energia industriale e delle emissioni dovute al riciclaggio, trasporto e smaltimento dei rifiuti;
- recupero di energia dai rifiuti.

- ❖ Biochar per la produzione di energia: nelle regioni che fanno affidamento sull'energia da biomasse, come è il caso anche per la maggior parte dell'Africa rurale vaste aree dell'Asia e dell'America Latina, la bioenergia da pirolisi offre più opportunità di produzione di energia efficiente rispetto alla combustione del legno. Inoltre amplia le opzioni per i tipi di biomassa che possono essere utilizzati per generare energia, andando oltre al legno per includere, ad esempio, residui di colture. La bioenergia, in generale, e la pirolisi, in particolare, possono contribuire in modo significativo a un futuro approvvigionamento di energia verde. Tuttavia, essa non sarà, probabilmente, in grado di risolvere il problema di crisi energetiche e soddisfare l'aumento globale di domanda di energia da sola (Lehmann & Stephen, 2015).

- ❖ Biochar per la mitigazione dei cambiamenti climatici: il cambiamento climatico ha suscitato crescente preoccupazione nel ridurre le emissioni di anidride carbonica nell'atmosfera. Il suolo, importante serbatoio di carbonio, gioca un ruolo importante nel ciclo globale del carbonio. Il sequestro del carbonio è stato proposto come un modo per mitigare l'emissione di anidride carbonica nel suolo. Il biochar di solito è resistente alla biodegradazione grazie alla sua struttura aromatica altamente condensata e si ritiene quindi che l'aggiunta di biochar al suolo sia un mezzo per sequestrare il carbonio atmosferico (CO₂) (Wang & Wang, 2019). Potrebbe contribuire fortemente alla riduzione di anidride carbonica in atmosfera: sarebbe possibile riportare nel terreno il carbonio che vi è stato sottratto sotto forma di combustibili fossili. Si tratterebbe, quindi, di un'opzione carbon-negative la quale, a differenza di altre che prevedono lo stoccaggio della CO₂ nelle miniere o nelle profondità marine, sarebbe economicamente più vantaggiosa e porterebbe, attraverso la pirolisi, anche ad una produzione non indifferente di energia (Lehmann & Stephen, 2015).

1.4 BIOCHAR NELLA LEGISLAZIONE ITALIANA

Col decreto ministeriale del 22 giugno 2015, pubblicato sulla Gazzetta ufficiale n. 186 del 12 agosto dello stesso anno, il biochar è stato ufficialmente incluso tra gli ammendanti ammessi in agricoltura (Dlgs 75/10, allegato 2, numero d'ordine 16).

La definizione di biochar adottata a livello legislativo comprende i materiali ottenuti dalla carbonificazione di soli prodotti e residui vergini di origine vegetale provenienti dall'agricoltura e dalla silvicoltura, escludendo di fatto i rifiuti e qualsiasi materia organica di origine animale. Inoltre, sono stati stabiliti limiti stringenti su metalli pesanti, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB) e diossine. Tale logica è finalizzata a un approccio estremamente cautelativo e conservativo nei confronti del suolo, controllando le matrici che possono essere possibili apportatrici di inquinanti e sostanze indesiderate.

N.	Denominazione del tipo	Modo preparaz. e componenti essenziali	Titolo minimo in elementi e/o sostanze utili	Altre indicazioni di denomin. del tipo	Elementi o sostanze utili il cui titolo deve essere dichiarato	Note
16	Biochar da pirolisi o da gassificazione	Processo di carbonizzazione di prodotti e residui di origine vegetale provenienti dall'agricoltura e dalla silvicoltura, oltre che da sanse di oliva, vinacce, crusconi, noccioli e gusci di frutta, cascami non trattati della lavorazione del legno, in quanto sottoprodotti delle attività commesse. Il processo di carbonizzazione è la perdita di idrogeno, ossigeno e azoto da parte della materia organica a seguito di applicazione di calore in assenza, o ridotta presenza, dell'agente ossidante, tipicamente l'ossigeno. A tale decomposizione termochimica è dato il nome di pirolisi o piroscissione. La gassificazione prevede un ulteriore processo ossido-riduttivo a carico del carbone prodotto da pirolisi.	C tot di origine biologica ^(a) % s.s. ≥ 20 Conducibilità elettrica (salinità) mS/m $\leq 1000^{(b)}$ pH _{sol} 4-12 Umidità % ≥ 20 per prodotti polverulenti ^(c) Ceneri % s.s. ≤ 60 H/C (molare) ^(c) $\leq 0,7$	Occorre dichiarare il tipo di processo di produzione impiegato (pirolisi o gassificazione) e le tipologie di biomasse utilizzate (es. pirolisi di legno di conifere)	Umidità % C tot di origine biologica % s.s. Ceneri % s.s. pH Conducibilità elettrica (salinità) mS/m Rapporto H/C (molare) Granulometria (passante mm 0,5-2-5) azoto tot % s.s. potassio tot % s.s. fosforo tot % s.s. calcio tot % s.s. magnesio tot % s.s. sodio tot % s.s. % C da carbonato max ritenzione idrica % m/m	^(a) sottratto il C da carbonati ^(b) per utilizzo quale componente dei substrati di coltivazione (allegato 4) ≤ 1000 ^(c) dato comunque da dichiarare. Per prodotto polverulento si intende, in questa sede, un prodotto nel quale la frazione < 2 mm risulta > del 50% ^(*) indice di stabilità del carbonio. Per il calcolo si deve utilizzare il dato del parametro C tot di origine biologica Sono inoltre fissati i seguenti parametri chimico-biologici: - test di fitotossicità / accrescimento (UNI EN 16086-1:2012) - prova di crescita in vaso con orzo primaverile; l'inibizione alla germinazione e/o alla crescita (con dose di utilizzo del prodotto del 25%) deve essere inferiore al 25% - IPA < 6 mg/kg s.s. - PCB < 0,5 mg/kg s.s. - Diossine < 9 ng I-TEQ/kg

Figura 3 - Caratteristiche del biochar per essere usato come ammendate. Estratto dell'allegato 2 del Dlg 75/10.

Per essere utilizzati o commercializzati i concimi devono soddisfare gli obblighi derivanti dalle direttive europee e recepiti della legge italiana e devono essere inclusi in un registro nazionale. Per inserire nuovi prodotti nel registro dei fertilizzanti, essi devono soddisfare determinati requisiti; le proprietà devono essere accuratamente caratterizzate dal punto di vista chimico-fisico e tossicologico utilizzando metodi standard ufficiali. È necessario che il processo di produzione sia tracciabile e standardizzato, e la società produttiva deve essere registrata nei registri dei produttori di fertilizzanti (Pozzi & Valagussa, 2020).

Dal momento che ogni biochar prodotto ha caratteristiche uniche, dovute alla diversa biomassa di partenza e ai diversi processi produttivi, non è possibile includere genericamente tutti i biochar nell'elenco degli ammendanti. Per risolvere questo problema a livello mondiale, l'organizzazione International Biochar Initiative (IBI) sta promuovendo un programma di certificazione del biochar, il cui obiettivo primario è quello di creare un sistema standardizzato e riconosciuto di certificazione. Per ottenere la certificazione i materiali devono essere conformi alle norme dell'IBI, quindi rientrare nei requisiti fisico-chimici e passare i test volti a identificare e quantificare la presenza di potenziali sostanze tossiche. Lo scopo finale del programma è fornire ai produttori di biochar la possibilità di certificare i loro prodotti per consentirne l'uso o la vendita come ammendante e, allo stesso tempo, garantirne la sicurezza (Camps & Wang, 2019).

Per quanto riguarda l'ambito europeo è stato da poco riscritto e approvato un nuovo regolamento europeo sui fertilizzanti: Regolamento (UE) 2019/1009 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 5 giugno 2019, che stabilisce norme relative alla messa a disposizione sul mercato di prodotti fertilizzanti dell'UE, che modifica i regolamenti (CE) n. 1069/2009 e (CE) n. 1107/2009 e che abroga il regolamento (CE) n. 2003/2003. È entrato in vigore il 16 luglio 2019; entrerà in applicazione dal 16 luglio 2022 e di conseguenza abrogherà nella medesima data il Reg. 2003/2003.

Nell'elenco delle Categorie di Materiali Costituenti (CMC) presenti nel nuovo Regolamento UE 1009:2019 comparirà il CMC 14 e cioè «materiale da pirolisi (secca o umida) e gassificazione». Esso viene descritto come “materiale carbonioso ottenuto da matrice organica che ha subito una conversione termochimica in limitata presenza di ossigeno” (Pozzi, 2020).

I materiali ammessi per la produzione di biochar sono i seguenti:

- Prodotti derivati e sottoprodotti di origine animale (Rif. Reg. CE 1069/2009)
- Organismi viventi o morti (o parti di essi), vergini o trattati esclusivamente in modalità manuale, meccanica, dissoluzione/estrazione in acqua, ad esclusione dei rifiuti municipali, fanghi di depurazione, fanghi industriali, fanghi da dragaggio
- Rifiuti vegetali dell'industria alimentare, rifiuti vegetali fibrosi della produzione di farine e di carta
- Rifiuti organici (Rif. Direttive CE 2001/77 e 2003/30)
- Residui della produzione di bioetanolo e biodiesel
- Additivi (massimo 25%)

I test di cessione sono analisi di routine nella classificazione di inerti, terreni, dei rifiuti e dei compost, nonché utilizzati per una stima della capacità di lavaggio delle matrici dei filtri a sabbia o carbone. Queste attività sono normate a livello comunitario e nazionale, esistono decreti attuativi nazionali e regionali e numerose linee guida pubblicate da enti di ricerca e controllo come ISPRA e le ARPA ad interpretazione e a tutela della corretta applicazione delle normative. I test di cessione rispettano una serie di metodologie generalmente codificate da norme Standard UNI EN, in particolare i due riferimenti principali per la legge italiana sono la UNI EN 10802-2004 e la UNI EN 12457-2004.

In generale, qualsiasi matrice solida collocata in ambiente non rimarrà inalterata ma verrà notevolmente influenzata da agenti atmosferici e da agenti biochimici. In modo naturale accade che alcuni composti mobili di questa matrice solida possano essere biochimicamente alterati e dilavati dalle piogge, migrando negli strati di terreno sottostanti fino, potenzialmente, ad arrivare in falda. È quindi necessario controllare attraverso test opportuni i composti rilasciati da una matrice solida poiché questi possono essere dannosi per l'ambiente e per l'uomo. In ambito normativo e di controllo ambientale è necessario un'analisi standardizzabile e veloce. Il test di cessione è una risposta a questa necessità, in cui la valutazione della progressiva percolazione nel tempo viene accorciata stimando direttamente il massimo rilascio (cessione) possibile di sostanze e composti, con un lavaggio a partire dal campione solido iniziale. Conoscere il massimo rilascio possibile dei potenziali contaminanti contenuti in un terreno o rifiuto, permette di calcolare (mediante analisi di rischio o analogia con valori ambientali di fondo) quale sia il massimo rilascio accettabile e fissare dei valori di legge che debbano essere rispettati per depositare terreni e rifiuti. Queste considerazioni sono estendibili anche ai mezzi porosi non depositati in ambiente ma comunque soggetti a percolazione, come i lavaggi dei filtri a sabbia e carbone o alcune matrici di processi industriali.

1.5 BIOCHAR COME MATERIALE FILTRANTE

L'applicazione del biochar come materiale filtrante delle acque sta guadagnando un interesse crescente grazie alla disponibilità di materia prima, la semplicità dei metodi di preparazione e le loro proprietà fisico-chimiche migliorate (Ahmad et al., 2014). Recentemente, l'uso di biochar come adsorbente ha attirato ampia attenzione grazie alle sue caratteristiche economiche e rispettose dell'ambiente, soprattutto nella rimozione di inquinanti organici o inorganici dall'acqua (Yin et al., 2018). L'efficacia del biochar per rimuovere gli inquinanti organici e inorganici dipende dalla sua superficie, dalla distribuzione e dimensione dei pori, dai gruppi funzionali superficiali e dalla dimensione delle molecole da rimuovere, mentre la struttura fisica e le proprietà superficiali del biochar dipendono dalla natura della materia prima e dal metodo e condizioni di preparazione. Ad esempio, la pirolisi ad alte temperature generalmente produce biochar idrofobici con maggiore superficie e volume di micropori, che gli consentono di essere più adatto per l'assorbimento di contaminanti organici, mentre i biochar prodotti a basse temperature sono di più piccole dimensione dei pori, area superficiale inferiore e gruppi funzionali contenenti ossigeno superiore e sono più adatti a rimuovere contaminanti inorganici (Rajapaksha et al., 2016). Nel campo del trattamento delle acque, il biochar può avere ampie prospettive di applicazione (Enaime et al., 2020).

La superficie del biochar è caratterizzata dalla sua eterogeneità che consente diversi meccanismi di assorbimento. Il meccanismo di adsorbimento dipende dalla natura dei contaminanti e dalle proprietà chimiche della superficie adsorbente (Wang & Wang, 2019).

L'adsorbimento di un adsorbato da parte di un adsorbente è controllato dal volume accessibile di micropori. I materiali adsorbenti contengono pori di varie dimensioni: micropori, mesopori e macropori in base alla larghezza dell'apertura (Enaime et al., 2020). La dimensione e la distribuzione dei pori dipendono in gran parte dalle condizioni sperimentali utilizzate durante la produzione di biochar. I micropori sono segnalati come i più abbondanti all'interno della struttura del biochar e responsabili della sua elevata capacità di adsorbimento. Il biochar prodotto dalla pirolisi ad alte temperature contiene un volume elevato di micropori compreso tra il 50% e il 78% dei pori totali (Weber & Quicker, 2018).

Anche la dimensione dell'adsorbato è un parametro importante che controlla il tasso di assorbimento del biochar: un adsorbato di grandi dimensioni può causare l'esclusione o il

blocco dei siti di assorbimento, un adsorbato di dimensioni più piccole riduce il trasferimento di massa e aumentare la forza di penetrazione di Van der Waal dell'adsorbato nell'adsorbente. Il tasso di adsorbimento del biochar dipende anche dai tipi e dai livelli dei gruppi funzionali superficiali. La distribuzione dei gruppi funzionali superficiali è determinata dalla composizione chimica della materia prima, dal metodo di carbonizzazione e dalla temperatura di carbonizzazione (Ahmad et al., 2014).

1.5.1 RECUPERO DEL FOSFORO ATTRAVERSO IL BIOCHAR

Preoccupazione crescenti per l'esaurimento delle riserve naturali di fosforo, dopo le stime per la sua fine entro in 2050, ha stimolato i ricercatori a cercare il riutilizzo o il riciclaggio di questo elemento (Bolton et al., 2019).

Il biochar generato dopo la pirolisi di residui vegetali o animali è caratterizzato da diversi benefici del suolo, come maggiori qualità fisiche, aumento microbico, biomassa e carbonio organico del suolo, nonché rimozione di xenobiotici, azione per recuperare ambienti contaminati. A questi aspetti positivi, si aggiunge la capacità del biochar di essere impiegato come un potente adsorbente di fosforo, che può agire nel recupero di acque eutrofiche. Quindi il fosforo delle acque eutrofiche residue può essere riutilizzato. Il recupero di fosforo in soluzione/sospensione e la successiva applicazione al terreno come fertilizzante fosfatico sta diventando un'idea sempre più diffusa, chiudendo così un ciclo di utilizzo del fosforo che ne garantisce anche il riutilizzo aumentando il tempo per l'esaurimento delle riserve mondiali di fosfato nelle rocce (Novais et al., 2018).

Per capire quali sono le ragioni di questo comportamento del biochar andiamo a indagare sulle sue caratteristiche chimico-fisiche come la superficie specifica e la presenza di vari gruppi funzionali sulla superficie che gli consentono di attrarre e adsorbire gli inquinanti sia nel suolo che in soluzioni acquose. Queste caratteristiche dipendono dal processo di produzione e dalla materia prima di partenza (Carey et al., 2015).

Sono stati effettuati studi a sostegno di questa ipotesi infatti risultati empirici e calcolati rafforzano l'ipotesi di ricerca del biochar e il suo potenziale adsorbente per ridurre o eliminare BOD ad alta resistenza negli scarichi di acque reflue da impianti di trasformazione alimentare che poi successivamente può essere utilizzato come un efficace ammendante del suolo (Barber et al., 2018).

Andando più nel dettaglio esaminiamo il fosforo che sarà l'elemento di interesse di questo elaborato. Il fosforo (P) è un nutriente essenziale, che in concentrazioni eccessive dai sistemi di trattamento delle acque reflue può causare l'eutrofizzazione dei corsi d'acqua. L'uso di substrati di adsorbimento sta diventando un metodo comune per la rimozione di fosforo dalle acque reflue migliorandone la qualità. Per ottenere una rimozione prolungata del P dai sistemi passivi di trattamento delle acque reflue, come zone umide costruite, è essenziale selezionare substrati con un'elevata capacità di trattenere fosforo che possono essere sostituiti quando saturi (Bolton et al., 2019).

1.5.2 BIOCHAR MODIFICATI PER MIGLIORARE LA RIMOZIONE DI NUTRIENTI

Nonostante il notevole interesse scientifico verso gli usi tal quali del biochar in ambito ambientale, ampia attenzione è stata recentemente focalizzata sulla modifica del biochar con nuove strutture e proprietà superficiali al fine di migliorare la sua efficacia di bonifica e i suoi benefici ambientali (Rajapaksha et al., 2016).

Con lo sviluppo della ricerca nel campo del biochar come metodo economico per il trattamento delle acque ricche in nutrienti, si è scoperto che il biochar incontaminato ha una capacità limitata di adsorbire i nitrato e fosfato per le sue limitate funzionalità, mentre il suo adsorbimento subisce un notevole miglioramento dopo una serie di funzionalizzazioni (Yin et al., 2018). I metodi di modifica sono diversi: l'attivazione chimica con acidi può regolare la modifica del gruppo funzionale di superficie del biochar; la modifica con agenti ossidanti può aumentare il contenuto di ossigeno nei gruppi sulla superficie del biochar; la modifica con ioni metallici o ossidi metallici può aumentare la capacità di adsorbimento e il magnetismo (Wang & Wang, 2019).

Lo sviluppo di metodi per funzionalizzare i biochar allo scopo di migliorare la loro capacità di adsorbimento degli inquinanti inorganici o di espandere l'ampiezza di inquinanti che possono essere rimossi dalla soluzione acquosa è sempre sotto l'attenzione di nuovi studi. L'attivazione fisica e chimica del biochar può aumentare la superficie e aumentare l'abbondanza di gruppi funzionali ossigenati per aumentare l'adsorbimento dei cationi. L'incorporamento di materiali sulla superficie può alterarne le proprietà creando compositi a base di biochar, consentendo l'adsorbimento di diversi inquinanti (Sizmur et al., 2017).

In uno studio condotto da Yin et al (2018) sono stati preparati biochar con diversi contenuti di Al (cioè, 5, 10, 15 e 20% in peso) per valutare la loro capacità di adsorbimento per nitrato e fosfato da acque eutrofiche. Diverse tecniche tra cui diffrazione dei raggi X, microscopia elettronica a scansione e spettrometria infrarossa in trasformata di Fourier, sono state applicate per caratterizzare le proprietà fisico-chimiche dei biochar. È stato scoperto che l'assorbimento di fosfati e nitrati sono migliorati significativamente sui biochar modificati con Al poiché quest'ultimo biochar con la modifica ha la superficie carica positivamente e ciò permette una più facile interazione con PO_4^{3-} e NO_3^- carichi negativamente (Yin et al., 2018).

Peng et al., (2019) ha condotto uno studio in cui ha utilizzato biomassa di scarto (stocchi e tutoli del mais, guscio di mandorle e letame da latte) assemblata con Fe / Al (idrossido) derivati attraverso il metodo della co-precipitazione. I composti di biochar così prodotti hanno presentato eccellenti prestazioni per l'adsorbimento di fosforo a causa di buone quantità di area superficiale, volume dei pori e reattività dei siti idrossilici superficiali. I composti sintetizzati hanno mostrato elevate capacità di rimozione del fosforo, suggerendo che siano molto efficaci gli effetti sinergici degli idrossidi di Fe / Al. Questi risultati offrono informazioni preziose per ottenere prestazioni elevate da composti a base di biochar per un risanamento ambientale sostenibile (Peng et al., 2019).

Un altro studio ha utilizzato un nuovo composto di carbonio ibrido MgO-CaO è stato prodotto dalla co-pirolisi di segatura e dolomia a differenti temperature. Il composto preparato ha un grande potenziale per il recupero del fosforo dalle acque reflue e il composto assorbito con fosfato può essere impiegato come promettente fertilizzante fosfatico a rilascio lento per migliorare la crescita delle piante (Li et al., 2018).

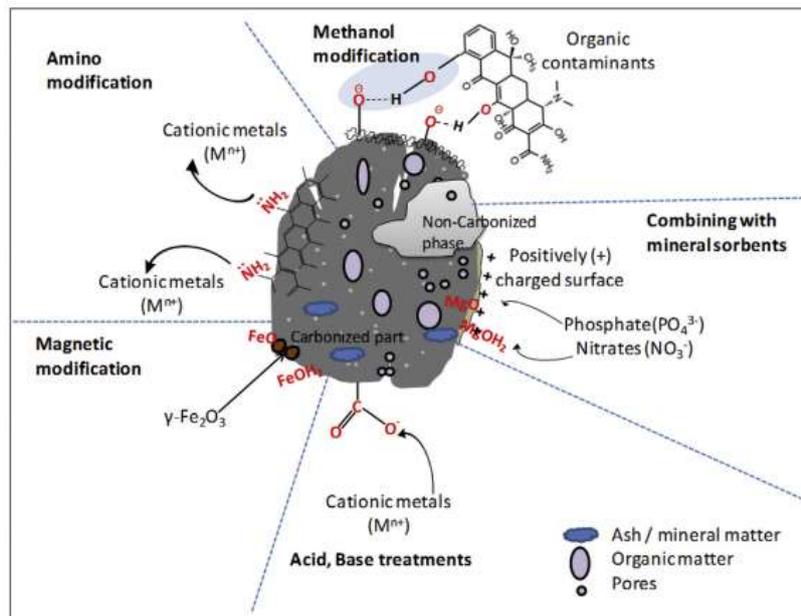


Figura 4- Rappresentazione delle possibili modifiche del biochar (Rajapaksha et al., 2016)

Lo studio di Rajapaksha et al., 2016 evidenzia la necessità di biochar ingegnerizzato per la rimozione dei contaminanti. La modifica di biochar è avvenuta utilizzando varie tecniche ed è probabile che le tecniche determinino cambiamenti nelle proprietà superficiali del biochar, inclusi area superficiale, carica superficiale, gruppi funzionali e volume e distribuzione dei pori. Molti studi hanno riportato l'importanza del processo di attivazione chimica come strategia per migliorare la capacità di assorbimento del biochar di contaminanti sia organici che inorganici. Tuttavia, è necessario prestare particolare attenzione nel ridurre al minimo l'effetto di modifica della stabilità del biochar per evitare che il biochar possa provocare contaminazione derivante dalla modifica con processi fisici / chimici (Rajapaksha et al., 2016).

In figura 4 vengono illustrati alcuni dei principali metodi di modifica del biochar. Il trattamento acido- base consiste appunto nell'aggiungere acidi o basi. La modifica chimica del biochar può aumentare la sua capacità di assorbimento creando siti di assorbimento aggiuntivi e abbondanti su aree di superficie maggiori, rendendo la superficie del biochar più favorevole all'attrazione elettrostatica, alla complessazione e / o alla precipitazione superficiale, oltre a consentire una maggiore affinità di assorbimento attraverso interazioni più forti con specifici gruppi funzionali superficiali (Rajapaksha et al., 2016).

Un ulteriore processo è la modifica dei gruppi funzionali tramite carbossilazione e aminazione. Infatti, la modifica dei gruppi funzionali e l'idrofilia del biochar possono essere

modificati chimicamente per soddisfare i requisiti specifici dell'ambiente come la rimozione di contaminanti dall'acqua o del suolo per terreni contaminati (Rajapaksha et al., 2016). Il biochar modificato con metanolo è risultato ricco di gruppi idrossilici rispetto al biochar non modificato, che ha facilitato l'interazione elettrone-donatore-accettore (EDA) tra superficie del biochar e contaminanti organici. Poi ci sono le modificazioni di tipo fisico/ meccanico che sono semplici ed economicamente fattibili, ma meno efficaci dei metodi di tipo fisico. Tra questi c'è la modifica del biochar con l'aggiunta di minerali che variano la carica superficiale del biochar per rimuovere anioni, come già spiegato in precedenza. Infatti la superficie del biochar è per lo più carica negativamente, quindi l'assorbimento di contaminanti anionici è relativamente basso in assenza di modifiche. Un altro metodo è stato quello di produrre un biochar sottoposto a una modifica magnetica con addizione di ossido di ferro per migliorarne l'assorbimento di contaminanti anionici (Chen et al., 2011).

1.6 ACQUE REFLUE E NORMATIVA ITALIANA

Le acque reflue o di scarico sono tutte quelle acque la cui qualità è stata pregiudicata dall'azione antropica dopo il loro utilizzo in attività domestiche, agricole e industriali, diventando quindi non idonee a un loro uso diretto in quanto contaminate da diverse tipologie di sostanze organiche e inorganiche pericolose per la salute pubblica e per l'ambiente naturale. Per tale motivo non possono essere reimmesse direttamente nell'ambiente poiché i recapiti finali come terreno, mare, fiumi e laghi non sono in grado di ricevere una quantità di sostanze inquinanti superiore alla propria capacità auto depurativa senza vedere compromessi i normali equilibri dell'ecosistema.

La definizione di acque reflue industriali è presente nel D. Lgs 152/06 - art. 74, comma 1 lett. h

“qualsiasi tipo di acque reflue scaricate da edifici od impianti in cui si svolgono attività commerciali o di produzione di beni, diverse dalle acque dalle acque reflue domestiche e dalle acque meteoriche di dilavamento”

In base a quanto stabilito dall'allegato 5 parte III del D.lgs n. 152/06, le acque industriali si distinguono in pericolose o non pericolose per l'ambiente.

Le sostanze presenti nelle acque reflue sono elencate di seguito:

- Sostanze galleggianti come oli, grassi, schiume e, in generale, i composti insolubili più leggeri dell'acqua.

- Sostanze sospese sono quelle insolubili di densità uguale o superiore a quella dell'acqua, mantenute in sospensione dalla turbolenza. Tali sostanze si suddividono in sedimentabili e non sedimentabili.
- Sostanze colloidali costituite da particelle di dimensioni tali (10^{-7} - 10^{-5} cm) da non poter essere separati dall'acqua con alcun trattamento meccanico.
- Sostanze disciolte sono le sostanze omogeneamente disperse allo stato molecolare o ionico nell'acqua.
- Materiali biologici sono rappresentati dagli organismi animali e vegetali presenti nell'acqua.

I parametri utilizzati per la caratterizzazione di un'acqua reflua si distinguono in parametri fisici, chimici e biologici, molti dei quali sono presenti in acque reflue di origine civile e industriale, mentre alcuni sono presenti soltanto in acque reflue di origine industriale.

Tra i parametri fisici individuiamo la temperatura, la conducibilità elettrica, il colore, l'odore e i solidi presenti. I parametri chimici includono pH, alcalinità, domanda di ossigeno (COD, BOD, TOD), il carbonio organico totale, l'azoto, il fosforo, tensioattivi, ossigeno disciolto, ecc. Per quanto riguarda i parametri biologici si analizzano differenti tipi di batteri come Streptococchi, Escherichia coli, Salmonelle.

Sempre con riferimento all'allegato 5 parte III del D.lgs n. 152/06 a seconda del tipo di acqua reflua e del corpo ricettore lo scarico nell'ambiente deve essere effettuato rispettando i limiti di emissione che si raggiungono mediante appositi trattamenti di depurazione; i valori da rispettare sono limiti tabellari riportati in tab. 1-2-3-4 in allegato al testo unico ambientale.

A norma delle vigenti disposizioni di legge, in particolare del D.Lgs. 152/2006 e dell'applicazione dei regolamenti attuativi regionali di tale decreto, tutti gli scarichi devono essere preventivamente autorizzati e rispettare i valori limite di emissione previsti. Un parametro cui prestare particolare attenzione è il valore di pH che, secondo quanto determinato dal D.Lgs. 152/2006, deve essere compreso tra 5,5 e 9,5. Una metodologia semplice per diminuire l'alcalinità è quella di agire chimicamente mescolando una soluzione acida che permetta al refluo di rientrare nei valori di pH prefissati. Lavorare con acidi forti però, potrebbe comportare dei rischi per il personale che lo gestisce, e creare eventi di sovra salinazione, calcificazione e rischio di sovradosaggio. Il ricorso alla tecnologia di neutralizzazione delle acque reflue attraverso l'utilizzo di CO₂ al posto degli acidi forti

comunemente impiegati, offre maggiori garanzie in termini di sicurezza, rispetto dell'ambiente, efficienza e semplicità di impiego (Vercellesi & Manzoni, 2014).

L'anidride carbonica è un gas non infiammabile, leggermente acido, inodore e incolore. Viene utilizzata in applicazioni per il trattamento dell'acqua e delle acque reflue, per il controllo del pH, nonché per la rimineralizzazione di acque trattate per osmosi inversa. Unitamente ai vantaggi di tipo economico, l'utilizzo di CO₂ in questi ambiti consente di ottenere altri risultati interessanti, che sono di seguito elencati:

- La CO₂ è un gas con un'elevata solubilità in acqua dipendente dalla temperatura;
- Lo stoccaggio e la manipolazione della CO₂ non presentano alcun rischio per gli operatori, essendo un gas non corrosivo e non infiammabile ed il suo utilizzo gestito in maniera automatica;
- Il controllo del pH con CO₂ è più semplice che con acidi minerali e non si corre il rischio di iper acidificare la soluzione;
- Assenza di sottoprodotti allo scarico (contrariamente a solfati e cloruri che si formano con l'utilizzo di acidi);
- Con la CO₂ non si presentano i potenziali problemi di corrosione delle apparecchiature, che invece si hanno con l'utilizzo degli acidi minerali forti;

La scelta di usare anidride carbonica è strettamente legata ai notevoli benefici che dal punto di vista ambientale ed economico che ne conseguono e rappresenta un'alternativa efficace all'utilizzo di acidi minerali per la riduzione del pH di acque alcaline.

1.6.1 CAVIRO EXTRA

Il Gruppo Caviro è leader in Italia nel settore vitivinicolo con oltre 36.500 ettari di superficie vitata, 12.800 viticoltori localizzati in 7 regioni d'Italia (Veneto, Emilia-Romagna, Toscana, Marche, Abruzzo, Puglia e Sicilia) e una produzione annua di 728 mila tonnellate di uva, il 10% dell'uva italiana.

Fondata nel 1966 CAVIRO è in grado di portare sui mercati mondiali, per ogni fascia di consumo, una gamma completa di vini italiani. Il punto di forza di CAVIRO come cooperativa agricola risiede nella capacità di presidiare una filiera di produzione, dal vigneto al processo di imbottigliamento; le attività di CAVIRO si estendono anche al settore della valorizzazione dei sottoprodotti delle filiere agroalimentari italiane applicando le migliori competenze

tecnologiche e di processo per trasformare gli scarti in risorse e prodotti per vari settori industriali (Nomisma, 2019). L'approccio del gruppo CAVIRO rappresenta uno dei più importanti casi studio a livello europeo, volto alla massima valorizzazione dei sottoprodotti e degli scarti agroindustriali in un'ottica di economia circolare.



Figura 5- Economia circolare

L'azienda si compone delle seguenti quattro business units:

- EXTRA ALCOLI: consiste nella produzione di alcol etilico di origine agricola e risponde al bisogno di tutti i settori d'impiego dell'alcol etilico, per l'industria farmaceutica, cosmetica e alimentare. La qualità dell'alcol CAVIRO Extra, 100% biobased, deriva da un'origine unica, legata alla filiera vitivinicola del Gruppo CAVIRO.
- EXTRA TARTARICA: CAVIRO Extra, negli stabilimenti di Treviso e di Faenza, produce acido tartarico naturale ricavato interamente dai sottoprodotti della lavorazione dell'uva. La qualità dell'acido tartarico naturale ottenuta è da sempre vanto dell'azienda ed è il risultato di una evoluzione che trova la sua origine negli anni '20.
- EXTRA MOSTI ED ESTRATTI: tratta di raccogliere dalle cantine i mosti derivanti dalla pigiatura dell'uva. Dalla vinaccia di scarto, la divisione Extra Mosti ed Estratti

ricava inoltre i vinaccioli richiesti dall'industria alimentare e parafarmaceutica e, da quelle particolarmente rosse, l'enocianina, un colorante alimentare naturale rosso.

- EXTRA ECO-ENERGIA: completa l'impegno di CAVIRO verso la sostenibilità ambientale con la produzione di energia da fonti rinnovabili. Nel suo impianto di digestione anaerobica degli scarti della lavorazione dei sottoprodotti della vinificazione e dei reflui conferiti da aziende agro-alimentari italiane, si genera biogas che, ulteriormente raffinato, diventa biometano. Gli scarti solidi vengono infine compostati per produrre ammendanti naturali.

L'impegno di CAVIRO in tema ambientale si estende anche alla produzione di energia da fonti rinnovabili e di produzione di ammendanti naturali, attività che svolge attraverso la società Enomondo, frutto della partnership tra due importanti aziende emiliano-romagnole – CAVIRO Extra ed Herambiente. L'utilizzo di combustibili rinnovabili consente un risparmio annuo di emissioni climalteranti di circa 68.000 tonnellate di CO₂.

1.7 OBIETTIVI

L'obiettivo di questo elaborato è quello di valutare l'efficacia di tre materiali a base di biochar impiegati nella rimozione di fosforo da acque ricche di questo nutriente con lo scopo di ottenere, in seguito al trattamento, un'acqua impoverita del carico di fosforo, limitando problematiche di eutrofizzazione in ambiente. Si è deciso di confrontare tre tipi differenti di biochar derivanti da due metodi di produzione differenti. La granulometria dei composti è sempre inferiore a 180 μm . Si sono applicati i composti ad acque sintetiche prodotte in laboratorio a differenti concentrazioni di fosfato (10, 100 e 1000 mg/l) e successivamente ad acque reali per valutare il comportamento dei medesimi materiali applicati a un'acqua reflua industriale. Le acque reflue utilizzate nei test sono acque provenienti dall'azienda CAVIRO EXTRA con una concentrazione di fosforo di circa 10 mg/l. I test di adsorbimento sono condotti su tre differenti tempi di contatto: 15, 30 e 60 minuti.

2 MATERIALI E METODI

2.1 PRODUZIONE DEI MEZZI FILTRANTI A BASE DI BIOCHAR

I biochar utilizzati sono stati prodotti mediante due diversi processi:

- BIOCHAR PRODOTTO DA ROMAGNA CARBONE (BRC)

Romagna Carbone è un'azienda di Bagnacavallo, in provincia di Ravenna, che si occupa della produzione e della commercializzazione all'ingrosso di carbonella. Il suo biochar è prodotto mediante un metodo artigianale che sfrutta una combustione parziale di biomasse di potatura locali rendendolo estremamente economico e senza un preciso controllo delle condizioni di produzione.

La procedura adottata in linea generale consiste nell' inserire in un grande contenitore una quantità nota di biomassa, far partire la combustione e poi chiudere il contenitore con un coperchio limitando l'accesso dell'ossigeno esterno. La combustione completa procede fino ad esaurimento dell'ossigeno producendo ceneri, il prodotto della combustione incompleta è invece il biochar. Si stima che da 5 m³ di biomassa si ottengano circa 2/3 m³ di biochar.

- PRODUZIONE BIOCHAR IN MUFFOLA

Questa metodologia di produzione è stata svolta presso i laboratori del CIRSA, passo a passo, avendo noti quindi tutti i parametri di produzione. Si è scelto di produrre nuovo biochar considerando due alternative:

- Biochar costituito da 60% biomassa (legno di vite) setacciata con granulometria <180 µm e 40% materiale carbonatico di tipo 1 (BMC1)
- Biochar costituito da 60% biomassa con granulometria <180 µm e 40% materiale carbonatico di tipo 2 (BMC2)

Tutti i preparati sono posti in appositi crogiuoli per muffola e chiusi con coperchio, poi sono inseriti in un ulteriore contenitore per evitare un possibile ingresso di ossigeno. Il peso iniziale per ogni campione è di 10 g; la muffola utilizzata è il modello Carbolite Gero (Figura 7). Una volta che i campioni sono stati inseriti in muffola è stato avviato il programma a temperatura 850 °C per 2 h. I rispettivi campioni di biochar sono stati macinati manualmente utilizzando un mortaio

ottenendo così campioni omogenei con morfologia pulverulenta adatta per le analisi.



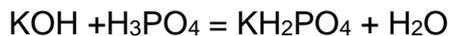
Figura 6- Componenti del biochar: nell'ordine da sx a dx materiale carbonatico 2, materiale carbonatico 1 e legno di vite già polverizzati.



Figura 7 - Muffola Carbolite Gero utilizzata per produzione composti

2.2 PRODUZIONE ACQUE SINTETICHE

La prima parte delle prove di adsorbimento è stata condotta su acque sintetiche a concentrazioni di fosforo note pari a 10 mg/l, 100 mg/l e 1000 mg/l. Le acque sono state prodotte in laboratorio utilizzando un sale di potassio dell'acido fosforico, il diidrogeno fosfato di potassio con formula molecolare KH_2PO_4 . Il KH_2PO_4 a temperatura ambiente si presenta come un solido incolore e inodore e viene composto in seguito a questa reazione:



La massa molecolare del composto è 136,09 u e la sua solubilità in acqua è pari a 222 g/L (20°C).

I grammi di KH_2PO_4 da pesare per raggiungere le concentrazioni richieste di fosfato in 1 L di acqua deionizzata sono stati ricavati utilizzando la seguente formula:

$$\text{concentrazione fosfato desiderata} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \cdot \frac{\text{PM} (\text{KH}_2\text{PO}_4)}{\text{PM PO}_4} \cdot 1 \text{ L} = \text{mg di KH}_2\text{PO}_4$$

Sono stati poi pesati 1,4329 g di KH_2PO_4 con la bilancia di precisione per la concentrazione desiderata di 1000 mg/l di PO_4^{3-} ; sono seguite poi delle diluizioni per ricavare le altre concentrazioni desiderate. Più nello specifico attraverso una diluizione 1:10 per ottenere l'acqua a 100 mg/l, per l'acqua a concentrazione di fosfati 10 mg/l la diluizione è di 1:100. Preventivamente a ogni pesata il composto KH_2PO_4 è posto in stufa per rimuovere la possibile umidità che può alterarne il peso.

2.3 ACQUE REFLUE CAVIRO

Le acque reflue utilizzate nei nostri esperimenti su acque reali derivano da CAVIRO Extra in particolare dalla business unit EXTRA ECO-ENERGIA. Le acque utilizzate per i nostri test derivano dalla filiera di produzione di biometano dopo separazione solido-liquido del digestato. Possiamo quindi considerarle acque reflue di una bioraffineria.

- Il campione Chiaro Flottatori (CF) proviene dal processo di galleggiamento del materiale digerito prodotto dall'impianto di digestione anaerobica. Questo impianto tratta la distilleria e altri rifiuti dei processi agroindustriali. La digestione anaerobica avviene in condizioni mesofile, a circa 37 °C. I fanghi in uscita attraversano una vasca di decantazione, la cui temperatura media è 30-35 °C durante l'anno. A questa

temperatura il processo di galleggiamento mediato dal polielettrolita ha luogo. Ogni anno vengono prodotti circa 215.000 metri cubi di questo tipo di acque reflue.

- Il campione Chiaro Centrifughe (CC) proviene dal processo di centrifugazione dei fanghi dalla vasca di ispessimento, in cui sgorgano i fanghi dell'impianto di digestione anaerobica; il processo ossidativo e il fango in uscita dalle unità di galleggiamento vengono miscelati tra loro. Questi fanghi sono originati da attività di distilleria e da fanghi provenienti da lavorazioni agroindustriali. La temperatura del fango centrifugato varia tra i 25-30 °C. La centrifugazione avviene in presenza di polielettrolita come coadiuvante. Il campione utilizzato per l'analisi è costituito dalla parte chiarificata del fango. Circa 555.000 metri cubi di acque reflue Chiaro Centrifughe vengono prodotte ogni anno.

2.4 PIANO DI LAVORO

Il piano di lavoro ha previsto l'utilizzo di tre tipologie di materiali filtranti a base di biochar (BMC1, BMC2 e BRC) derivanti da due diverse tecniche produttive. Due di questi biochar sono stati modificati tramite l'aggiunta di materiale carbonatico, così da caricarne positivamente la superficie e permettergli di adsorbire fosforo dalla soluzione. Nel nostro caso si è scelto di produrre biochar da legna di vite con aggiunta di due diversi tipi di materiali carbonatici, di seguito indicati come Materiale Carbonatico 1 (BMC1) e Materiale Carbonatico 2 (BMC2) per valutare la loro efficacia ed evidenziare eventuali differenze nelle performance. I test sono stati condotti su acque sintetiche con concentrazioni iniziali di fosfato differenti: 10, 100 e 1000 mg/l. Il tutto è stato valutato su tre tempi di contatto: 15 minuti, 30 minuti e 1 ora. Per ogni campione è stata effettuata una replica (vedi Figura 8).

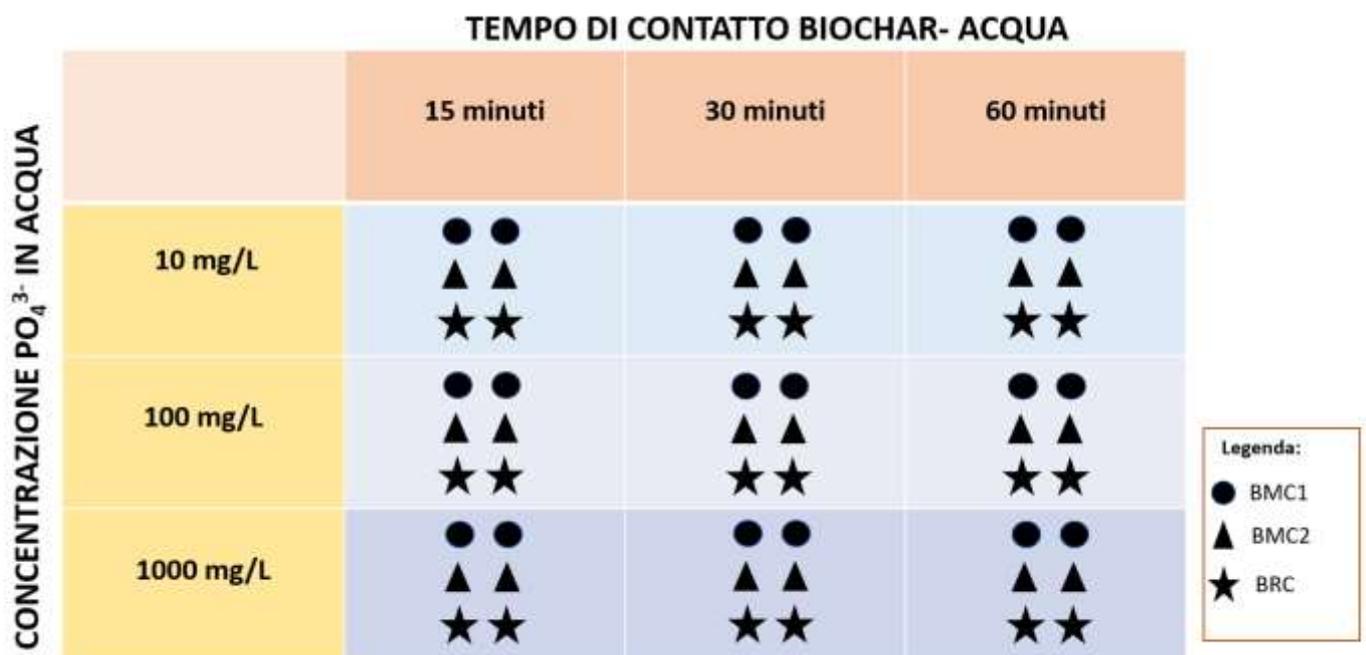


Figura 8- Disegno sperimentale 1 applicato alle acque sintetiche

Esperimenti analoghi (schematizzati nella Figura 9) sono stati condotti su acque reali, più nel dettaglio su acque reflue di CAVIRO EXTRA, utilizzando le stesse tre tipologie di mezzi filtranti a base di biochar per i tre tempi di contatto già citati.



Figura 9- Disegno sperimentale 2 adottato per i campioni reali di CAVIRO EXTRA.

Di seguito in Figura 10 è schematizzato il piano di lavoro in cui è articolata la tesi.



Figura 10 – Schema riassuntivo del piano di lavoro adottato

2.5 CROMATOLOGRAFIA IONICA

Questa tecnica si basa sulla separazione degli analiti mediante colonna di scambio anionico in base alla loro affinità per la fase stazionaria. L'eluente, contenente gli analiti separati, passa poi attraverso un dispositivo di derivatizzazione chimica post-colonna detto soppressore che, scambiando protoni con la fase mobile, ha lo scopo di abbassare la conducibilità di fondo dell'eluente, per formazione dell'acido debole coniugato, e di esaltare il segnale dell'analita, che viene rivelato mediante un conduttimetro in linea. Il riconoscimento degli analiti viene effettuato confrontando il tempo di ritenzione dei picchi del campione con il tempo di ritenzione di soluzioni di riferimento. La concentrazione viene determinata confrontando l'area del picco con la curva di taratura dell'analita costruita mediante una serie di soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni. Il metodo utilizzato è basato sulla determinazione di anioni (fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato e solfato) mediante cromatografia ionica (Venturi, 1975).

Il metodo è applicabile alle acque dolci naturali (superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoriche), alle acque trattate e agli scarichi domestici e industriali. Campioni che presentano concentrazioni di anioni più elevate di quella supportata possono essere analizzati dopo un'opportuna diluizione.

Operativamente in laboratorio è stato calibrato lo strumento preparando sei standard a concentrazioni note crescenti per la creazione di una curva di calibrazione.

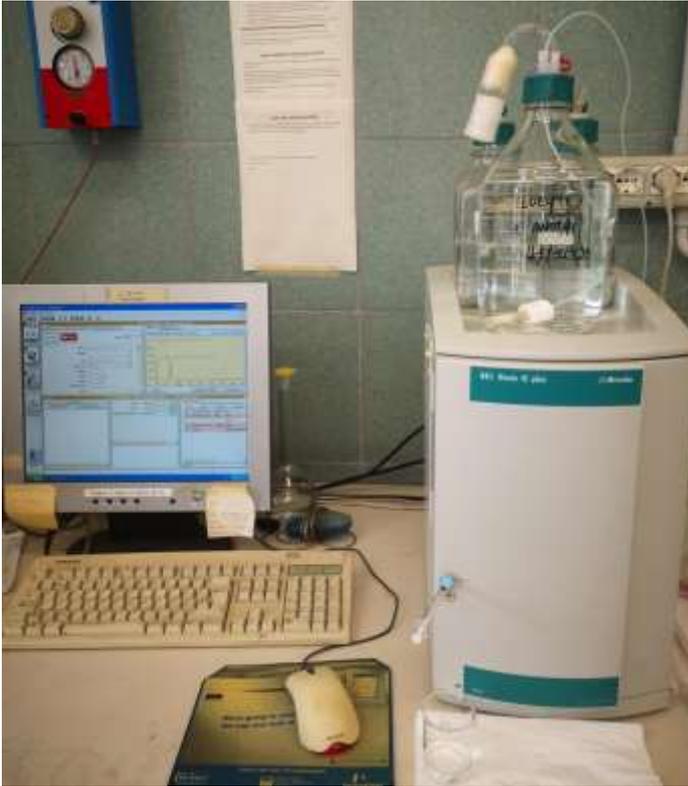


Figura 11- Cromatografia ionica utilizzata



Figura 12- Interno cromatografia ionica

Il cromatografo ionico 883 Basic IC plus è costituito dai seguenti componenti riportati anche in Figura 13:

- pompa isocratica ad alta pressione intelligente iPump;
- modulo di Soppressione Metrohm «MSM II» per la soppressione chimica, il termine soppressore si riferisce all'annullamento della conducibilità elettrica dovuta ai componenti ionici presenti nell'eluente
- iDetector, il rivelatore conduttimetrico intelligente Metrohm con compensazione della temperatura
- loop di iniezione con volume da 20 μ L
- precolonna di separazione anionica: protegge la colonna anionica IC da contaminanti presenti nel campione o nell'eluente. Contiene lo stesso materiale contenuto nella colonna analitica e ne estende la durata; non ha praticamente alcun effetto sulle sue prestazioni di separazione cromatografica
- colonna di separazione anionica: il corpo della colonna è in PEEK (polieteretere chetone). La fase di separazione consiste di particelle di polivinilalcol con un diametro di 9 μ m, ricoperte di gruppi ammoniaci quaternari. Questa struttura garantisce una alta stabilità ed una grande tollerabilità al particolato che può attraversare il filtro integrato sulla colonna

- sistema di acquisizione dati, mediante computer. Il software del sistema è MagIC net

Per ottimizzare i parametri strumentali è bene portare tutte le soluzioni di riferimento, i campioni, l'eluente a temperatura ambiente prima di iniziare ogni analisi. Poiché la temperatura influenza i parametri cromatografici, è preferibile mantenere la temperatura del laboratorio controllata durante lo svolgimento della taratura e delle successive analisi.

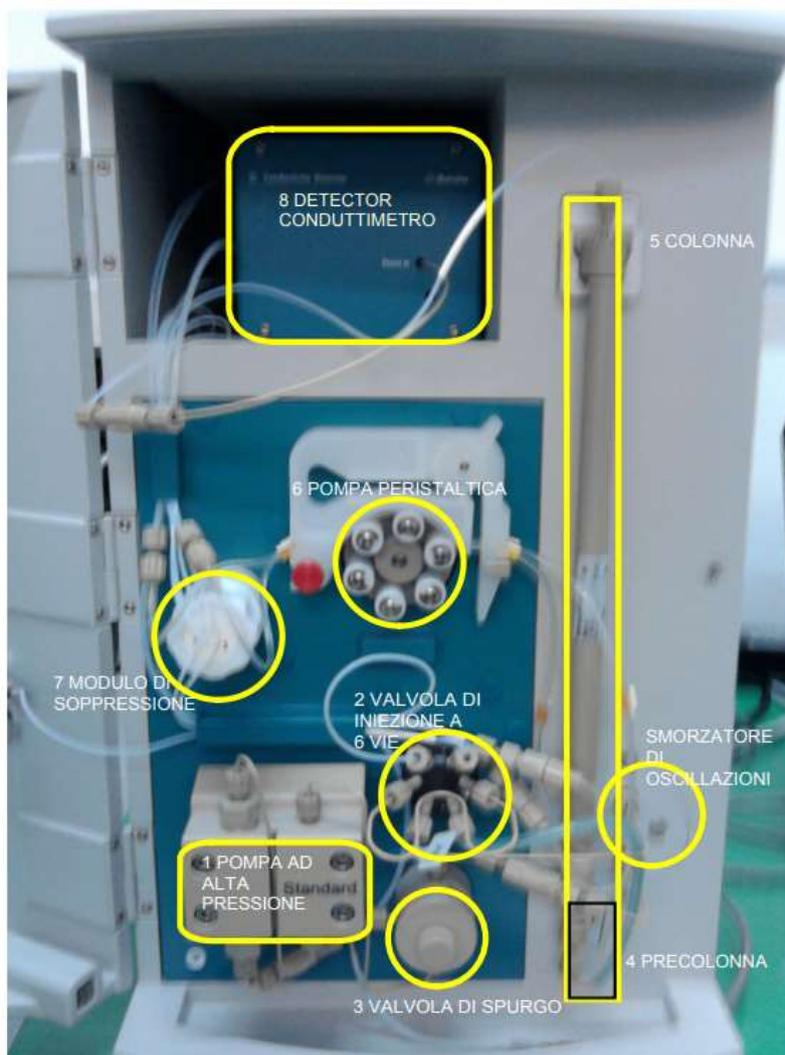


Figura 13- componenti cromatografia ionica

PREPARAZIONE ELUENTE PER ANIONI:

Eluente standard per anioni è una miscela costituita da carbonato Na_2CO_3 (1,8 mM) e bicarbonato NaHCO_3 (1,7 mM).

In un matraccio da 1 L inserire 10 ml di acetone, 17 ml di bicarbonato di sodio (NaHCO_3) e 18 ml di carbonato di sodio (Na_2CO_3); portare a volume con acqua deionizzata filtrata con

filtro da 0,45 μm . Per evitare la formazione di bolle all'interno del sistema cromatografico sottoporre l'eluente a sonicazione per 20 minuti così da togliere eventuale CO_2 disciolta.

Le fonti di contaminazioni all'interno del sistema possono essere molteplici: le soluzioni, i campioni, le soluzioni di rigenerazione, l'acqua e gli eluenti dovrebbero essere esenti da particelle che possono danneggiare o bloccare la colonna di separazione a seguito di un aumento di pressione. Questo problema è particolarmente importante quando si preparano gli eluenti in quanto questi flussano in colonna continuamente.

2.6 TEST DI CESSIONE BIOCHAR

È stato effettuato il test di cessione per i tre materiali filtranti BMC1, BMC2 e BRC.

Operativamente parlando nel nostro caso è stato macinato il biochar di Romagna Carbone mediante un pestello in ceramica (Figura 14) e diviso in quattro classi granulometriche mediante una pila di setacci (Figura 15) con maglia a diversa granulometria e con l'ausilio di setacciatori a vibrazione che sfruttano il movimento tri-dimensionale sviluppato dal motore e lo trasferiscono al campione in maniera omogenea su tutta la superficie del setaccio. Il campione originale è stato suddiviso nelle quattro classi granulometriche seguenti per osservare come la granulometria possa influenzare il rilascio di specie in acqua.

- Tra 2 mm e 1mm
- Tra 1 mm e 180 μm
- Tra 180 μm e 90 μm
- < 90 μm



Figura 14 - Mortaio e pestello in ceramica



Figura 15 - Pila di setacci per la separazione in differenti classi granulometriche

Il liscivante usato è acqua deionizzata filtrata a $0,45 \mu\text{m}$. L'acqua viene aggiunta al campione solido nel rapporto di 10 litri per ogni chilogrammo di solido secco; il rapporto solido:liquido è quindi 1:10. Sono stati posti 50 ml di acqua deionizzata in quattro becher per ogni classe granulometrica e in ciascuno di essi circa 5 g di biochar (Tabella 1).

Tabella 1- Peso iniziale biochar (g) utilizzato nel test di cessione per ogni classe granulometrica

Granulometria	Peso iniziale biochar
Tra 2 mm e 1mm	5,00 g
Tra 1 mm e $180 \mu\text{m}$	5,03 g
Tra $180 \mu\text{m}$ e 90	5,05 g
< $90 \mu\text{m}$	5,05 g

I campioni uniti all'acqua deionizzata nel giusto rapporto sono stati chiusi e miscelati ininterrottamente per 24 ore nello shaker (figura 16).



Figura 16- Shaker utilizzato

I campioni sono stati filtrati con carta filtrante e poi con siringa e filtro da $0,45\ \mu\text{m}$. È stata misurata la conduttività elettrica dei campioni prima di iniettare il campione in cromatografia ionica. Il valore di conduttività elettrica dell'acqua deionizzata filtrata di partenza corrisponde a $0,6\ \mu\text{s/cm}$, per i campioni dopo 24 h sono stati ottenuti i seguenti valori:

- Granulometria tra 2 mm e 1 mm: CE = $2940\ \mu\text{s/cm}$
- Granulometria tra 1 mm e $180\ \mu\text{m}$: CE = $3020\ \mu\text{s/cm}$
- Granulometria tra $180\ \mu\text{m}$ e $90\ \mu\text{m}$: CE = $3210\ \mu\text{s/cm}$
- Granulometria $< 90\ \mu\text{m}$: CE = $4350\ \mu\text{s/cm}$

Essendo la conduttività elettrica molto alta abbiamo effettuato una diluizione dei campioni 1:10 prima di leggere i campioni in cromatografia ionica. Le specie di interesse sono gli anioni rilasciati.

Un test di cessione analogo è stato condotto anche per i biochar prodotti in muffola BMC1 e BMC2 ponendo 1 g di biochar in 10 ml di acqua deionizzata e messo in shaker per 24 h; poi filtrati con filtro $0,45\ \mu\text{m}$ e analizzati in cromatografia ionica dopo avere effettuato diluizione 1:10.

2.7 ESPERIMENTO PRELIMINARE SU BIOCHAR ROMAGNA CARBONE

Il biochar di Romagna Carbone si presenta in pezzi di qualche centimetro per cui prima di procedere con i test si è preparato il materiale macinando il biochar con apposito pestello e mortaio, per poi separarlo per granulometria servendosi di setacci. Si è deciso di utilizzare per i test la classe granulometrica più fine, quindi $< 90 \mu\text{m}$. In questo primo esperimento sono considerati tre quantitativi differenti di materiale filtrante per il trattamento di ciascuna acqua per poi valutare quale è il più efficiente, mantenendolo poi nei test successivi.

Sono state preparate 18 beute (ottenendo così una replica per ogni campione) con il quantitativo di biochar adeguato rispettando il rapporto biochar-acqua di 1:50, 1:500, e 1:1000. Sono stati considerati tre rapporti per avere uno scenario preliminare su come il quantitativo di biochar utilizzato potesse influenzare il risultato. Sono stati posti in 3 beute 1 g di biochar in 50 ml di acqua, in altre 3 beute 0,1 g di biochar in 50 ml di acqua e in 3 beute 0,1 g di biochar in 100 ml di acqua (Figura 17).

Le acque utilizzate sono a tre differenti concentrazioni di fosfato disciolto: 10, 100, 1000 mg/l, quindi portare a volume con acqua a differente concentrazione le beute con i tre diversi quantitativi di biochar e ripetere una seconda volta per avere una replica.



Figura 17- Beute per test sul biochar di Romagna Carbone e acqua da trattare

Le beute sono state chiuse con parafilm (pellicola di cera) e poste nello shaker per 30 minuti (tempo di contatto stabilito).

Appena trascorsi i 30 minuti i campioni sono stati filtrati prima con carta assorbente generica poi con siringa e filtro 0,45 μm . Infine, leggere il campione in cromatografia ionica filtrando preventivamente a 0,2 μm .

Per ogni campione è stato misurato anche pH e conducibilità elettrica. I pH delle soluzioni sono stati quindi determinati tramite pHmetro Delta Ohm. La conducibilità elettrica è stata misurata con conduttivimetro Delta Ohm. I sali disciolti nell'acqua consentono il passaggio della corrente elettrica perché sono in forma ionica, cioè dotati di una o più cariche elettriche: nell'acqua avremo ioni sodio, ioni potassio, ioni solfato e altri. Poiché si riscontra un aumento della conducibilità elettrica in modo proporzionale alla quantità delle sostanze disciolte, questo è un parametro utile per ottenere una misura, seppur approssimata, del contenuto di sali disciolti in un'acqua minerale. L'acqua deionizzata presenta una conducibilità elettrica molto bassa (circa 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

A seguito dei risultati ottenuti in questi test preliminari per tutti i test di adsorbimento successivi si è scelto di lavorare utilizzando un rapporto tra solido e liquido di 1:1000. Si è selezionato questo rapporto biochar:acqua in ottica di una futura applicazione a un sistema industriale reale in cui i quantitativi di materiale filtrante utilizzati devono essere il più conveniente possibile.

2.8 TEST DI ADSORBIMENTO

La procedura di laboratorio alla base dei test di adsorbimento è sempre la medesima indipendentemente dall'acqua trattata. Tutti i test sono condotti con un rapporto biochar:acqua di 1:1000. Sono stati posti 0,1 g di composito pesato su bilancia di precisione in una beuta da 100 ml di acqua da trattare. Il rapporto è stato scelto basandoci sulla letteratura e per una questione di efficienza per una eventuale riproduzione delle condizioni di laboratorio in un sistema industriale reale. Contribuiscono a questa scelta anche i test preliminari condotti confrontando tre rapporti solido-liquido (paragrafo 2.7). Ogni beuta viene chiusa con il parafilm e posta in shaker per il tempo di contatto stabilito dal piano di lavoro: 15, 30 o 60 minuti. Prima di procedere alla determinazione del pH si è resa necessaria la taratura dello strumento con due soluzioni note: una a pH 4 e l'altra a pH 7. Questa procedura si è ripetuta anche intervallata tra le varie misurazioni per essere certi che lo strumento restasse calibrato. Terminato il tempo in shaker per ogni campione viene misurato il pH con pHmetro Delta Ohm. La conduttività elettrica è stata misurata con conduttivimetro Delta Ohm. Di ogni campione sono state eseguite 2 repliche.

I campioni sono filtrati con carta a filtro generica e filtro a siringa da 0,45 μm . Segue l'analisi in cromatografia ionica filtrando a 0,2 μm al momento di iniezione. È sempre effettuata anche una lettura dell'acqua a concentrazione nota con cui sono stati preparati i campioni per fare il confronto con la reale concentrazione di fosfati nell'acqua di partenza.



Figura 18- Filtrazione mediante filtri a carta dei campioni sottoposti al trattamento con materiali filtranti a base di biochar

2.8.1 TEST SU ACQUE SINTETICHE

Sono stati condotti test di adsorbimento con acque sintetiche create in laboratorio a concentrazione di fosfato nota: 10, 100 e 1000 mg/l. Ciò che caratterizza questi test è l'eliminazione di qualsiasi altro elemento interferente poiché in soluzione è presente solo fosforo; in tal modo è possibile osservare il comportamento di ciascun materiale filtrante applicato ad acque in condizioni controllate di laboratorio. Le acque sintetiche sono state prodotte più volte nel corso dei test quindi il valore di fosfato disciolto nell'acqua iniziale può variare tra una produzione e l'altra; per questa ragione viene sempre effettuata una lettura del campione di acqua iniziale da confrontare con i test per cui è stata utilizzata quell'acqua.

2.8.2 CONTROLLO DEL pH CON CO₂

Il pH è un parametro rilevante nei test effettuati, infatti in molti di essi il pH della soluzione tende a salire molto a causa del trattamento con composti costituiti da materiale carbonatico, i quali sono estremamente basici e alzano il pH dell'acqua leggermente acida da trattare.

In questa tesi si è scelto di effettuare ulteriori esperimenti in aggiunta ai precedenti mantenendo il pH post trattamento controllato intorno a un valore compreso tra 7 e 9. Ciò è stato possibile aggiungendo alla soluzione una quantità precisa di acqua satura di CO₂. Utilizzando CO₂ per acidificare le acque si è compensato, almeno parzialmente, le emissioni di CO₂ prodotte durante la fase di produzione dei composti in muffola.

La CO₂ disciolta in acqua dà origine ad un acido debole, l'H₂CO₃. I suoi sali, carbonati e bicarbonati che si formano nella reazione, non sono considerati inquinanti non essendo richiamati nelle leggi vigenti in materia (D. Lgs. 152/2006). Altra prerogativa del sistema è che la CO₂, per la propria caratteristica chimica di acido debole, anche in caso di sovradosaggio, fa sì che il valore di pH non possa oltrepassare il valore minimo della soglia di legge, rischio a cui si incorre nel caso di dosaggio degli acidi forti. Come si osserva nel grafico che segue (Figura 20) la curva dei neutralizzazione con CO₂ è graduale, a differenza della curva di neutralizzazione con acidi forti che raggiunta una certa quantità il pH diminuisce improvvisamente provocando un'eccessiva acidificazione della soluzione.

In Figura 19 si riporta la solubilità di N_2 , O_2 , CO_2 in acqua da cui si evince la migliore capacità di solubilità della CO_2 , con la conseguenza che l'impiego di CO_2 come agente neutralizzante risulta anche facilitata dalla sua dissoluzione (Vercellesi & Manzoni, 2014).

T (°C)	Velocità di solubilizzazione (kg _{gas} /m ³ _{acqua} : g _{gas} /l _{acqua})		
	N ₂	O ₂	CO ₂
0	0,029	0,070	3,393
4	0,027	0,063	2,955
5	0,026	0,061	2,700
8	0,025	0,057	2,517
10	0,023	0,054	2,350
12	0,022	0,051	2,196
14	0,022	0,049	2,070
15	0,021	0,049	1,985
16	0,021	0,048	1,900
18	0,020	0,046	1,822
20	0,019	0,044	1,721
22	0,019	0,042	1,625
24	0,018	0,041	1,560
25	0,018	0,040	1,513
26	0,018	0,040	1,466
28	0,017	0,039	1,391
30	0,017	0,037	1,240
40	0,015	0,033	0,992
50	0,014	0,030	0,735
60	0,013	0,028	0,543
70	0,012	0,027	0,424
75	0,012	0,026	0,365
80	0,012	0,025	
90	0,012	0,025	
100	0,012	0,024	

I valori in corsivo sono interpolati
 Fonte: Gas Encyclopedia Air Liquide

Figura 19- Velocità di solubilizzazione della CO₂ (Vercellesi & Manzoni, 2014)

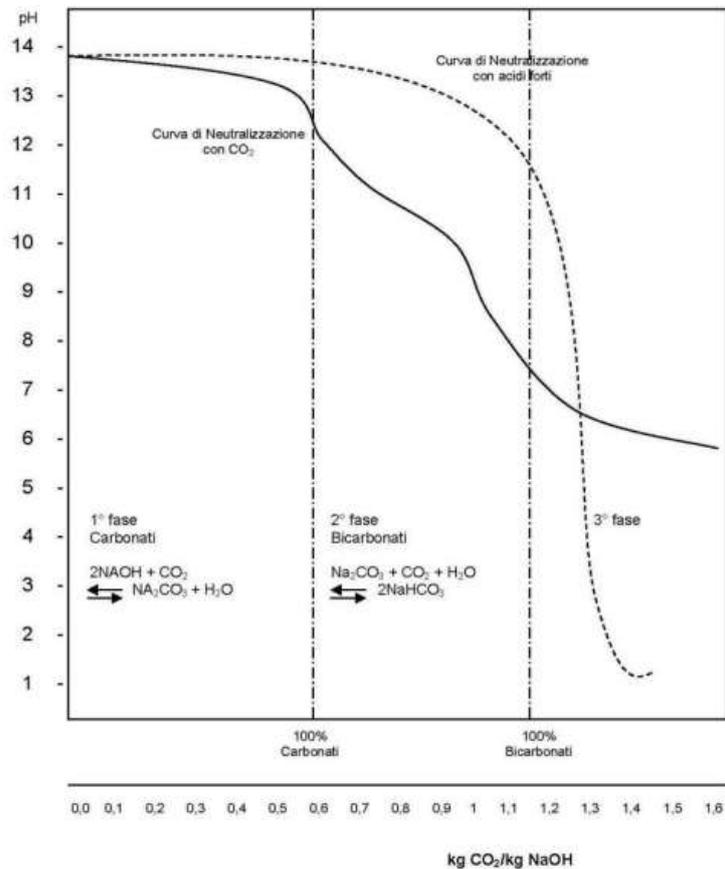


Figura 20- Confronto tra curva di neutralizzazione con CO₂ e con acidi forti (Vercellesi & Manzoni, 2014)

Nel nostro caso si è scelto di abbassare il pH delle acque sintetiche con concentrazione iniziale di 10 e 100 mg/l di fosfato disciolto sottoposte a trattamento con BMC1 e BMC2 poiché si osservano valori di pH post trattamento oltre i 10; si vuole dunque valutare se la diminuzione di fosfati presenti in soluzione dopo il trattamento sia interamente dovuto alla precipitazione dovuta al pH basico o se sia anche presente un meccanismo di interazione elettrostatica tra la superficie del composito e il fosfato.

Il quantitativo di CO₂ nella preparazione delle acque è differente in base alla concentrazione di fosfato disciolto e al materiale filtrante utilizzato nel trattamento. Per l'acqua con concentrazione 100 mg/l di fosfato in un matraccio da 1 L sono stati posti 100 ml di acqua con concentrazione di fosfato di 1000 mg/l, 200 ml di acqua deionizzata a temperatura di 25°C satura in CO₂ e poi portato a volume con acqua deionizzata.

Sono state effettuate misure di pH prima e dopo il trattamento assicurandosi di rimanere nel range di pH desiderato.

Per l'acqua con concentrazione di fosfato a 10 mg/l è stata effettuata una diluizione ponendo in un matraccio da 1 L 10 ml di acqua a 1000 mg/l e poi è stata utilizzato un diverso quantitativo di acqua satura di CO₂ in base al materiale filtrante utilizzato; vengono posti 300 ml di acqua satura di CO₂ per il trattamento BMC1 e 400 ml invece per BMC2. Il pH viene misurato appena il materiale filtrante entra in contatto con l'acqua da trattare e successivamente al tempo previsto in shaker.

2.8.3 TEST SU ACQUE REALI

Prima di essere utilizzate nei test di adsorbimento con biochar e biochar modificato le acque reflue reali di CAVIRO EXTRA vengono filtrate con filtro a carta generico per rimuovere il materiale solido sospeso. In Figura 21 si osservano le due acque dopo il filtraggio pronte per essere utilizzate per i test. Le acque sono conservate in frigorifero.

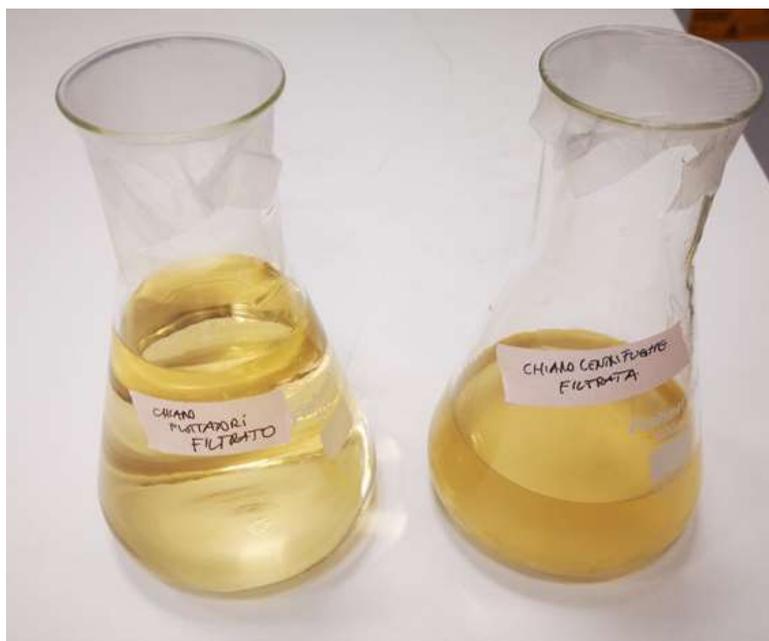


Figura 21- Acque reflue Caviro Centrifughe e Flottatori filtrate

3 RISULTATI

3.1 RISULTATI PRODUZIONE BIOCHAR

In tabella 2 sono riportati i dati relativi alla produzione in muffola dei biochar addizionati con materiale carbonatico. Si osservano valori di biochar ottenuti molto simili per i due composti in analisi con un quantitativo di biochar finale medio pari a 3,58 g per BMC1 e 3,46 g per BMC2.

Le rese di biochar, definite come il rapporto in peso tra il campione di biomassa iniziale prima e dopo il processo di pirolisi, sono riportate nella tabella di seguito e corrisponde circa al 35% del materiale iniziale.

Tabella 2- Riassunto delle rese di produzione del biochar

Tipologia biomassa	Condizioni pirolisi	Campione pirolizzato (g)	Char ottenuto (g)	Resa
60% legna di vite + 40% MC1	850° C x 2 ore	10,05	3,56	0,35
		10,08	3,94	0,39
		10	3,4	0,34
		10,02	3,41	0,34
		totale	40,15	14,31
	media	10,04	3,58	
60% legna di vite + 40% MC2	850° x 2 ore	10,01	3,46	0,35
		10,09	3,48	0,34
		10	3,43	0,34
		10,02	3,46	0,35
		totale	40,12	13,83
	media	10,03	3,46	

3.2 RISULTATI TEST CESSIONE BIOCHAR

I risultati per il test di cessione delle specie anioniche per BRC sono riassunti in tabella 3. Le specie anioniche rilasciate in acqua deionizzata per 24 h sono cloruri, nitrati, fosfati e solfati; tutte le quantità sono espresse in mg/l. La forma anionica maggiormente rilasciata a tutte le granulometrie è il cloruro, che raggiunge un massimo di 41,1 mg/l per la granulometria 180 µm-1mm e il suo minimo nella granulometria più grossolana. A seguire, in ordine di abbondanza, abbiamo i fosfati, con 40,8 mg/l per la granulometria più grossolana e la quantità decresce al diminuire della granulometria fino a 8,76 mg/l per la granulometria <90 µm. Per i solfati otteniamo valori tra i 35 e i 20 mg/l con le concentrazioni inversamente proporzionali alla granulometria, mentre i valori dei nitrati sono prossimi a 1 mg/l o inferiori.

Tabella 3- Risultati dei test di cessione del biochar di Romagna Carbone a differenti granulometrie

	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
<90 µm	27	0,68	8,76	34,5
180-90 µm	34,5	1,03	13,5	28,5
180 µm-1 mm	41,1	0,59	25,1	23,6
1-2 mm	18,6	0,91	40,8	21,1

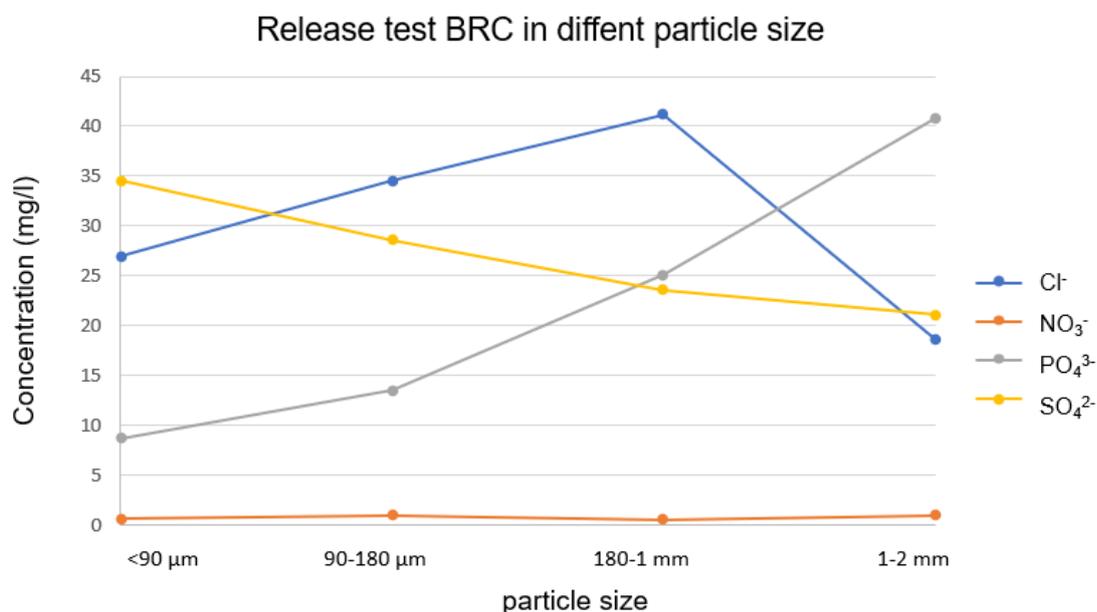


Figura 22- Grafico dei risultati dei test di cessione del biochar Romagna Carbone per 4 differenti granulometrie

In Figura 22 sono riportate in ascissa le granulometrie del BRC analizzate mentre in ordinata la concentrazione in mg/l delle varie specie anioniche analizzate. Si è scelta la

rappresentazione dei dati in un grafico a linee per evidenziare con colori differenti l'andamento di ogni specie al variare della granulometria. I nitrati non presentano grosse variazioni di concentrazione al variare della granulometria. Per quanto riguarda i fosfati, il loro rilascio in soluzione aumenta all'aumentare della granulometria; è stata quindi selezionata la granulometria <90 µm per i successivi test di adsorbimento in quanto presenta il minore rilascio di fosfati (specie di nostro interesse) in soluzione. Discorso inverso per i solfati cui concentrazione diminuisce all'aumentare della granulometria. Per quanto riguarda i cloruri hanno un andamento che differisce da tutti gli altri: il rilascio di cloruri aumenta dalla granulometria più fine fino a 1 mm dove raggiunge il suo massimo per poi calare drasticamente nella granulometria più grossolana.

Test analogo è stato effettuato per BMC1 e BMC2 con granulometria < 180 µm. In tabella 4 si osserva che le specie rilasciate in soluzione da BMC1 sono fluoruri, cloruri, bromuri e solfati; le specie sono analoghe per BMC2 con aggiunta per questo composito di nitrati e nitriti assenti in BMC1. Per il BMC1 la specie anionica maggiormente rilasciata sono i cloruri per una concentrazione pari a 10,9 mg/l. Le altre specie sono rilasciate in quantità molto inferiori.

Per quanto riguarda BMC2 la specie anionica rilasciata prevalente sono i solfati con un valore pari a 104 mg/l e a seguire sempre abbondanti i cloruri con una concentrazione in acqua di 60 mg/l.

Tabella 4-Risultati dei test di cessione per BMC1 e BMC2

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
BMC1	4,70	10,9	1,18	1,9		
BMC2	1,50	60	6,5	104	7,1	2,5

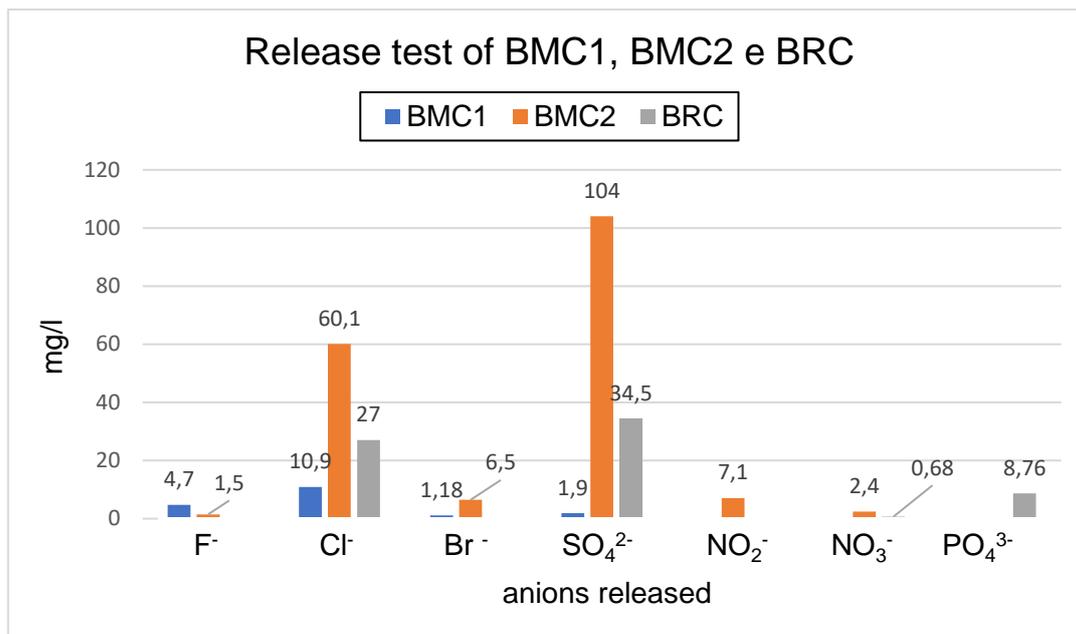


Figura 23- Specie anioniche rilasciate in soluzione durante il test di cessione eseguito su BMC1, BMC2 e BRC

In Figura 23 osserviamo a confronto la media delle specie anioniche rilasciate in seguito al test di cessione effettuato su BMC1, BMC2 e BRC. Per BRC è stata selezionata la granulometria utilizzata poi nei test di adsorbimento ovvero < 90 µm. Sull'asse delle ascisse sono collocate le specie anioniche individuate e in ordinata la loro concentrazione in mg/l. E' evidente che BMC2 rilascia una maggiore quantità di specie anioniche in soluzione in seguito al test con una prevalenza di solfati e cloruri. Inoltre, BMC2 rilascia nitriti e nitrati, invece assenti per BMC1 (figura 23). Il BRC è l'unico a rilasciare fosfati, rilascia inoltre solfati e cloruri.

3.3 RISULTATI TEST PRELIMINARE ROMAGNA CARBONE

In figura 24 sono riportati i risultati relativi ai test preliminari svolti utilizzando il biochar prodotto da Romagna Carbone applicando differenti rapporti biochar:acqua per un tempo di contatto di 30 minuti alle tre acque sintetiche a concentrazione nota: 10, 100 e 1000 mg/l per valutare l'efficacia della rimozione di fosfati con differenti quantitativi di biochar. I risultati sono stati sintetizzati in tre istogrammi, ognuno per una determinata concentrazione di fosfato in acqua, mettendo a confronto il valore di fosfati nell'acqua iniziale e i valori ottenuti dopo il trattamento con biochar a differenti rapporti.

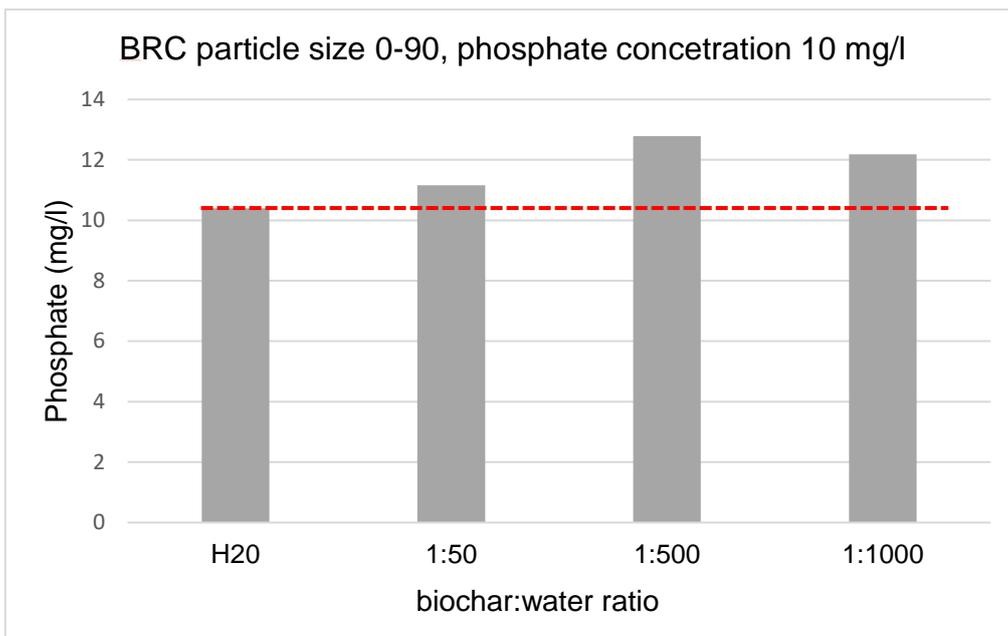


Figura 24- Risultati del test di assorbimento con il biochar Romagna Carbone su acque a concentrazione di fosfati pari a 10 mg/l

Come evidente In Figura 24 alla concentrazioni nell'acqua iniziale di 10 mg/l non osserviamo diminuzione della quantità di fosfato dopo trattamento con biochar in rapporto 1:50, 1:500, 1:1000, anzi, ne osserviamo un aumento. La linea rossa tratteggiata indica la quantità di fosfato iniziale.

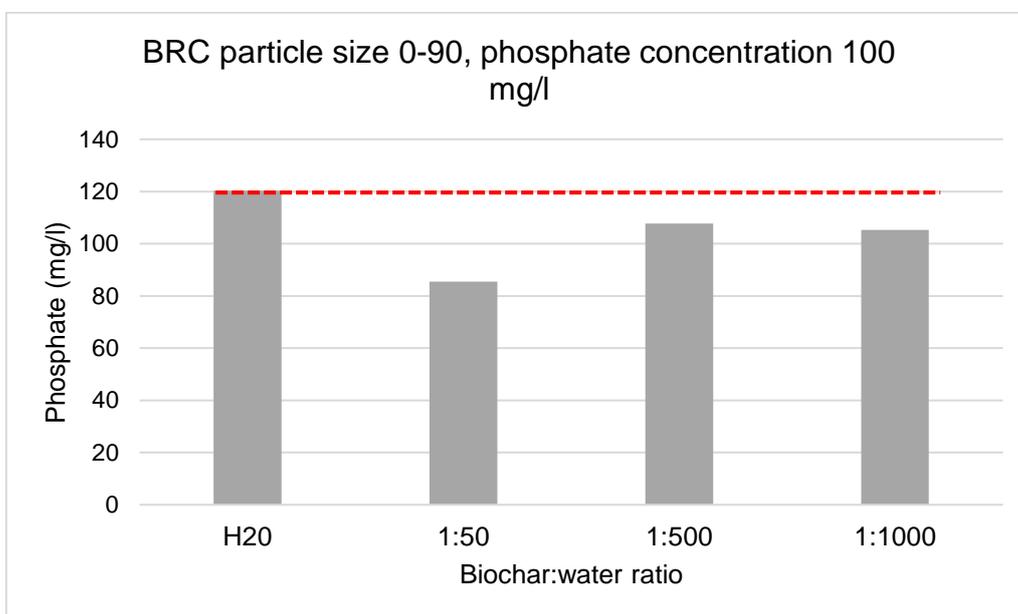


Figura 25- Risultati del test di assorbimento con il biochar Romagna Carbone su acque a concentrazione di fosfati pari a 100 mg/l

A parità di tempo di contatto, per la concentrazione di fosfati in acqua dell'ordine dei 100 mg/l (in questo caso specifico in Figura 25 si ha un'acqua iniziale con 120 mg/l di fosfato) osserviamo un leggero calo dopo il trattamento (figura 25).

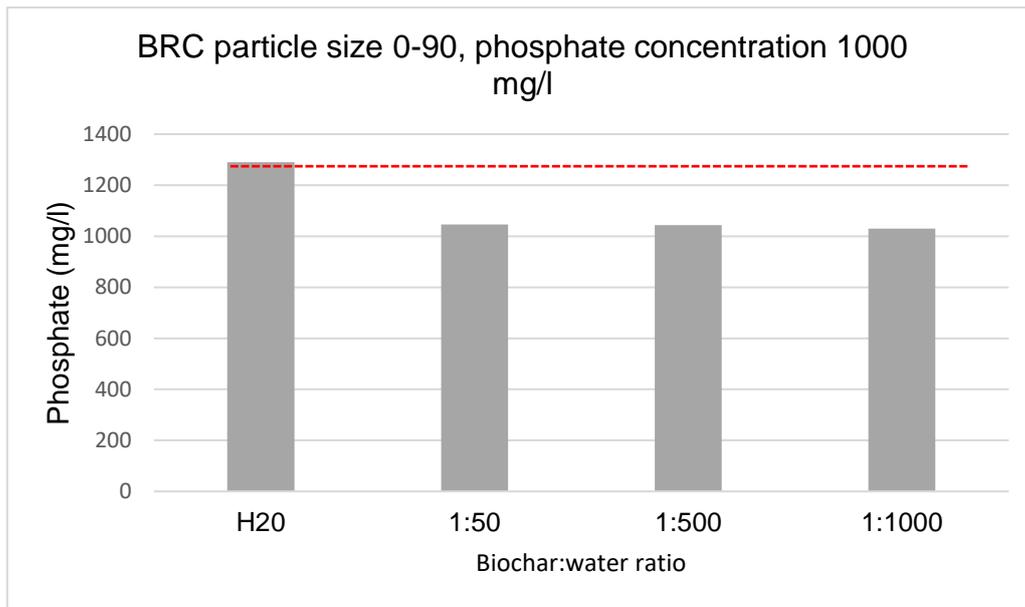


Figura 26- Risultati del test di assorbimento con il biochar Romagna Carbone su acque a concentrazione di fosfati pari a 1000 mg/l

Comportamento analogo osserviamo nel grafico con concentrazione di fosfato nell'ordine dei 1000 mg/l (Figura 26). In generale concludiamo che il rapporto tra biochar e acqua non induce un grosso cambiamento nell'efficienza di rimozione dei fosfati; per questa ragione consideriamo per i prossimi esperimenti il rapporto biochar:acqua di 1:1000 poiché è il più vantaggioso, riuscendo, con un quantitativo piccolo di biochar a trattare un grande quantitativo di acqua.

3.4 RISULTATI TEST DI ADSORBIMENTO

3.4.1 RISULTATI TEST SU ACQUE SINTETICHE

In Tabella 5, Tabella 6 e Tabella 7 sono riportati i dati riassunti per media e deviazione standard dei test di adsorbimento effettuati su acque sintetiche.

I dati completi per ciascun campione sono riportati nella sezione 7 MATERIALI SUPPLEMENTARI.

I dati in **grassetto** presenti nella colonna del valore di fosfati mg/l (vedi in tabelle riportate in materiali supplementari) sono valori non rilevati dallo strumento, per cui sono indicati con un valore univoco pari a 0,025, corrispondente alla metà del limite di rilevabilità strumentale. Tale valore è differente per ogni componente e per i fosfati è stato ricavato secondo la seguente proporzione:

[] standard più piccolo : area standard più piccolo = x : area minima che rileva lo strumento

Ovvero

$$0,1 : 000,2 = x : 0,001$$

$$x = 0,05 \text{ mg/l}$$

Assumendo che i valori sotto il limite di rilevabilità siano distribuiti secondo una distribuzione gaussiana prendiamo il valore centrale come valore di riferimento, nel nostro caso il valore è 0,025.

I valori negativi che si osservano nella colonna “media % fosfato rimosso” significano che la concentrazione di fosfato in acqua dopo il trattamento è aumentata.

Tabella 5- Risultati dei test di adsorbimento su acqua sintetica a concentrazione di fosfato di 10 mg/L. Sono riportati media e deviazione standard per pH, Conduttività Elettrica e % di fosfato rimosso (i valori negativi indicano un arricchimento in soluzione). Numero di repliche: 2. Dove la Dev. St. è = a zero significa che le due repliche hanno fornito lo stesso risultato.

Materiale filtrante	Fosfato in acqua (mg/L)	Tempo di contatto (min)	pH		CE (µS/cm)		Fosfato rimosso (%)	
			Media	Dev. St.	Media	Dev. St.	Media	Dev. St.
BMC1	10	15	11,8	0,01	2430	56,6	99,8	0
BMC2	10	15	12	0,03	3625	290	99,8	0
BRC	10	15	9,2	0,19	86,6	0,42	-3,5	17,10
BMC1	10	30	11,8	0	2810	226	98,5	1,87

BMC2	10	30	12	0,03	4280	70,7	96,9	0
BRC	10	30	9,9	0,38	140	25,0	-14,5	1,44
BMC1	10	60	11,7	0,16	3135	233	99,8	0
BMC2	10	60	12,1	0,09	4765	262	99,8	0
BRC	10	60	9	0,26	8970	198	-17,3	5,65

In tabella 5 sono riportati i risultati dei test effettuati su acqua sintetica con concentrazione di fosfato iniziale di 10 mg/L, il fosfato rimosso è espresso in percentuale riportandone media e deviazione standard. Sono riportati in tabella anche pH post trattamento e conducibilità elettrica.

Dopo 15 minuti di trattamento otteniamo una completa rimozione di fosfati dall'acqua trattata con BMC1 e con BMC2. Per quanto riguarda il trattamento condotto con BRC otteniamo scarsa efficacia poiché la concentrazione di fosfato aumenta (% negativa in Tabella 5).

È stato aumentato il tempo di contatto tra biochar e acqua a 30 minuti per osservare quanto il tempo sia determinante nel variare la capacità di rimozione di fosforo dalla soluzione. Per una concentrazione iniziale di 10 mg/l di fosfati BMC1 ne rimuove un 98,5% mentre BMC2 un 97%; risultati soddisfacenti per entrambe le tipologie di biochar (Tabella 5). Per il BRC osserviamo, in ogni caso un leggero incremento della quantità di fosfati nell'acqua dopo il trattamento (% negativa in Tabella 5).

Aumentando ancora a 60 minuti il tempo di contatto i valori che otteniamo dopo il trattamento dell'acqua a concentrazione di fosfato di 10 mg/l non variano molto rispetto ai tempi inferiori. Con BMC1 e BMC2 otteniamo una rimozione completa dall'acqua mentre per il BRC un aumento dei fosfati in soluzione.

Tabella 6- Risultati dei test di adsorbimento su acqua sintetica a concentrazione di fosfato di 100 mg/L. Sono riportati media e deviazione standard per pH, Conduttività Elettrica e % di fosfato rimosso (i valori negativi indicano un arricchimento in soluzione). Numero di repliche: 2 Dove la Dev. St. è = a zero significa che le due repliche hanno fornito lo stesso risultato.

Materiale filtrante	Fosfato in acqua (mg/L)	Tempo di contatto (min)	pH		CE (µS/cm)		Fosfato rimosso (%)	
			Media	Dev. St.	Media	Dev. St.	Media	Dev. St.
BMC1	100	15	11,7	0,04	2230	262	99,98	0
BMC2	100	15	11,8	0,06	3175	163	99,98	0
BRC	100	15	7,7	0,41	255	7,8	12,28	2,60
BMC1	100	30	11,7	0,06	2275	177	99,98	0
BMC2	100	30	11,9	0,03	3580	283	99,98	0

BRC	100	30	7,6	0,18	285	5,7	-8,85	3,23
BMC1	100	60	11,8	0,01	2750	127	99,98	0
BMC2	100	60	12	0,01	3905	91,9	99,98	0
BRC	100	60	7,4	0,13	255	14,1	-3,18	4,84

Risultati analoghi sono stati ottenuti per il trattamento dell'acqua a 100 mg/l per un tempo di contatto di 15 minuti (Tabella 6). In seguito al trattamento con BMC1 e BMC2 otteniamo anche con un tempo di contatto molto breve una rimozione di fosfati al 99,9%. Per quanto riguarda il trattamento con BRC osserviamo una leggera diminuzione dei fosfati, fino a un 14%. Il trattamento con BRC rimane sempre inefficace. I risultati sono analoghi dopo 30 e 60 minuti di trattamento: i biochar modificati portano ad una percentuale di fosfati rimossi del 99,98% mentre il BRC non riduce la concentrazione di fosfati nell'acqua da trattare, neanche dopo 60 minuti di trattamento.

Tabella 7- Risultati dei test di adsorbimento su acqua sintetica a concentrazione di fosfato di 1000 mg/L. Sono riportati media e deviazione standard per pH, Conduttività Elettrica e % di fosfato rimosso (i valori negativi indicano un arricchimento in soluzione). Numero di repliche: 2

Materiale filtrante	Fosfato in acqua (mg/L)	Tempo di contatto (min)	pH		CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		Fosfato rimosso (%)	
			Media	Dev. St.	Media	Dev. St.	Media	Dev. St.
BMC1	1000	15	7,1	0,01	1455	7,1	14,26	7,15
BMC2	1000	15	7	0,03	1408	10,6	17,37	6,89
BRC	1000	15	6,3	0,03	1316	6,4	0	0,60
BMC1	1000	30	7,1	0,07	1586	31,8	2,20	0,29
BMC2	1000	30	7,7	0,09	1432	4,2	45,71	0,93
BRC	1000	30	6,5	0,07	1418	48,8	6,62	1,91
BMC1	1000	60	7,2	0,02	1530	15,6	20,16	0,19
BMC2	1000	60	7,9	0,01	1422	21,2	41,27	1,39
BRC	1000	60	6,4	0,02	1344	33,2	1,24	0,87

I risultati ottenuti per il trattamento dell'acqua a concentrazione di fosfati più elevata, 1000 mg/l sono inferiori in termini di fosfato rimosso, poiché comunque la concentrazione di partenza è molto alta. Osserviamo una diminuzione di fosfati dopo il trattamento con BMC1 di un 14,3% e per BMC2 di circa il 17,4%. Il BRC non presenta nessuna efficacia a 15 minuti di trattamento (Tabella 7).

Per l'acqua a concentrazione 1000 mg/l di fosfato iniziale il trattamento più efficace è quello con BMC2 a 30 minuti con il quale otteniamo una diminuzione dei fosfati in acqua del 45,7%,

molto lontano dai valori di BMC1 pari al 2% di fosfato rimosso. In questo caso ha una maggiore efficacia BRC che raggiunge il 6,6%.

Quello che avviene dopo 60 minuti è interessante poiché si osserva la netta efficacia di una tipologia di biochar rispetto agli altri. BMC2 infatti raggiunge una % di fosfato rimosso del 41% mentre BMC1 solo del 20%. Il BRC torna ad essere praticamente inefficace per il nostro obiettivo (Tabella 7).

Nei grafici che seguono (Figura 27, Figura 28, Figura 29) è riassunta l'efficacia di ciascun trattamento. Osserviamo il confronto tra i tre trattamenti ai vari tempi di contatto tra il mezzo filtrante e l'acqua da trattare. Più precisamente nei grafici sono presenti, sull'asse delle ascisse, i tre tempi di contatto dei trattamenti: 15, 30 e 60 minuti, mentre sull'asse delle ordinate la percentuale di fosfato rimosso dopo il trattamento, che è stata ottenuta convertendo il valore in mg/l in valore percentuale, e poi è stata effettuata una media matematica tra i valori delle due repliche. I materiali filtranti con cui si sono condotti i test sono rappresentati da tre colori differenti riportati in legenda.

In Figura 27 è presente il grafico realizzato per il trattamento dell'acqua a 10 mg/l di fosfato. BMC1 e BMC2 hanno lo stesso comportamento: a 15 minuti rimuovono la totalità del fosfato presente in soluzione, rimanendo efficaci anche a 30 e 60 minuti. Un andamento opposto si presenta per BRC che all'aumentare del tempo di contatto cresce la concentrazione di fosfato. Nel grafico a istogrammi le colonne negative indicano appunto l'aumento del fosfato in acqua rispetto alla concentrazione iniziale (Figura 27).

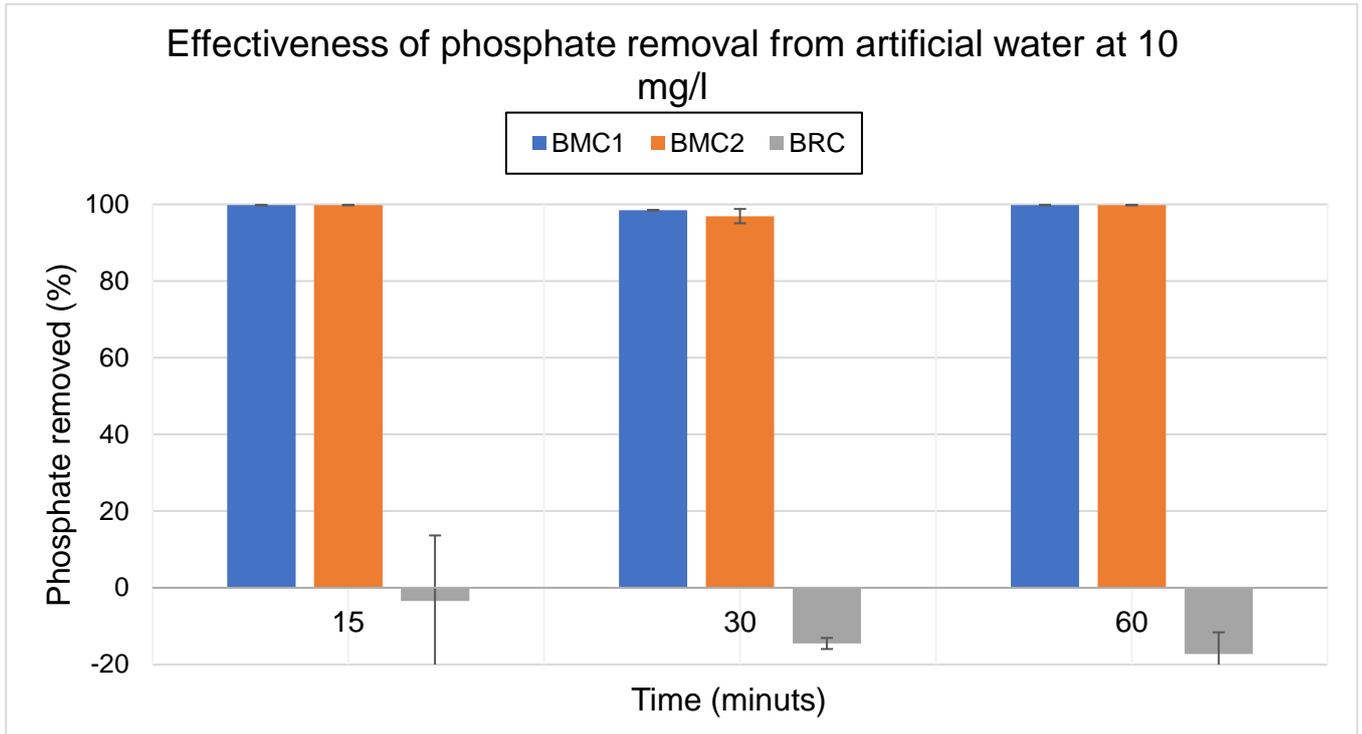


Figura 27- Sintesi dei risultati ottenuti dal confronto dei 3 materiali filtranti considerati nel trattamento dell'acqua sintetica con concentrazione di fosfato iniziale di 10 mg/l

Un discorso analogo al precedente si può fare per i trattamenti dell'acqua a concentrazione iniziale di fosfati di 100 mg/l. Come osserviamo in Figura 28 i trattamenti con BMC1 e BMC2 subito a 15 minuti raggiungono ottimi risultati azzerando il quantitativo di fosfati in acqua e viene mantenuto prossima allo zero anche ai tempi di 30 e 60 minuti. Infatti le percentuali di rimozione sono 99,98%. Il comportamento di BRC in questo caso trova una piccola efficacia a 15 minuti dove il valore di fosfati in acqua decresce di un 15% per poi aumentare sopra i 100 mg/l a 30 e a 60 minuti.

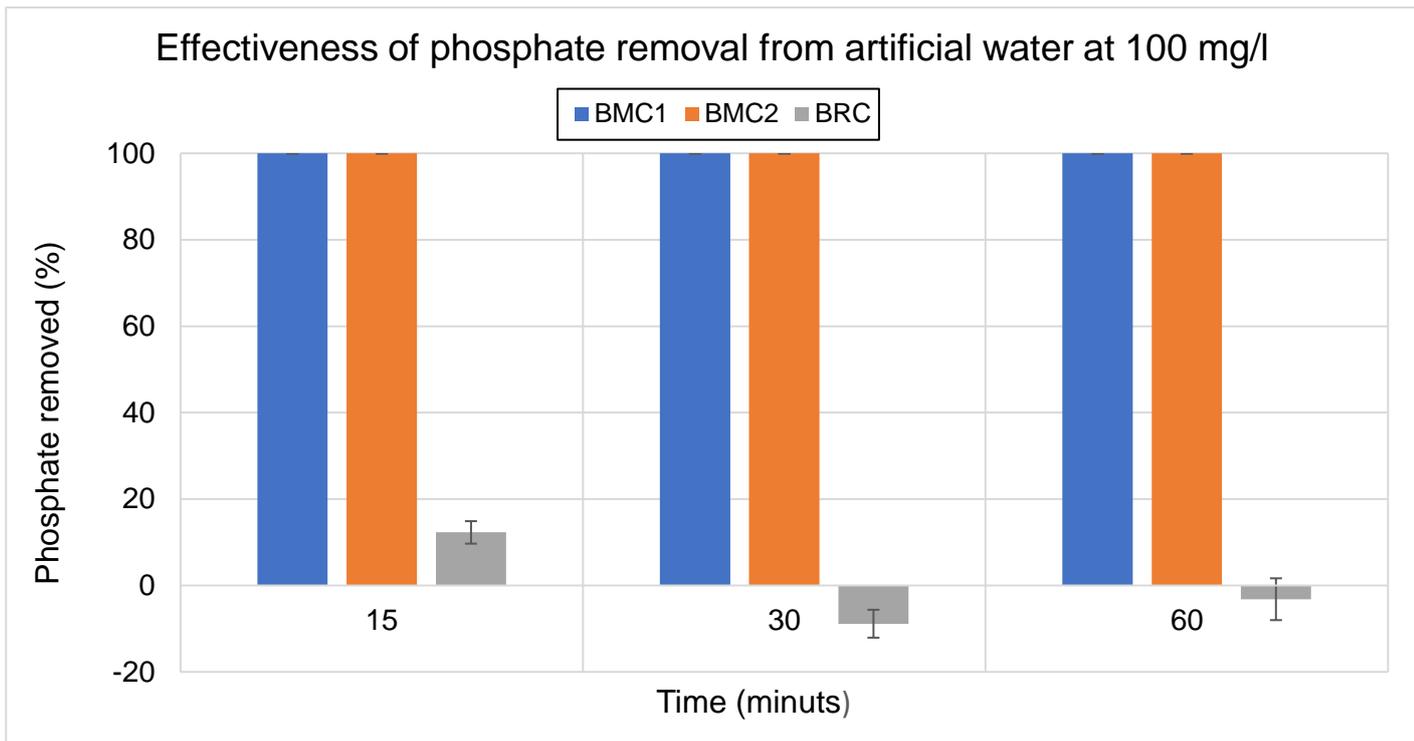


Figura 28- Sintesi dei risultati ottenuti dal confronto dei 3 materiali filtranti considerati nel trattamento dell'acqua sintetica con concentrazione di fosfato iniziale di 100 mg/l

Per l'acqua a concentrazione di fosfato in acqua di 1000 mg/l il trattamento più efficace risulta essere BMC2 (vedi Figura 29). Esso, infatti, permette una diminuzione di fosfati già a 15 minuti raggiungendo quasi il 20% di fosfato rimosso per migliorare ancora a 30 minuti fino a raggiungere il 46% di rimozione. A 60 minuti la concentrazione si mantiene vicina alla rimozione raggiunta già a 30 minuti.

Un comportamento insolito presenta il BMC1 poiché a 15 minuti rimuove un 14% di fosfato risultando così efficace circa come BMC2, ma al contrario di quest'ultimo, a 30 minuti BMC1 non risulta efficace poiché non c'è praticamente rimozione di fosfato. Dopo 60 minuti di trattamento con BMC1 si ritorna ad una rimozione di fosfati del 20%.

Per quanto riguarda il BRC non si osserva particolare efficacia poiché il valore di fosfati in acqua dopo il trattamento non decresce ma rimane stabile intorno ai 1000 mg/l.

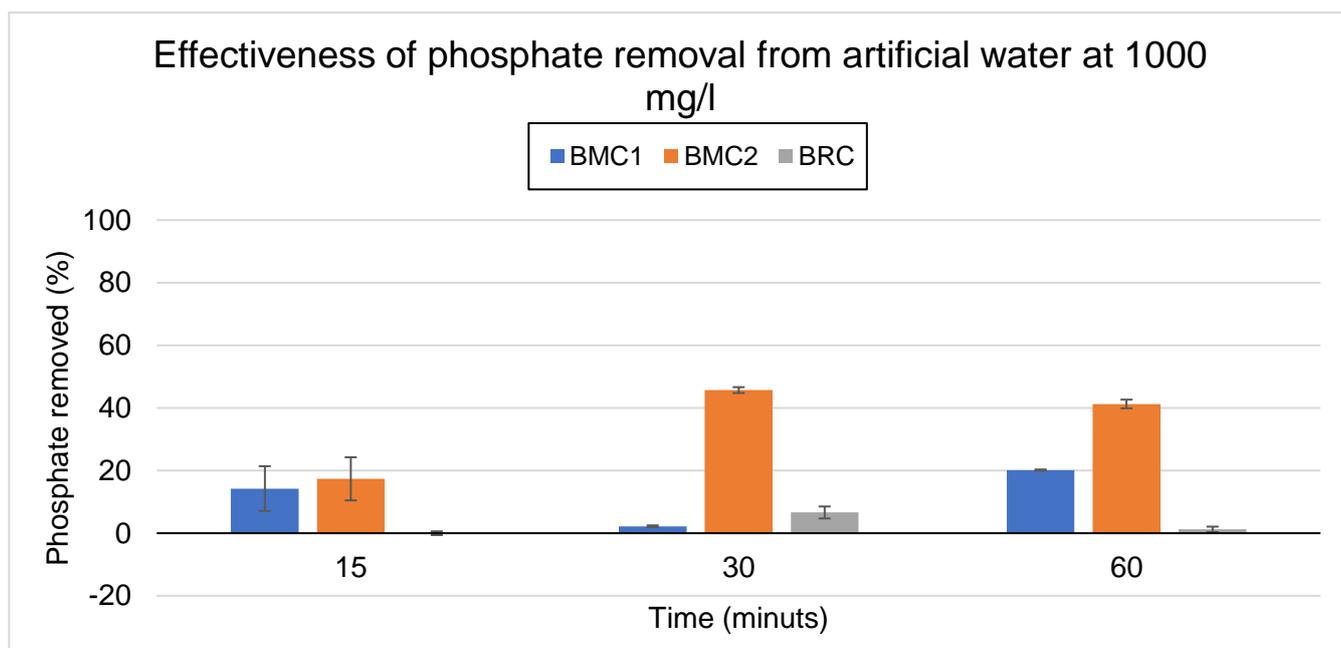


Figura 29- Sintesi dei risultati ottenuti dal confronto dei 3 materiali filtranti considerati nel trattamento dell'acqua sintetica con concentrazione di fosfato iniziale di 1000 mg/l

3.4.2 RISULTATI TEST A pH CONTROLLATO

L'aggiunta di CO₂ per abbassare il pH durante il trattamento ha permesso di capire la reale efficacia del materiale anche a pH neutri scartando l'ipotesi della sola precipitazione legata al pH elevato. Infatti il range di pH in cui conviene lavorare anche per applicazioni reali è compreso tra 7 e 9 in modo da ottenere acque trattate che rientrino nei limiti di pH imposti dalla normativa per lo scarico nei corpi idrici o in fognatura.

Nelle Tabelle 8 e 9 sono riportate la quantità di fosfati in mg/l presenti nell'acqua iniziale e la quantità in ml di acqua satura di CO₂ utilizzata per raggiungere il range di pH desiderato. Inoltre, i risultati sono riassunti ed espressi come media e deviazione standard di fosfato rimosso in %. Per ogni campione è misurato il pH iniziale, ovvero il valore di pH nel momento in cui il composto entra a contatto con l'acqua da trattare, prima del tempo in shaker. Vengono poi misurati anche il pH finale post trattamento, ovvero al termine del tempo di contatto stabilito, nonché la conduttività elettrica.

Come già spiegato in precedenza i test con controllo del pH sono stati effettuati solo per quei campioni che presentavano un pH finale superiore a 9. La quantità di acqua satura di CO₂ è espressa in ml su 100 ml di acqua totali (quantità di acqua trattata in ciascun test).

Tabella 8- Risultati dei test di adsorbimento con pH controllato su acqua sintetica a concentrazione di fosfato di 10 mg/L. Sono riportati media e deviazione standard per pH, Conduttività Elettrica e % di fosfato rimosso. Numero di repliche: 2

Materiale filtrante	Fosfati in acqua (mg/l)	Quantità acqua satura di CO ₂ (ml)	Tempo di contatto (min)	pH iniziale		pH finale		CE (µS/cm)		Fosfato rimosso (%)	
				Media	Dev. St.	Media	Dev. St.	Media	Dev. St.	Media	Dev. St.
BMC1	10	35	15	6,2	0,07	7,1	0,07	727	37,5	42,9	2,69
BMC2	10	40	15	6,5	0,35	7	0,07	682	48,1	37,8	1,27
BMC1	10	35	30	6,1	0,07	7,1	0,07	826	32,5	46,7	1,35
BMC2	10	40	30	6,7	0,21	7,3	0,07	705	11,3	34,2	1,27
BMC1	10	35	60	6,2	0,07	7,4	0,35	1123	129	64,3	18,18
BMC2	10	40	60	6,5	0,07	7,4	0,28	807	9,90	26,6	3,19

Per quanto riguarda i test con concentrazione di fosfati in acqua di 10 mg/l si è scelto di variare la quantità di acqua satura di CO₂ in base al materiale filtrante utilizzato. Infatti, se si fosse usato lo stesso quantitativo di CO₂ per entrambi i materiali, il BMC2 dopo il trattamento, avrebbe avuto un pH molto elevato superiore a 11, quindi si è scelto di aumentare il dosaggio della CO₂ a 40 ml rispetto ai 35 ml utilizzati per BMC1. In questo caso i pH finali dei trattamenti con i due diversi materiali sono perfettamente confrontabili, infatti sia per BMC1 che per BMC2 otteniamo un pH compreso tra 7 e 7,4 (vedi Tabella 8).

Come mostrato in Tabella 8 si osservano già a 15 minuti buone percentuali di rimozione da parte di entrambi i materiali filtranti che sono rispettivamente per BMC1 e BMC2 il 43% e il 38% di fosfato rimosso. La performance di BMC1 migliora a 30 minuti per raggiungere la percentuale più alta di rimozione dopo 60 minuti di trattamento (64,3%). Il comportamento di BMC2 è inverso, ha maggiore efficacia a tempo di contatto brevi infatti a 60 minuti la % di fosfato rimosso decresce fino al 26,6%.

Tabella 9- Risultati dei test di adsorbimento con pH controllato su acqua sintetica a concentrazione di fosfato di 100 mg/L. Sono riportati media e deviazione standard per pH, Conduttività Elettrica e % di fosfato rimosso. Numero di repliche: 2

Materiale filtrante	Fosfati in acqua (mg/l)	Quantità acqua satura di CO ₂ (ml)	Tempo di contatto (min)	pH iniziale		pH finale		CE (µS/cm)		Fosfato rimosso (%)	
				Media	Dev. St.	Media	Dev. St.	Media	Dev. St.	Media	Dev. St.
BMC1	100	20	15	6,2	0,14	7	0,07	773	87,7	42,3	3,31
BMC2	100	20	15	6,8	0,14	8,5	0,42	600	38,2	66,7	15,07
BMC1	100	20	30	6,4	0,21	7,1	0,07	868	24,7	41,5	0,26
BMC2	100	20	30	6,6	0	8,5	0,28	653	24,7	71,5	6,11
BMC1	100	20	60	6,4	0,42	7,2	0,07	1128	4,24	34,2	14,10
BMC2	100	20	60	6,5	0,07	7,5	0,42	812	27,6	42,8	3,40

Per l'acqua con concentrazione di fosfati di 100 mg/l è stata utilizzata una quantità di 20 ml di acqua satura di CO₂ su 100 ml di acqua da trattare per portare il pH della soluzione dentro al range desiderato. In questo caso il pH della soluzione dopo il trattamento, a parità di quantità di acqua con CO₂, è risultato più alto per il BMC2 arrivando a 8,5, mentre BMC1 rimane intorno ai 7 (vedi Tabella 9).

Osservando i risultati per BMC1 in Tabella 9, i fosfati rimossi dopo il trattamento – nonostante i differenti tempi di contatto- rimangono intorno al 42% e infine a 60 minuti risulta meno efficace che ai tempi di contatto più brevi.

Osserviamo una maggiore rimozione di fosfati in seguito al trattamento con BMC2 probabilmente dovuto al pH finale un po' più elevato; a 30 minuti il 71% dei fosfati è rimosso, a 15 minuti il 66%, mentre a 60 minuti otteniamo il risultato più scarso con una rimozione di circa il 43%.

In figura 30 e 31 sono riportati in istogramma i risultati appena descritti. I grafici mettono a confronto i due materiali filtranti rappresentati con due colori differenti mostrando per ciascun tempo di contatto la % di fosfato rimossa. Si evidenzia per entrambe le acque un'efficacia di rimozione di fosfato dalla soluzione da parte di entrambi i materiali filtranti, anche a tempo di contatto molto breve di 15 minuti. Per l'acqua a concentrazione iniziale di fosfato di 10 mg/l osserviamo in Figura 30 il migliore risultato con BMC1 dopo 60 minuti di trattamento ottenendo una rimozione del 65%. Per l'acqua a concentrazione iniziale di fosfato di 100 mg/l si raggiunge il 70% di rimozione con BMC2 a 30 minuti (Figura 31).

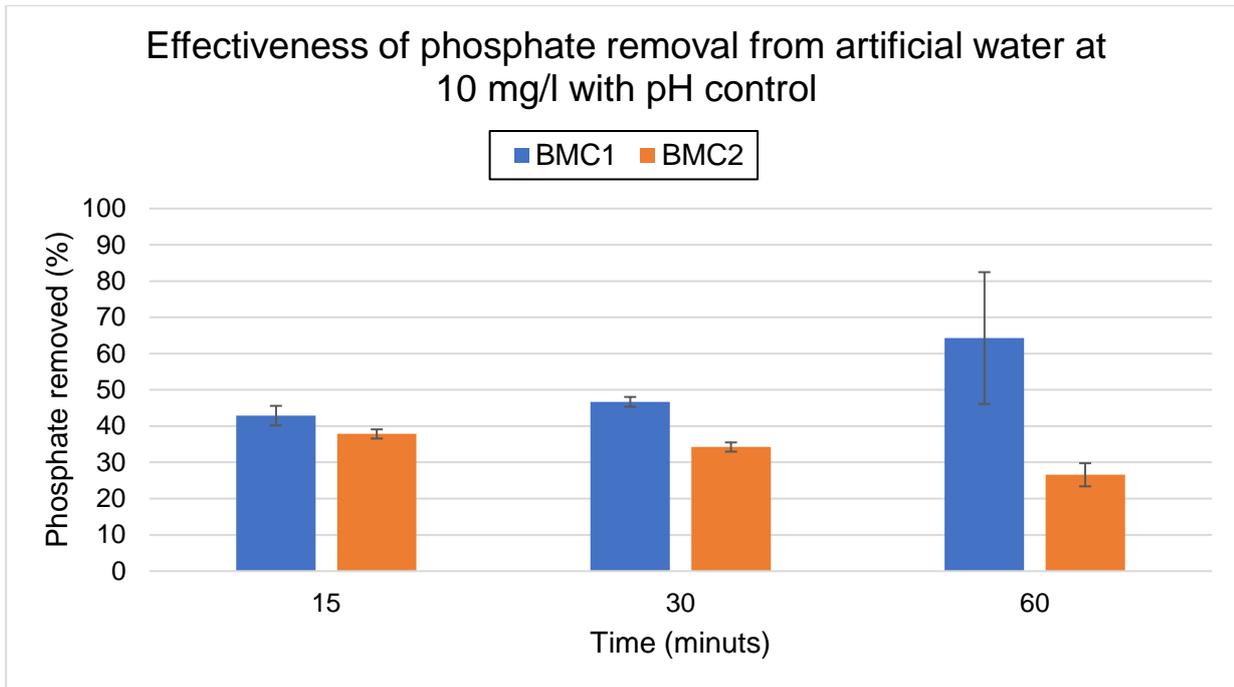


Figura 30- Sintesi dei risultati ottenuti dal confronto dei 3 materiali filtranti considerati nel trattamento dell'acqua sintetica con concentrazione di fosfato iniziale di 10 mg/l con controllo del pH

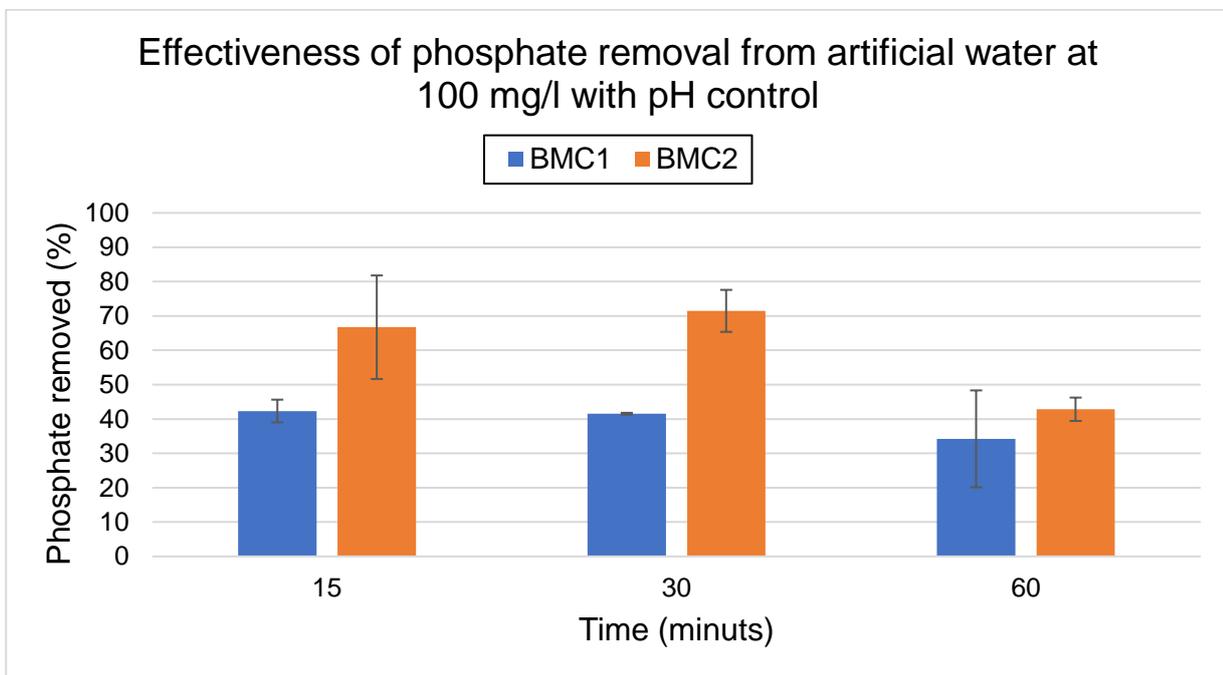


Figura 31- Sintesi dei risultati ottenuti dal confronto dei 3 materiali filtranti considerati nel trattamento dell'acqua sintetica con concentrazione di fosfato iniziale di 100 mg/l con controllo del pH

3.4.3 RISULTATI TEST SU ACQUE REALI

Nelle tabelle 10 e 11 sono riportati i dati relativi alle acque reflue di Caviro Extra. Dopo avere letto in cromatografia il valore di fosfati nell'acqua chiaro centrifughe (CC) e chiaro flottatori (CF) pre-trattamento, sono stati letti i campioni di acque dopo il trattamento con le tre tipologie di biochar ai tre differenti tempi di contatto. Il campione è stato diluito di 10 volte prima della lettura in cromatografia poiché la concentrazione dei cloruri risulta molto elevata in entrambe le acque ed è fondamentale rimanere dentro il range di lettura dello strumento per ogni specie anionica. In tabella 10 e 11 per ogni campione sono riportati media e deviazione standard di pH, CE e la percentuale di fosfato rimosso. Le acque reflue di Caviro presentano una concentrazione di fosfati iniziale nell'ordine dei 10 mg/l, più precisamente CC 10,6 mg/L e CF 14,2 mg/l. I dati completi raccolti per ogni campione sono riportati nella sezione 7- materiali supplementari.

Tabella 10 - Risultati dei test di adsorbimento su acqua reflua Caviro Centrifughe (CC) a concentrazione di fosfato di 10 mg/L. Sono riportati media e deviazione standard per pH, Conduttività Elettrica e % di fosfato rimosso (i valori negativi indicano un arricchimento in soluzione). Numero di repliche: 2. Dove la Dev. St. è = a zero significa che le due repliche hanno fornito lo stesso risultato

Materiale filtrante	Tipologia acqua	Tempo di contatto (min)	pH finale		CE (mS/cm)		Fosfato rimosso (%)	
			Media	Dev. St.	Media	Dev. St.	Media	Dev. St.
BMC1	CC	15	8,4	0,15	16,29	0,09	50,1	0,63
BMC2	CC	15	8,4	0,02	16,41	0,06	40,2	6,47
BRC	CC	15	8,2	0,01	16,74	0,09	11,4	11,72
BMC1	CC	30	8,9	0,11	13,44	0,20	81,0	26,64
BMC2	CC	30	8,7	0,04	13,60	0,20	84,3	21,94
BRC	CC	30	8,2	0,06	12,43	0,04	-1,5	4,88
BMC1	CC	60	8,8	0,01	12,77	0,58	99,8	0
BMC2	CC	60	8,6	0,01	11,02	0,47	82,6	24,38
BRC	CC	60	8,3	0,01	12,54	0,40	23,9	8,53

Osserviamo in Tabella 10 i risultati per le acque CC dopo il trattamento con i 3 materiali filtranti (BMC1, BMC2 e BRC). Da una concentrazione iniziale di fosfati in acqua di 10,6 mg/l, dopo 15 minuti di trattamento otteniamo una diminuzione di fosfati di circa il 50% con BMC1; per BMC2 la percentuale di fosfato rimosso è di circa il 40%. Il BRC ottiene scarsi risultati con un 10% di rimozione di fosfati dall'acqua iniziale.

A un tempo di 30 minuti si riscontra un netto miglioramento dell'efficacia dei trattamenti. Per l'acqua CC infatti otteniamo una percentuale di rimozione di fosfati media dell'80% con il

trattamento BMC1 e dell'85% con BMC2, mentre il BRC non produce alcun risultato efficace (Figura 32).

Infine con il tempo di contatto di 60 minuti otteniamo i risultati migliori, è quindi evidente che all'aumentare del tempo di contatto aumenti l'efficacia dei trattamenti. Per l'acqua CC otteniamo una diminuzione di fosfati del 99,8% con il trattamento BMC1 mentre per il trattamento BMC2 si ottiene una diminuzione della concentrazione di fosfati in acqua dell'82,6%. Si osservano dei risultati anche per BRC che raggiunge circa il 24% di fosfato rimosso.

Tabella 11- Risultati dei test di adsorbimento su acqua reflua Caviro Flottatori (CF) a concentrazione di fosfato di 14 mg/L. Sono riportati media e deviazione standard per pH, Conduttività Elettrica e % di fosfato rimosso (i valori negativi indicano un arricchimento in soluzione). Numero di repliche: 2

Materiale filtrante	Tipologia acqua	Tempo di contatto (min)	pH finale		CE (mS/cm)		Fosfato rimosso (%)	
			Media	Dev. St.	Media	Dev. St.	Media	Dev. St.
BMC1	CF	15	8,8	0,03	12,95	0,01	60,0	4,19
BMC2	CF	15	8,7	0,01	12,55	0,30	55,2	5,85
BRC	CF	15	8,2	0,01	13,05	0,01	7,2	22,23
BMC1	CF	30	8,8	0,05	12,79	0,06	90,1	13,87
BMC2	CF	30	8,7	0,10	12,28	0,02	71,5	13,91
BRC	CF	30	8,2	0,02	13,18	0,18	-11,3	0,59
BMC1	CF	60	9	0,06	9,10	0,26	76,4	5,61
BMC2	CF	60	8,8	0,01	9,06	0,06	72,4	3,60
BRC	CF	60	8,3	0,04	9,70	0,08	-1,7	1,33

Per quanto riguarda l'acqua CF la concentrazione iniziale di fosfati è di 14,2 mg/l, leggermente più elevata dell'acqua proveniente da CC. L'efficacia dei trattamenti, a parità di tempo di contatto di 15 minuti, è maggiore per l'acqua CF, infatti, BMC1 raggiunge un 60% di rimozione di fosfati e il trattamento con BMC2 un 55%. Si osserva una piccola percentuale di rimozione anche da parte di BRC (7,2%). I pH delle acque dopo i trattamenti non si discosta molto dal pH dell'acqua iniziale; i pH rimangono tra 8.2 e 9 (vedi Tabella 11).

Sempre considerando i medesimi trattamenti per un tempo di contatto di 30 minuti applicati all'acqua CF otteniamo risultati ancora più soddisfacenti. Per il trattamento BMC1 otteniamo una rimozione di fosfati dall'acqua reflua del 90%, mentre con il trattamento BMC2 la percentuale scende al 71,5%. Il trattamento con BRC risulta invece inefficace poiché si osserva un aumento della concentrazione di fosfati in acqua dopo il trattamento.

A 60 minuti si ottiene una diminuzione del 76,4% con il trattamento BMC1 e del 72,4% per il trattamento con BMC2. Persiste l'inefficacia del BRC.

Nelle figure seguenti (Figura 32, Figura 33) sono raccolti e graficati i risultati dei test eseguiti sulle acque Caviro Extra. Sull'asse delle ascisse è presente il tempo di contatto (in minuti) dei trattamenti, in ordinata il valore % di fosfato rimosso. Con tre colori diversi sono indicati i tre materiali filtranti.

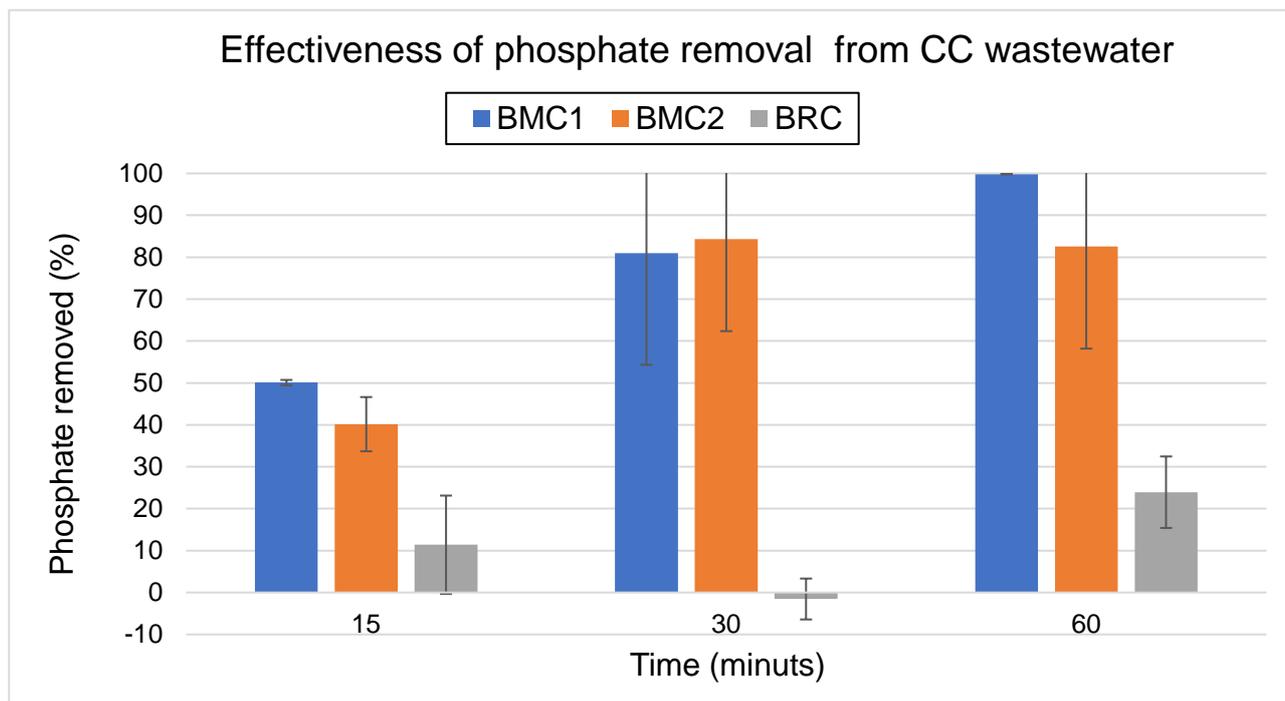


Figura 32- Sintesi dei risultati ottenuti dal confronto dei 3 materiali filtranti considerati nel trattamento dell'acqua reflua Caviro Centrifughe (CC)

Per l'acqua CC a 60 minuti il materiale che ha l'effetto migliore è il BMC1 dove raggiunge il 100% di rimozione di fosfati dalla soluzione. Il BCM2 raggiunge l'80% di fosfato rimosso dall'acqua reflua, mentre il BRC poco più di un 20%. Un discorso analogo avviene per il tempo di contatto di 15 minuti ma con percentuali di rimozione più basse: BMC1 raggiunge un 50% di fosfato rimosso, BMC2 il 40% e BRC il 10%. A 30 minuti invece il materiale filtrante più efficiente per l'acqua CC sembra essere BMC2 che supera l'80%.

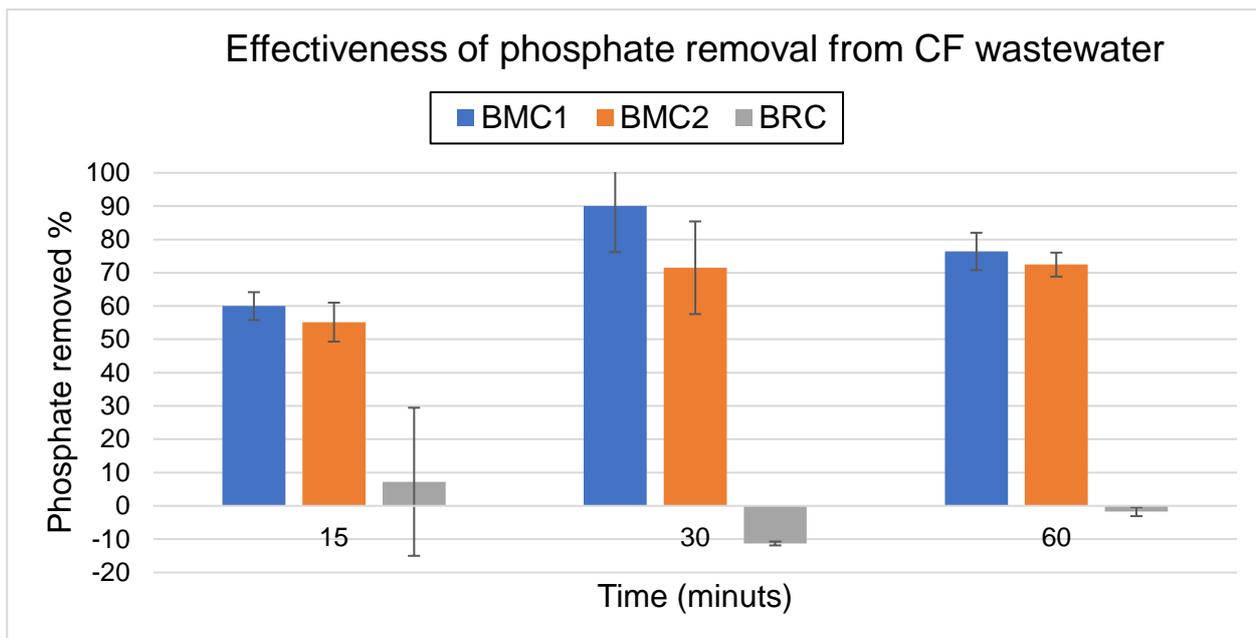


Figura 33- Sintesi dei risultati ottenuti dal confronto dei 3 materiali filtranti considerati nel trattamento dell'acqua reflua Caviro Flottatori (CF)

La stessa tipologia di grafico rappresenta i dati dopo il trattamento dell'acqua CF (Figura 33). In questo caso la massima percentuale di rimozione del 90% è raggiunta da BMC1 a 30 minuti, questo materiale filtrante a 60 minuti raggiunge circa il 75% di fosfato rimosso. BMC2 presenta la sua capacità di adsorbimento di fosfati dalla soluzione uguale sia per i 30 minuti che per i 60 e risulta intono al 70%. Per entrambi i materiali filtranti appena citati il tempo di contatto 15 minuti presenta una percentuale di fosfato rimosso sotto il 60%. Per il BRC si nota in Figura 33 che raggiunge il valore più alto di fosfati rimossi a 15 minuti, non superando comunque io 10% mentre a 30 e 60 minuti la concentrazione di fosfati dopo il trattamento aumenta, per questa ragione vediamo nel grafico valori negativi.

3.5 SPECIE ANIONICHE NELLE ACQUE CAVIRO

Dalle letture dei campioni in cromatografia ionica si può avere una panoramica sulla concentrazione di ogni specie anionica presente nel campione di Caviro Extra. Per questa ragione sono state riportate in tabella per osservarne i valori e valutare una possibile interferenza delle altre specie anioniche sulla rimozione del fosfato.

In generale le specie anioniche presenti nell'acqua CC sono i cloruri presenti a elevate concentrazioni intorno a 800 mg/l, solfati con concentrazione intorno ai 100 mg/l, i fosfati e bromuri con concentrazione intorno ai 10 mg/l.

Simili anche le concentrazioni anioniche nell'acqua CF in cui troviamo sempre un'alta concentrazione di cloruri pari a 912 mg/l, una concentrazione di fosfati pari a 14 mg/l; la concentrazione dei solfati nell'acqua CF è inferiore rispetto a quella nell'acqua CC ed è prossima a 20 mg/l ed è presente infine una bassa concentrazione di bromuri.

Nelle tabelle 12 e 13 si ha una panoramica dei valori di concentrazione degli anioni dopo i vari trattamenti ai tre tempi di contatto stabiliti. I valori sono stati evidenziati con due colori differenti: in rosso i valori di concentrazione in mg/l che dopo il trattamento risultano più elevati rispetto al valore nell'acqua iniziale, in verde i valori di concentrazione inferiori al valore nell'acqua di partenza, in tal caso quindi c'è stata una diminuzione della concentrazione di quella specie anionica in soluzione e il trattamento ha avuto efficacia.

In Tabella 12 osserviamo l'andamento della concentrazione delle specie anioniche per l'acqua reflua CC confrontando il tipo di trattamento e la sua durata. Cloruri e solfati hanno un comportamento molto simile infatti crescono entrambi a 15 minuti, i cloruri da una concentrazione di circa 800 mg/l raggiungono anche i 1279 mg/l e i solfati da 80 mg/l raggiungono circa i 145 mg/l; avviene il contrario invece a 30 minuti dove sia la concentrazione di cloruri che di solfati decrescono di circa 200 mg/l i cloruri e 20 mg/l i solfati; infine dopo 60 minuti di trattamento la concentrazione di queste due specie anioniche cresce ancora ma di una quantità inferiore rispetto al trattamento a 15 minuti. I fluoruri subiscono un piccolo incremento dopo qualsiasi trattamento ma comunque la loro concentrazione in acqua dopo qualsiasi tempo di contatto rimane inferiore a 1 mg/l. La concentrazione di bromuri subisce un leggero abbassamento a 60 minuti mentre a 30 minuti la diminuzione è molto evidente poiché da circa 10 mg/l si raggiunge lo zero; dopo il trattamento a 15 minuti si osserva una netta diminuzione solo con BMC2 mentre gli altri due trattamenti influiscono molto poco sulla concentrazione iniziale. Infine osservando la concentrazione dei nitrati che risulta nulla nell'acqua iniziale, si nota un incremento al tempo di 15 minuti e a 60 minuti.

Tabella 12- Concentrazione iniziale e finale (dopo test) degli anioni presenti in acqua CC

	tempo di contatto (min)	Fluoruri (mg/l)	Cloruri (mg/l)	Bromuri (mg/l)	Nitrati (mg/l)	Nitriti (mg/l)	Fosfati (mg/l)	Solfati (mg/l)
acqua CC			816	9,94			10,58	79,7
BMC1	15	0,58	1279	9,2	42,1		5,7	145
BMC2	15	1,2	1261		15,1		6,3	142
BRC	15	0,36	1275	8,8	42,3		9,4	155
BMC1	30	0,28	670	28,9			4	62,6
BMC2	30	0,80	658		2,7	30,7	3,3	63,8

BRC	30	0,39	623		30,6		10,7	60,3
BMC1	60	0,54	1012	9,30	14,2			116
BMC2	60	0,49	869	8,91	9,16		3,67	101
BRC	60	0,99	1025	8,41	36,9		8,04	101

Osserviamo l'andamento della concentrazione delle specie anioniche per l'acqua reflua CF in Tabella confrontando il tipo di trattamento e la sua durata. Non si osservano grosse differenze sull'andamento della concentrazione delle specie anioniche al variare del tempo di contatto. In linea generale si osserva un aumento importante della concentrazione dei cloruri raggiungendo valori superiori ai 1300 mg/l in seguito ai tre trattamenti applicati all'acqua CF per il tempo di contatto 15 e 30 minuti; per quanto riguarda i trattamenti da 60 minuti l'aumento della concentrazione dei cloruri in soluzione è minimo, anzi, dopo il trattamento BRC a 60 minuti si osserva anche una leggera diminuzione dei cloruri. Anche i bromuri, con una concentrazione iniziale bassa, subiscono un incremento in seguito a tutti e tre i trattamenti per il tempo di contatto 15 minuti; a 30 minuti la loro concentrazione cresce solo con i trattamenti a base di BMC1 e BMC2; a 60 minuti invece i bromuri non risultano più presenti in soluzione. I solfati anch'essi aumentano di circa 10 mg/l rispetto alla concentrazione nell'acqua iniziale sia dopo i tre trattamenti a 15 minuti e i trattamenti a 30 minuti; a 60 minuti invece l'incremento è minimo. Un comportamento più singolare si osserva per nitriti e nitrati che subiscono un incremento a 30 minuti dopo il trattamento con il BRC e a 60 minuti aumentano in seguito ai trattamenti con BMC1 e BMC2. I fluoruri sono presenti in basse concentrazioni e anche le loro variazioni sono minime e sempre inferiori a 1 mg/l.

Tabella 13- Concentrazione iniziale e finale (dopo test) degli anioni presenti in acqua CF

	tempo di contatto (min)	Fluoruri (mg/l)	Cloruri (mg/l)	Bromuri (mg/l)	Nitrati (mg/l)	Nitriti (mg/l)	Fosfati (mg/l)	Solfati (mg/l)
acqua CF		0,26	912	1,87			14,23	19,7
BMC1	15	0,25	1305	17,1			5,7	30,9
BMC2	15	0,12	1356	8,9			5,9	31,1
BRC	15	0,25	1364	9,1			16,7	31,8
BMC1	30	0,16	1355	19,1			2,8	30,4
BMC2	30	0,49	1340	15,0			4,7	31,8
BRC	30	0,43	1310		6,8	65,9	15,8	31,3
BMC1	60	0,70	939		3,75	43,7	3,37	22,0
BMC2	60		869	8,9	9,2		3,67	101
BRC	60	0,57	908				14,5	22,4

Per l'acqua CF a tutti i tempi di contatto l'unica specie anionica che risulta diminuita in seguito ai trattamenti con BMC1 e 2 sono i fosfati (Tabella 13). Tutte le altre specie anioniche coesistenti dopo il trattamento aumentano. Per i campioni CC, invece si osserva un calo nelle concentrazioni di altre specie anioniche oltre i fosfati. A 15 e 60 minuti si osserva una piccola diminuzione dei bromuri e un'alta diminuzione dei fosfati dopo il trattamento; a 30 minuti un leggero calo dei solfati e anche dei cloruri ma rimane comunque la concentrazione dei fosfati che presenta la diminuzione maggiore.

4 DISCUSSIONE

Come spiegato in precedenti studi e sintetizzato nell'immagine che segue (Figura 34) i meccanismi principali che regolano la rimozione di fosfati sono due: la precipitazione chimica dei fosfati, che si distingue in omogenea (dove il fosfato rimosso rimane in soluzione come precipitato sospeso), ed eterogenea (dove la precipitazione avviene sulla superficie del materiale). Il meccanismo procede fino a quando è presente lo ione calcio in soluzione, che subisce idratazione e, reagendo con il fosfato, precipita. Un altro meccanismo presente è l'interazione elettrostatica tra il fosfato in soluzione e la superficie caricata positivamente del materiale filtrante. Il limite di questo meccanismo è lo spazio e i siti disponibili sulla superficie del materiale filtrante (Arjan & Luyao, 2009).

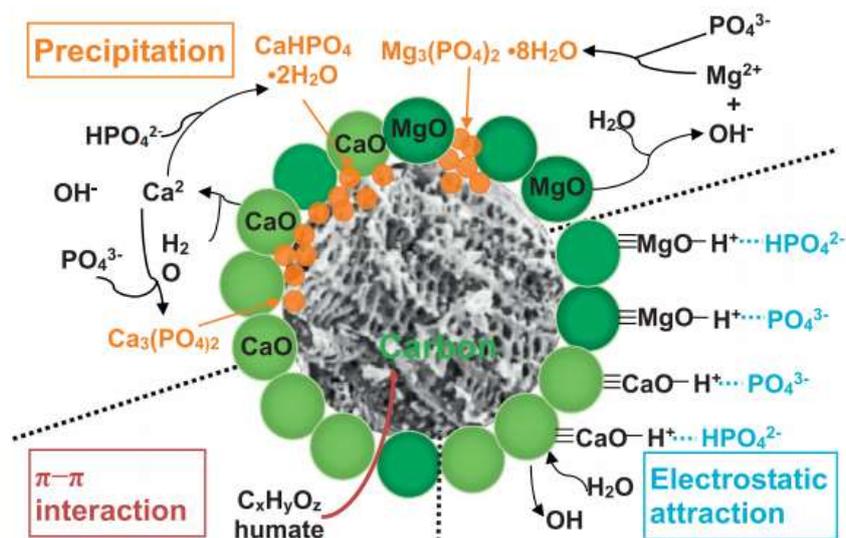


Figura 34- Potenziali meccanismi di rimozione del fosfato (Li et al., 2018a)

Alla luce dei risultati ottenuti si evidenzia che il biochar modificato con l'aggiunta in preparazione di materiale carbonatico di due origini differenti, rappresenta una valida soluzione al problema di recupero del fosforo e depurazione dalle acque. Probabilmente, come riportato da Rajapaksha et al. (2016) anche nel nostro caso la co-pirolisi della biomassa e dei materiali carbonatici ha determinato dei cambiamenti nelle proprietà superficiali del biochar come l'area superficiale, la carica superficiale, i gruppi funzionali, il volume dei pori e la loro distribuzione (Rajapaksha et al., 2016).

Si riscontrano infatti i migliori risultati per BMC1 e BMC2 mentre il BRC è inefficace nella grande maggioranza dei casi. La sostanziale differenza tra i BRC e BMC1 e 2 consiste nella carica superficiale del biochar: infatti il BRC che non è stato modificato o trattato ha carica

superficiale negativa. BMC1 e BMC2, come illustrato nel capitolo 2.1 sono stati prodotti utilizzando sfalci di potatura di vite addizionati con materiali carbonatici 1 e 2 ricchi in calcio e magnesio. Queste aggiunte hanno modificato la composizione superficiale del biochar, andando ad aggiungere delle cariche superficiali positive, rendendo possibili perciò le interazioni con l'anione fosfato in soluzione. Quest'ultimo, essendo uno ione negativo, è attratto da cariche positive attraverso l'interazione elettrostatica che governa il processo di adsorbimento (Li et al., 2018a).

Nello studio condotto da Li et al. (2018), così come nel nostro, il tempo di contatto si è rivelato un fattore importante per l'adsorbimento di fosfato, infatti si riscontrano risultati comuni in entrambi gli studi, ovvero che il 99% di fosfato a 60 minuti di trattamento sia stato adsorbito in acque sintetiche.

Molto importante è anche considerare la concentrazione iniziale nell'acqua; la nostra scelta di applicare i trattamenti ad acque sintetiche con concentrazioni note di fosfato è stata condotta per eliminare qualsiasi potenziale interferenza di altre specie anioniche in soluzione e capire perciò il reale comportamento di ciascun mezzo filtrante a base di biochar in condizioni di laboratorio controllate.

Riassumendo ciò che si osserva dal grafico in Figura 24, per l'acqua sintetica a concentrazione di fosfato 10 mg/l hanno efficacia i trattamenti BMC1 e BMC2 che raggiungono percentuali di rimozione molto alte fino a 99%, mentre il trattamento con BRC non produce alcun risultato per nessuno dei tempi di contatto.

Per l'acqua a concentrazione iniziale di fosfato di 100 mg/l si osserva (vedi Figura 28) sempre un'efficacia praticamente totale per i trattamenti BMC1 e BMC2 a qualsiasi tempo di contatto, quindi già efficace a 15 minuti. BRC ne rimuove poco più del 10% solo a 15 minuti. Monitorando i valori di pH nei vari test è importante far notare che in queste due tipologie di acque si osservano valori molto elevati fino a 12 se sottoposte a trattamenti con BMC1 e BMC2. Queste variazioni di pH possono aver causato la precipitazione del fosforo come fase solida (Arjan & Luyao, 2009).

È per questa ragione che si sono eseguiti test supplementari abbassando il pH con CO₂.

I risultati ottenuti nei test con controllo del pH ci hanno permesso di capire che la rimozione di fosfato non è dovuta unicamente alla sua precipitazione per il pH basico ma è presente anche il meccanismo di interazione elettrostatica, infatti si ha una diminuzione di fosfati nell'acqua post trattamento anche con pH mantenuti prossimi alla neutralità (Figura 31). Nei grafici in Figura 30 e 31 si osserva che nei test eseguiti sull'acqua con concentrazione di

fosfati iniziale di 10 mg/l ha maggiore efficacia il trattamento con BMC1 raggiungendo il 60% di rimozione; mentre per l'acqua a 100 mg/l è BMC2 a raggiungere la performance migliore con il 70% di rimozione. La giustificazione a ciò risiede nel valore del pH finale, poiché potendo variare in un range da 7 a 9 si osservano percentuali di rimozione più soddisfacenti a pH più elevati (vedi Tabella 8 e 9).

Il trattamento dell'acqua a concentrazione di fosfati di 1000 mg/l presenta uno scenario differente (Figura 29): il materiale filtrante più efficace risulta BMC2 ed è sufficiente un tempo di contatto di 30 minuti per ottenere la % di rimozione più alta pari al 46%. In generale il trattamento di acque con concentrazione di fosfati di 1000 mg/l risulta meno efficace.

Possiamo giustificare questo risultato perché il quantitativo di fosforo da trattare a parità di biochar utilizzato è molto elevato. Si potrebbe considerare l'ipotesi di aggiungere un maggiore quantitativo di biochar ma, in seguito ai test preliminari condotti e riportati nel capitolo 3.3 non si sono riscontrati vantaggi evidenti nell'utilizzo di maggiori quantità di biochar nel trattamento del medesimo quantitativo di acqua.

Inoltre il pH finale delle soluzioni a 1000 mg/l risulta compreso in un range tra 6,3 e 7,9, rimanendo quindi molto più basso rispetto ai pH post trattamento delle acque a concentrazione 10 e 100 mg/l. Probabilmente ciò è dovuto della maggiore acidità dell'acqua di partenza causata dalla maggiore concentrazione di fosfato disciolto.

Li et al. (2018) conferma che l'adsorbimento del fosfato è stato controllato dalla precipitazione del fosfato e dall'attrazione elettrostatica. Inoltre, il composito estratto dopo essere stato impiegato per il trattamento ha un grande potenziale per il recupero e il riuso del fosfato recuperato da acque reflue. Il composito utilizzato per il filtraggio, con la sua carica di fosforo, può essere impiegato come promettente fertilizzante a base di fosfato a lenta cessione per la fertilizzazione in ambito agricolo. Infatti, il biochar può essere prodotto localmente con metodi poco costosi e usato come ammendante dopo la filtrazione, ottenendo, oltre al recupero del fosforo, anche un'azione di stoccaggio della CO₂ propria del biochar (Werner et al., 2018).

Per quanto riguarda le acque reali dell'azienda Caviro Extra, entrambe derivano da processi di digestione anaerobica, perciò è probabile che siano ancora presenti colonie batteriche che, a temperatura ambiente, potrebbero consumare nutrienti. Un'altra importante differenza che si riscontra nell'applicare i trattamenti ad acque reali è che i solidi presenti nelle acque possano interferire fisicamente con il biochar, aderendo alla sua superficie e

bloccando così alcuni dei siti che avrebbero potuto adsorbire fosfato, impedendo così all'acqua di entrare in contatto con alcuni pori soprattutto quelli più interni alla struttura del biochar, limitando l'adsorbimento del fosfato.

In un ambiente complesso di acque reflue, è importante considerare che la macroporosità del biochar però, evita l'intasamento e il blocco di micropori più piccoli e può quindi portare a capacità di assorbimento complessive elevate. I micropori possono essere bloccati da materia organica o biofilm più grandi, perdendo rapidamente il suo vantaggio se i contaminanti non possono raggiungere la struttura dei pori interni. I dati degli studi di adsorbimento condotti da Huggins et al. (2016) hanno mostrato che il biochar ha una capacità di adsorbimento significativamente elevata per PO_4^{3-} e NH_4^+ ad alte concentrazioni (Huggins et al., 2016)

Nel caso del campione di acque dal chiaro centrifughe (CC) il BMC1 ha avuto una maggiore efficacia nella sua riduzione poiché dopo 60 minuti di trattamento è l'unico che riesce a rimuovere la quasi totalità di fosfato in acqua. Per quanto riguarda il BMC2 la sua efficacia rimane molto simile sia a 30 che a 60 minuti raggiungendo una percentuale di poco superiore a 80. A 15 minuti le percentuali di fosfato rimosso rimangono inferiori al 50%. Si osserva per il BRC un'efficacia di rimozione che raggiunge massimo il 20% a 60 minuti.

Nel caso invece del campione di acqua CF il BMC1 che risulta più efficace a confronto con tutti i tempi di contatto, anche dopo solo 15 minuti raggiunge il 60% di fosfato rimosso. È un buon risultato considerando il breve tempo di contatto tra il materiale filtrante e l'acqua reflua da trattare.

Vengono raggiunti i migliori risultati già a tempo di contatto di 30 minuti dove risulta molto efficace BMC1 con una percentuale di fosfato rimosso dall'acqua reflua prossima al 90%; anche il trattamento con BMC2 risulta buono anche se la percentuale non supera il 70%. I risultati a 60 minuti non migliorano quelli già ottenuti a 30 minuti quindi con un tempo di contatto inferiore possiamo già ottenere buone percentuali di rimozione dall'acqua.

Queste differenze tra le due acque reflue possono essere dovute alla complessità del sistema-acqua esaminato.

Lo studio di Huggins et al. (2016) ha dimostrato l'efficacia della rimozione del fosforo da acque reflue attraverso l'uso del biochar. Nello studio, per determinare il potenziale di recupero dei nutrienti attraverso adsorbimento e ritenzione sulla superficie del materiale, sono stati misurati i macronutrienti (P, K, Ca e Mg) e i metalli (As, Cd, Cr, Pb, Zn e Pb) prima

e dopo il trattamento nelle acque reflue. In seguito al trattamento, il biochar aveva una buona concentrazione di macronutrienti che ne aprono il potenziale uso nelle applicazioni al suolo. In questo caso il tasso di rimozione dei fosfati da acque reflue risulta dell'87%. Questi risultati suggeriscono che anche i nostri compositi utilizzati nei trattamenti delle acque possono trovare un buon impiego come ammendante ricco in fosfati da applicare al suolo.

Lo studio di Krutof et al. (2020) ha caratterizzato un materiale simile al nostro, ovvero hanno prodotto un composito costituito da biomassa di legno e un materiale carbonatico sottoprodotto della pesca (conchiglie di molluschi). In questo caso, sia i gusci di cozze che i residui forestali sono materiali di scarto con un potenziale per la produzione di prodotti a valore aggiunto. I biochar contenenti materiale carbonatico hanno mostrato valori di riscaldamento inferiori, valori di pH più elevati e contenuto di ceneri più elevato (a causa della formazione di CaO da CaCO_3). Il medesimo studio ha anche riportato che l'analisi della superficie ha mostrato una maggiore funzionalità nei biochar co-pirolizzati, presentando una diminuzione dell'idrogeno e aumento dell'azoto e dell'ossigeno. Queste proprietà potrebbero potenzialmente migliorare l'adsorbimento e inoltre, il pH alcalino rende il biochar un additivo promettente per terreni acidi (Krutof et al., 2020). Anche nel nostro caso osserviamo un aumento del pH dovuto al materiale carbonatico aggiunto.

Un altro studio condotto da Currie et al. (2007) ha utilizzato i gusci dell'industria di lavorazione dei frutti di mare che in Nuova Zelanda sono attualmente un rifiuto e una risorsa sottoutilizzata per il trattamento delle acque reflue, per la rimozione dei composti fosforosi dall'acqua, fornendo così un mezzo di controllo per l'eutrofizzazione (Currie et al., 2007).

Come nel nostro studio, anche Li et al. (2018a) ha utilizzato un materiale carbonatico simile ottenendo ottimi risultati di adsorbimento di fosforo. Infatti, Li et al. (2018a) ha rivelato che la co-pirolisi della dolomite con la biomassa legnosa è un metodo efficace per la preparazione di biochar ibrido MgO-CaO, composito che ha un grande potenziale sul recupero di fosfato in soluzione attraverso la deposizione superficiale di minerali fosfatici. Le sostanze alcaline come CaO, MgO, Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2 potrebbero servire direttamente come agenti attivi per il recupero del fosfato dal sistema acquoso, si prevede infatti che il composito ibrido sintetizzato abbia il vantaggio di fornire una superficie aggiuntiva per facilitare il recupero dei fosfati e rimuovere simultaneamente i contaminanti organici disciolti (Li et al., 2018).

Va sottolineato che anche nel nostro caso sono stati presi accorgimenti nella conservazione del campione poiché, come spiegato nello studio di Li et al. (2018), il composito sintetizzato mostra proprietà eccezionali nell'adsorbimento del fosfato, però vanno prese precauzioni per evitare l'esposizione a lungo tempo del composito all'aria aperta prima di utilizzarlo per i test poiché le particelle di CaO e MgO nel composito reagiscono con CO₂ e si trasformano gradualmente in CaCO₃ e MgCO₃ con riduzione di circa il 30% nella capacità di adsorbimento del fosfato dopo 4-6 settimane di esposizione del composito all'aria. Tuttavia, il composito potrebbe essere rigenerato dopo essere stato riscaldato in muffola (Li et al., 2018).

Per i test di adsorbimento di fosforo da acque reflue reali, vista la complessità dell'acqua rispetto ai test su acque sintetiche, sono state osservate le concentrazioni di tutti gli anioni presenti in soluzione pre e post trattamento per comprendere se ci possono essere interferenze nella rimozione di fosfato. Nel nostro caso la presenza nelle acque Caviro di altri anioni non ha compromesso la rimozione di fosfato, anche se Tan et al. (2015) afferma che la coesistenza di ioni esercita un'influenza significativa sulla capacità di adsorbimento di un materiale, soprattutto per l'applicazione del biochar nel sistema idrico reale, poiché inquinanti complessi coesistono abitualmente nell'ambiente e hanno effetti di interazione sull'efficienza di adsorbimento.

L'influenza di anioni comunemente presenti come il nitrato (NO₃⁻), cloruro (Cl⁻), solfato (SO₄²⁻) e carbonato (CO₃²⁻) sulla rimozione di fosforo è stato studiato anche in precedenti studi e risulta che l'adsorbimento di fosforo è leggermente diminuito con la co-presenza di Cl⁻ e NO₃⁻ mentre è diminuito in modo significativo in presenza di CO₃²⁻ e SO₄²⁻. Si noti che alcuni anioni competerebbero con il fosforo per occupare i siti attivi e in alcuni casi aumenterebbero le forze repulsive. In effetti, gli anioni multivalenti vengono adsorbiti più facilmente degli anioni monovalenti (Kamali et al., 2020).

Le prestazioni sfavorevoli di BMC1 e BMC2 su anioni coesistenti ha suggerito che il preparato possedeva un adsorbimento altamente selettivo verso i fosfati, offrendo così un grande potenziale nel trattamento delle acque reflue.

I fattori che controllano l'adsorbimento anionico sono:

- la natura dell'adsorbente;
- la natura e la concentrazione della specie adsorbita;
- il pH;

- la natura dei cationi presenti in soluzione;
- la presenza di eventuali anioni competitori

Particolarmente importante è il ruolo svolto dal pH poiché questo condiziona non solo la carica della superficie ma anche la carica della specie adsorbita.

Secondo studi precedenti l'affinità degli anioni con il biochar addizionato sembra seguire l'ordine proposto da Hofmeister, che afferma che l'affinità degli anioni aumenta con l'aumento della carica e la riduzione del raggio ionico idratato (Novais et al., 2018). Qian et al. (2013) hanno confrontato la concorrenza tra fosfato, cloruro, nitrato e solfato nei siti di adsorbimento del biochar a diversi valori di pH e hanno scoperto che, in una soluzione a pH 9.0, PO_4^{3-} che è la forma predominante, con possibilità di formare complessi con il Ca / Mg utilizzati nel processo di modifica, rende la presenza di anioni come Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} di modesta concorrenza con il fosfato (Qian et al., 2013). Questa è la situazione che si presenta anche nel nostro caso poiché il pH delle acque utilizzate per i test è intorno a 8,5 e le acque sono reflui reali caratterizzate dalla presenza di differenti anioni che potrebbero concorrere per i siti di adsorbimento sul biochar, ma dai risultati ottenuti in cromatografia ionica osserviamo ottime percentuali di rimozione di fosfati dall'acqua trattata con BMC1 e BMC2 (vedi Tabella 12 e 13).

5 CONCLUSIONI

L'obiettivo della tesi è quello di valutare l'efficacia di tre differenti mezzi filtranti a base di biochar nella rimozione di fosfato da acque ricche in esso. Sono state prodotte in muffola due tipologie di biochar addizionato con materiale carbonatico di tipo 1 (BMC1) e di tipo 2 (BMC2) e confrontate con i risultati ottenuti utilizzando biochar tal quale prodotto con una tecnologia poco controllata dall'azienda Romagna Carbone (BRC). Determinante è stata la modifica del biochar con l'aggiunta di materiale carbonatico che ha modificato la carica superficiale del biochar –solitamente negativa- trasformandola in positiva e quindi capace di avere interazione con gli anioni del fosfato permettendone una rimozione dall'acqua.

Sono state prodotte in laboratorio acque sintetiche con concentrazione di fosfati nota utilizzando un sale di potassio. Le acque trattate presentano concentrazioni di 10, 100 e 1000 mg/l di fosfati.

I trattamenti BMC1 e BMC2 sono stati molto efficaci rimuovendo la quasi totalità di fosfati in acqua già con un tempo di contatto molto breve ovvero 15 minuti per l'acqua a concentrazione 10 e 100 mg/l; invece, nessun risultato si riscontra nel trattamento con BRC. Risultati molto diversi si ottengono in seguito al trattamento dell'acqua sintetica a concentrazione 1000 mg/l di fosfato. Tali acque hanno un alto carico di nutrienti da rimuovere e la quantità di materiale filtrante impiegato nel trattamento (1:1000) è molto bassa. Nonostante ciò il trattamento a base di BMC2 è il più efficace già a 30 minuti con una rimozione pari al 45%.

Il pH dell'acqua sottoposta al trattamento è un fattore cruciale da controllare. L'aggiunta del biochar nelle acque da filtrare provoca un rapido innalzamento del pH che è stato dimostrato essere controllabile aggiungendo CO₂ mantenendo il pH attorno a 7-8 permettendo anche l'eventuale scarico in fognatura delle acque post-filtrazione.

Si è voluto poi applicare ad acque reali ciò che si è sperimentato in condizioni di laboratorio standardizzate e controllate. Si sono scelte acque reflue provenienti dall'azienda Caviro Extra, esempio riconosciuto a livello internazionale di bioraffineria. Le acque di partenza derivanti dal processo interno di Chiaro Centrifughe (CC) e quelle derivanti dal Chiaro Flottatori (CF) hanno una concentrazione di fosfati rispettivamente di 10 e 14 mg/l; in questo caso però è importante considerare la presenza di tante altre specie anioniche e altri elementi che possono interferire con i nostri trattamenti essendo esse acque reali e provenienti dalla filiera della produzione del biometano. I risultati più soddisfacenti sono stati riscontrati con il biochar modificato con BMC1 a 60 minuti per l'acqua CC; per l'acqua CF

invece si osserva la miglior efficacia del trattamento a 30 minuti sempre con BMC1. Si osservano tuttavia buoni risultati con BMC2, invece scarsi risultati per i trattamenti con BRC.

Il biochar modificato con materiale carbonatico ha dimostrato di essere un materiale prezioso per il pretrattamento delle acque reflue prima del loro smaltimento, abbattendo notevolmente il carico di fosfato e i costi di gestione e smaltimento.

In un'ottica di implementazione dei principi dell'economia circolare le aziende agricole possiedono molto materiale lignocellulosico attualmente non gestito al meglio o addirittura combusto all'aria aperta. Se si riuscisse ad intercettare e se fosse possibile convertire a basso costo questo materiale in biochar, si otterrebbe un prodotto ad alto valore aggiunto impiegabile anche come filtro per il recupero dei nutrienti. Se poi, fosse possibile intercettare anche altre filiere che producono sottoprodotti di origine carbonatica, sarebbe possibile integrare in un unico processo questa valorizzazione ottenendo un mezzo filtrante selettivo per il fosforo da applicare a scala aziendale e da riutilizzare come ammendante nei suoli agricoli riducendo il consumo di fertilizzanti fosfatici di sintesi.

Per l'uomo il fosforo è una risorsa fondamentale, le cui riserve si stanno però esaurendo, il che determina l'urgenza di modificare la gestione del fosforo, caratterizzata attualmente da perdite sostanziali in ogni fase del suo ciclo, dall'estrazione mineraria, al consumo alimentare, fino alla dispersione nei corpi idrici per cui è necessaria una spinta verso pratiche più sostenibili. Con lo sviluppo di una nuova mentalità protesa verso il concetto di economia circolare, volto a dare un nuovo ruolo ai flussi di rifiuto come potenziali risorse, si sono sviluppate diverse tecnologie di recupero dei nutrienti, principalmente dalle acque reflue. Questi flussi differiscono ampiamente in termini di volume, concentrazione di fosforo, contenuti di inquinanti e potenziale teorico di recupero. Lo sviluppo di un ideale approccio di recupero deve perciò considerare questi fattori e ricercare un alto tasso di recupero, efficienza economica e un prodotto utile con un basso rischio ambientale.

Per quanto riguarda i progetti futuri legati a questo lavoro di tesi ci sono vari aspetti che si possono approfondire e consolidare. Sarebbe importante approfondire gli studi per una reale e concreta applicazione di questa tecnica di trattamento delle acque in un sistema industriale. Inoltre, anche se già dimostrato da precedenti studi, si potranno effettuare test di applicazione al suolo dei composti ricchi di fosforo in seguito al trattamento delle acque, così da valutarne i benefici in ambito agricolo.

Infine, sarebbe interessante osservare anche il comportamento dell'azoto, altro elemento nutritivo che ricalca un ruolo da protagonista nell'eutrofizzazione delle acque.

6 BIBLIOGRAFIA

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, *99*, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Arjan, A., & Luyao, W. (2009). Pyrolysed powdered mussel shells for eutrophication control: effect of particle size and powder concentration on the mechanism and extent of phosphate removal. *Technology*, *17*, 743–753. <https://doi.org/10.1002/apj>
- Barber, S. T., Yin, J., Draper, K., & Trabold, T. A. (2018). Closing nutrient cycles with biochar- from filtration to fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, *197*, 1597–1606. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.136>
- Bolton, L., Joseph, S., Greenway, M., Donne, S., Munroe, P., & Marjo, C. E. (2019). Phosphorus adsorption onto an enriched biochar substrate in constructed wetlands treating wastewater. *Ecological Engineering: X*, *1*(April), 100005. <https://doi.org/10.1016/j.ecoena.2019.100005>
- Brewer, C. E., Chuang, V. J., Masiello, C. A., Gonnermann, H., Gao, X., Dugan, B., Driver, L. E., Panzacchi, P., Zygourakis, K., & Davies, C. A. (2014). New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy*, *66*, 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.059>
- Camps Arbestain, M., & Wang, T. (2019). A biochar classification system and associated test methods. *Biochar for Environmental Management, May 2016*, 1–2. <https://doi.org/10.4324/9780203762264-15>
- Carey, D. E., McNamara, P. J., & Zitomer, D. H. (2015). Biochar from Pyrolysis of Biosolids for Nutrient Adsorption and Turfgrass Cultivation. *Water Environment Research*, *87*(12), 2098–2106. <https://doi.org/10.2175/106143015x14362865227391>
- Chen, B., Chen, Z., & Lv, S. (2011). A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, *102*(2), 716–723. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.067>
- Chiaromonti, D., Casini, D., & Miliotti, E. (2018). Biochar: materie prime, processi e caratteristiche del prodotto. *Piano Di Sviluppo Rurale 2014-2020 Misura 1.2.1 - Attività Dimostrative e Di Informazione in Campo Agricolo, January 2019*. <http://www.campuslab.eu/sites/default/files/file/PSR/Pubblicazioni/P.Sv2%2B4 - Syngas e Biochar - scheda.pdf>
- Currie, J. A., Harrison, N. R., & Wang, L. (2007). A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control. *Technology*, *17*, 743–753. <https://doi.org/10.1002/apj>
- Dawson, C. J., & Hilton, J. (2011). Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. *Food Policy*, *36*(SUPPL. 1), S14–S22. <https://doi.org/10.1016/j.foodpol.2010.11.012>
- Enaime, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., & Lübken, M. (2020). Biochar for wastewater treatment-conversion technologies and applications. *Applied Sciences (Switzerland)*, *10*(10). <https://doi.org/10.3390/app10103492>

- Filippelli, G. M. (2019). The global phosphorus cycle. *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance*, 48, 391–426. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.10>
- Gray, M., Johnson, M. G., Dragila, M. I., & Kleber, M. (2014). Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy*, 61, 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.010>
- Huggins, T. M., Haeger, A., Biffinger, J. C., & Ren, Z. J. (2016). Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery. *Water Research*, 94, 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.059>
- IBI, I. B. I. (2015). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. *International Biochar Initiative, November*, 23. http://www.biochar-international.org/sites/default/files/Guidelines_for_Biochar_That_Is_Used_in_Soil_Final.pdf
- Kamali, N., Mehrabadi, A. R., Mirabi, M., & Zahed, M. A. (2020). Synthesis of vinasse-dolomite nanocomposite biochar via a novel developed functionalization method to recover phosphate as a potential fertilizer substitute. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 14(4). <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1249-6>
- Krutof, A., Bamdad, H., Hawboldt, K. A., & MacQuarrie, S. (2020). Co-pyrolysis of softwood with waste mussel shells: Biochar analysis. *Fuel*, 282(July), 118792. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118792>
- Lehmann, J., & Stephen, J. (2015). Biochar for Environmental Management. In *Biochar for Environmental Management*. Taylor & Francis. <https://doi.org/10.4324/9780203762264>
- Li, R., Wang, J. J., Zhang, Z., Awasthi, M. K., Du, D., Dang, P., Huang, Q., Zhang, Y., & Wang, L. (2018a). Recovery of phosphate and dissolved organic matter from aqueous solution using a novel CaO-MgO hybrid carbon composite and its feasibility in phosphorus recycling. *Science of the Total Environment*, 642, 526–536. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.092>
- Li, R., Wang, J. J., Zhang, Z., Awasthi, M. K., Du, D., Dang, P., Huang, Q., Zhang, Y., & Wang, L. (2018b). Recovery of phosphate and dissolved organic matter from aqueous solution using a novel CaO-MgO hybrid carbon composite and its feasibility in phosphorus recycling. *Science of the Total Environment*, 642(225), 526–536. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.092>
- Meyer, S., Glaser, B., & Quicker, P. (2011). Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: A literature review. *Environmental Science and Technology*, 45(22), 9473–9483. <https://doi.org/10.1021/es201792c>
- Nomisma. (2019). *Gruppo CAVIRO Bilancio di Sostenibilità*.
- Novais, S. V., Zenero, M. D. O., Barreto, M. S. C., Montes, C. R., & Cerri, C. E. P. (2018). Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar. *Science of the Total Environment*, 633, 825–835. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.246>
- Peng, Y., Sun, Y., Sun, R., Zhou, Y., Tsang, D. C. W., & Chen, Q. (2019). Optimizing the synthesis of Fe/Al (Hydr)oxides-Biochars to maximize phosphate removal via response surface model. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117770.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117770>

- Pozzi, A. (2020). *ECONOMIA CIRCOLARE IN VITICOLTURA : PIRODISERBO TRAMITE GASSIFICAZIONE DEI SARMENTI E PRODUZIONE DI BIOCHAR* *Incontro o Tecnico Te Incontro o Tecnico Te Incontro o Tecnico Te*.
- Pozzi, A., & Valagussa, M. (2020). La normativa sul biochar e le prospettive d'uso. *Ecoscienza*.
- Qian, T., Zhang, X., Hu, J., & Jiang, H. (2013). Effects of environmental conditions on the release of phosphorus from biochar. *Chemosphere*, 93(9), 2069–2075. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.041>
- Rajapaksha, A. U., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., Gao, B., Bolan, N. S., & Ok, Y. S. (2016). Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 148, 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.043>
- Reinhard, C. T., Planavsky, N. J., Gill, B. C., Ozaki, K., Robbins, L. J., Lyons, T. W., Fischer, W. W., Wang, C., Cole, D. B., & Konhauser, K. O. (2017). Evolution of the global phosphorus cycle. *Nature*, 541(7637), 386–389. <https://doi.org/10.1038/nature20772>
- SALISBURY, E. J. (1939). The British Islands and their Vegetation. *Nature*, 144(3642), 305–306. <https://doi.org/10.1038/144305a0>
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., & Moreno-Jiménez, E. (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*, 246, 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
- Smith, V. H., & Schindler, D. W. (2009). Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology and Evolution*, 24(4), 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>
- Uchimiya, M., Wartelle, L. H., Klasson, K. T., Fortier, C. A., & Lima, I. M. (2011). Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(6), 2501–2510. <https://doi.org/10.1021/jf104206c>
- Vaccari, F. P. (2016). *Processi produttivi e caratteristiche del biochar*.
- Venturi, G. (1975). *Cromatografia ionica Dipartimento di chimica "A. Pacinotti"* (Issue 1c, pp. 1–39).
- Vercellesi, A., & Manzoni, F. (2014). *NEUTRALIZZAZIONE DEGLI SCARICHI ALCALINI DA CANTIERE CON CO₂*.
- Wang, J., & Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002–1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
- Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217(January), 240–261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>
- Werner, S., Kätzl, K., Wichern, M., Buerkert, A., Steiner, C., & Marschner, B. (2018). Agronomic benefits of biochar as a soil amendment after its use as waste water filtration medium. *Environmental Pollution*, 233, 561–568.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.048>

Yang, X. E., Wu, X., Hao, H. L., & He, Z. L. (2008). Mechanisms and assessment of water eutrophication. *Journal of Zhejiang University: Science B*, 9(3), 197–209.

<https://doi.org/10.1631/jzus.B0710626>

Yin, Q., Ren, H., Wang, R., & Zhao, Z. (2018). Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content. *Science of the Total Environment*, 631–632, 895–903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.091>

7 MATERIALI SUPPLEMENTARI

Tabella 14- Test di adsorbimento di fosfato da acqua sintetica a 10 mg/l per 15 minuti di trattamento

Tempo di contatto 15 minuti - acqua con concentrazione fosfato a 10 mg/L							
Replica	campione	concentrazione PO4 in H2O	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (μS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua iniziale	10 mg/L	10,16	7,2			
R1	BMC1	10 mg/L	0,02	11,8	2470	10,14	99,8
R2	BMC1	10 mg/L	0,02	11,8	2390	10,14	99,8
R1	BMC2	10 mg/L	0,02	12,0	3420	10,14	99,8
R2	BMC2	10 mg/L	0,02	12,0	3830	10,14	99,8
R1	BRC	10 mg/L	9,28	9,4	86,9	0,88	8,6
R2	BRC	10 mg/L	11,74	9,1	86,3	-1,58	-15,5

Tabella 15- Test di adsorbimento di fosfato da acqua sintetica a 10 mg/l per 30 minuti di trattamento

Tempo di contatto 30 minuti - acqua con concentrazione fosfato a 10 mg/L							
Replica	campione	concentrazione PO4	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (μS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua iniziale	10 mg/L	10,64	7,3			
R1	BMC1	10 mg/L	0,30	11,8	2970	10,34	97,2
R2	BMC1	10 mg/L	0,02	11,8	2650	10,62	99,8
R1	BMC2	10 mg/L	0,32	12,0	4230	10,32	97,0
R2	BMC2	10 mg/L	0,33	12,0	4330	10,31	96,9
R1	BRC	10 mg/L	12,08	9,7	122,5	-1,44	-13,5
R2	BRC	10 mg/L	12,29	10,2	157,8	-1,65	-15,5

Tabella 16- Test di adsorbimento di fosfato da acqua sintetica a 10 mg/l per 60 minuti di trattamento

Tempo di contatto 1 h - acqua con concentrazione fosfato a 10 mg/L							
Replica	campione	concentrazione PO4	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (μS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua iniziale	10 mg/L	10,23	7,2			
R1	BMC1	10 mg/L	0,02	11,6	2970	10,2	99,8
R2	BMC1	10 mg/L	0,02	11,8	3300	10,2	99,8
R1	BMC2	10 mg/L	0,02	12,3	4580	10,2	99,8
R2	BMC2	10 mg/L	0,02	12,2	4950	10,2	99,8
R1	BRC	10 mg/L	11,59	9,1	9110	-1,4	-13,3
R2	BRC	10 mg/L	12,41	8,8	8830	-2,2	-21,3

Tabella 17- Test di adsorbimento di fosfato da acqua sintetica a 100 mg/l per 15 minuti di trattamento

Tempo di contatto 15 minuti - acqua con concentrazione fosfato a 100 mg/L							
Replica	campione	concentrazione PO4 in H2O	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (µS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua iniziale	100 mg/L	96,07	6,5			
R1	BMC1	100 mg/L	0,02	11,7	2230	96,1	99,98
R2	BMC1	100 mg/L	0,02	11,8	1860	96,1	99,98
R1	BMC2	100 mg/L	0,02	11,8	3290	96,1	99,98
R2	BMC2	100 mg/L	0,02	11,9	3060	96,1	99,98
R1	BRC	100 mg/L	86,04	8,0	260	10,0	10,4
R2	BRC	100 mg/L	82,50	7,4	249	13,6	14,1

Tabella 18- Test di adsorbimento di fosfato da acqua sintetica a 100 mg/l per 30 minuti di trattamento

Tempo di contatto 30 minuti - acqua con concentrazione fosfato a 100 mg/L							
Replica	campione	concentrazione PO4	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (µS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua iniziale	100 mg/L	96,7	6,5			
R1	BMC1	100 mg/L	0,02	11,7	2150	96,7	99,98
R2	BMC1	100 mg/L	0,02	11,78	2400	96,7	99,98
R1	BMC2	100 mg/L	0,02	11,93	3380	96,7	99,98
R2	BMC2	100 mg/L	0,02	11,97	3780	96,7	99,98
R1	BRC	100 mg/L	107,5	7,45	281	-10,8	-11,1
R2	BRC	100 mg/L	103,0	7,7	289	-6,3	-6,6

Tabella 19- Test di adsorbimento di fosfato da acqua sintetica a 100 mg/l per 60 minuti di trattamento

Tempo di contatto 1 h - acqua con concentrazione fosfato a 100 mg/L							
Replica	campione	concentrazione PO4	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (µS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua iniziale	100 mg/L	106	6,4			
R1	BMC1	100 mg/L	0,02	11,8	2660	106,2	99,98
R2	BMC1	100 mg/L	0,02	11,8	2840	106,2	99,98
R1	BMC2	100 mg/L	0,02	12,1	3970	106,2	99,98
R2	BMC2	100 mg/L	0,02	12,0	3840	106,2	99,98
R1	BRC	100 mg/L	113	7,5	245	-7,0	-6,60
R2	BRC	100 mg/L	106	7,3	265	0,3	0,24

Tabella 20- Test di adsorbimento di fosfato da acqua sintetica a 1000 mg/l per 15 minuti di trattamento

Tempo di contatto 15 minuti - acqua con concentrazione fosfato a 1000 mg/L							
Replica	campione	concentrazione PO4 in H2O	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (µS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua iniziale	1000 mg/L	939	5,5			
R1	BMC1	1000 mg/L	758	7,1	1460	181	19,3
R2	BMC1	1000 mg/L	852	7,2	1450	86	9,2
R1	BMC2	1000 mg/L	822	7,0	1415	117	12,5
R2	BMC2	1000 mg/L	730	7,1	1400	209	22,2
R1	BRC	1000 mg/L	935	6,3	1311	4,06	0,4
R2	BRC	1000 mg/L	943	6,3	1320	-3,89	-0,4

Tabella 21- Test di adsorbimento di fosfato da acqua sintetica a 1000 mg/l per 30 minuti di trattamento

Tempo di contatto 30 minuti - acqua con concentrazione fosfato a 1000 mg/L							
Replica	campione	concentrazione PO4	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (μS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua iniziale	1000 mg/L	1082	5,7			
R1	BMC1	1000 mg/L	1056	7,18	1608	26,1	2,4
R2	BMC1	1000 mg/L	1061	7,08	1563	21,6	2,0
R1	BMC2	1000 mg/L	580	7,8	1429	501,8	46,4
R2	BMC2	1000 mg/L	595	7,67	1435	487,5	45,0
R1	BRC	1000 mg/L	996	6,45	1383	86,3	8,0
R2	BRC	1000 mg/L	1025	6,55	1452	57,0	5,3

Tabella 22- Test di adsorbimento di fosfato da acqua sintetica a 1000 mg/l per 60 minuti di trattamento

Tempo di contatto 1 h - acqua con concentrazione fosfato a 1000 mg/L							
Replica	campione	concentrazione PO4	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (μS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua iniziale	1000 mg/L	1025		5,6		
R1	BMC1	1000 mg/L	817	7,2	1541	208	20,3
R2	BMC1	1000 mg/L	820	7,2	1519	205	20,0
R1	BMC2	1000 mg/L	592	7,9	1437	433	42,3
R2	BMC2	1000 mg/L	612	7,9	1407	413	40,3
R1	BRC	1000 mg/L	1019	6,4	1367	6,4	0,6
R2	BRC	1000 mg/L	1006	6,3	1320	19,0	1,8

Tabella 23- Test di adsorbimento di fosfato da acqua reflua CC per 15 minuti di trattamento

Acqua Caviro Chiaro Centrifughe - tempo di contatto 15 minuti							
replica	campione	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (mS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %	
	H2O Caviro	10,58	8,2	10,27			
R1	BMC1	5,23	8,3	16,22	5,35	50,5	
R2	BMC1	5,33	8,5	16,35	5,25	49,6	
R1	BMC2	6,82	8,5	16,37	3,77	35,6	
R2	BMC2	5,85	8,4	16,45	4,74	44,7	
R1	BRC	8,50	8,2	16,8	2,08	19,7	
R2	BRC	10,25	8,2	16,67	0,33	3,1	

Tabella 24- Test di adsorbimento di fosfato da acqua reflua CC per 30 minuti di trattamento

Acqua Caviro Chiaro Centrifughe - tempo di contatto 30 minuti						
replica	campione	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (mS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	H2O Caviro	10,58	8,2	10,27		
R1	BMC1	4,01	8,9	13,3	6,58	62,14
R2	BMC1	0,02	9,0	13,58	10,56	99,81
R1	BMC2	3,30	8,7	13,74	7,28	68,79
R2	BMC2	0,02	8,7	13,46	10,56	99,81
R1	BRC	11,11	8,3	12,4	-0,53	-5,00
R2	BRC	10,38	8,2	12,45	0,20	1,90

Tabella 25- Test di adsorbimento di fosfato da acqua reflua CC per 60 minuti di trattamento

Acqua Caviro Chiaro Centrifughe - tempo di contatto 1 h						
replica	campione	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (mS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	H2O Caviro	10,58	8,3	10,02		
R1	BMC1	0,02	8,8	13,18	10,56	99,8
R2	BMC1	0,02	8,8	12,36	10,56	99,8
R1	BMC2	3,67	8,6	11,35	6,91	65,3
R2	BMC2	0,02	8,6	10,68	10,56	99,8
R1	BRC	7,41	8,3	12,25	3,17	30,0
R2	BRC	8,69	8,3	12,82	1,90	17,9

Tabella 26- Test di adsorbimento di fosfato da acqua reflua CF per 15 minuti di trattamento

Acqua Caviro Chiaro Flottatori - tempo di contatto 15 minuti						
replica	campione	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (mS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	H2O Caviro	14,23	8,2	9,7		
R1	BMC1	6,12	8,8	12,95	8,11	57,0
R2	BMC1	5,28	8,8	12,94	8,96	62,9
R1	BMC2	6,97	8,7	12,34	7,26	51,0
R2	BMC2	5,79	8,7	12,76	8,44	59,3
R1	BRC	10,97	8,2	13,04	3,27	22,9
R2	BRC	15,44	8,2	13,06	-1,21	-8,5

Tabella 27- Test di adsorbimento di fosfato da acqua reflua CF per 30 minuti di trattamento

Acqua Caviro Chiaro Flottatori - tempo di contatto 30 minuti						
replica	campione	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (mS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	H2O Caviro	14,23	8,2	9,7		
R1	BMC1	0,02	8,9	12,83	14,21	99,9
R2	BMC1	2,81	8,8	12,74	11,42	80,2
R1	BMC2	5,46	8,6	12,26	8,78	61,7
R2	BMC2	2,66	8,8	12,29	11,58	81,3
R1	BRC	15,78	8,2	13,05	-1,55	-10,9
R2	BRC	15,90	8,2	13,31	-1,67	-11,7

Tabella 28- Test di adsorbimento di fosfato da acqua reflua CF per 60 minuti di trattamento

Acqua Caviro Chiaro Flottatori - tempo di contatto 1 h							
replica	campione	fosfati (mg/L)	pH	Conducibilità (mS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %	
	H2O Caviro	14,23	8,2	9,25			
R1	BMC1	3,93	9,0	9,28	10,31	72,4	
R2	BMC1	2,80	9,0	8,91	11,44	80,4	
R1	BMC2	4,29	8,8	9,01	9,95	69,9	
R2	BMC2	3,56	8,8	9,1	10,67	75,0	
R1	BRC	14,35	8,3	9,64	-0,12	-0,8	
R2	BRC	14,62	8,3	9,76	-0,38	-2,7	

Tabella 29- Test di adsorbimento con controllo del pH da acqua sintetica con concentrazione iniziale di fosfato di 10 mg/l per 15 minuti di trattamento

Acqua 10 mg/L con 30 ml acqua CO2 - tempo di contatto 15 minuti								
replica	campione	quantità CO2	fosfati (mg/L)	pH iniziale	pH finale	Conducibilità (µS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua 1	35 ml	10,5	4,4				
R1	BMC1	35 ml	5,8	6,2	7	753	4,7	44,8
R2	BMC1	35 ml	6,2	6,1	7,1	700	4,3	41,0
	acqua 2	40 ml	11,1	4,5				
R1	BMC2	40 ml	7	6,2	6,9	648	4,1	36,9
R2	BMC2	40 ml	6,8	6,7	7	716	4,3	38,7

Tabella 30- Test di adsorbimento con controllo del pH da acqua sintetica con concentrazione iniziale di fosfato di 10 mg/l per 30 minuti di trattamento

Acqua 10 mg/L con 30 ml acqua CO2 - tempo di contatto 30 minuti								
replica	campione	quantità CO2	fosfati (mg/L)	pH iniziale	pH finale	Conducibilità (µS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua 1	35 ml	10,5	4,4				
R1	BMC1	35 ml	5,5	6	7,1	849	5	47,6
R2	BMC1	35 ml	5,7	6,1	7	803	4,8	45,7
	acqua 2	40 ml	11,1	4,5				
R1	BMC2	40 ml	7,4	6,5	7,3	713	3,7	33,3
R2	BMC2	40 ml	7,2	6,8	7,2	697	3,9	35,1

Tabella 31- Test di adsorbimento con controllo del pH da acqua sintetica con concentrazione iniziale di fosfato di 10 mg/l per 60 minuti di trattamento

Acqua 10 mg/L con 35 ml acqua CO2 - tempo di contatto 1 ora								
replica	campione	quantità CO2	fosfati (mg/L)	pH iniziale	pH finale	Conducibilità (µS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua 1	35 ml	10,5	4,4				
R1	BMC1	35 ml	2,4	6,2	7,6	1214	8,1	77,1
R2	BMC1	35 ml	5,1	6,1	7,1	1031	5,4	51,4
	acqua 2	40 ml	11,1	4,5				
R1	BMC2	40 ml	7,9	6,5	7,2	814	3,2	28,8
R2	BMC2	40 ml	8,4	6,4	7,6	800	2,7	24,3

Tabella 32- Test di adsorbimento con controllo del pH da acqua sintetica con concentrazione iniziale di fosfato di 100 mg/l per 15 minuti di trattamento

Acqua 100 mg/L con 20 ml acqua CO2 - tempo di contatto 15 minuti								
replica	campione	quantità CO2	fosfati (mg/L)	pH iniziale	pH finale	Conducibilità (μS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua	20 ml	108,8	5,1				
R1	BMC1	20 ml	60,2	6,1	7	711	48,6	44,7
R2	BMC1	20 ml	65,3	6,3	6,9	835	43,5	40,0
	acqua 2	20 ml	114,5	5,2				
R1	BMC2	20 ml	50,3	6,7	8,2	627	64,2	56,1
R2	BMC2	20 ml	25,9	6,9	8,8	573	88,6	77,4

Tabella 33- Test di adsorbimento con controllo del pH da acqua sintetica con concentrazione iniziale di fosfato di 100 mg/l per 30 minuti di trattamento

Acqua 100 mg/L con 20 ml acqua CO2 - tempo di contatto 30 minuti								
replica	campione	quantità CO2	fosfati (mg/L)	pH iniziale	pH finale	Conducibilità (μS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua 1	20 ml	108,8	5,1				
R1	BMC1	20 ml	63,8	6,5	7	885	45	41,4
R2	BMC1	20 ml	63,4	6,2	7,1	850	45,4	41,7
	acqua 2	20 ml	114,5	5,2				
R1	BMC2	20 ml	37,6	6,6	8,3	670	76,9	67,2
R2	BMC2	20 ml	27,7	6,6	8,7	635	86,8	75,8

Tabella 34- Test di adsorbimento con controllo del pH da acqua sintetica con concentrazione iniziale di fosfato di 100 mg/l per 60 minuti di trattamento

Acqua 100 mg/L con 20 ml acqua CO2 - tempo di contatto 1 ora								
replica	campione	quantità CO2	fosfati (mg/L)	pH iniziale	pH finale	Conducibilità (μS/cm)	fosfato rimosso (mg/g)	fosfato rimosso %
	acqua 1	20 ml	108,8	5,1				
R1	BMC1	20 ml	60,7	6,1	7,1	1131	48,1	44,2
R2	BMC1	20 ml	82,4	6,7	7,2	1125	26,4	24,3
	acqua 2	20 ml	114,5	5,2				
R1	BMC2	20 ml	68,2	6,5	7,8	831	46,3	40,4
R2	BMC2	20 ml	62,7	6,6	7,2	792	51,8	45,2

RINGRAZIAMENTI

In primo luogo vorrei ringraziare il mio relatore Nicolas Greggio per avermi guidata nella mia attività di tesi con enorme disponibilità; la sua professionalità e tempestività nell'aiutarmi e nelle correzioni mi hanno permesso di rimanere sempre concentrata e stimolata nella stesura della tesi.

Un grande grazie alla mia correlatrice Carlotta Carlini che mi ha supportata ogni giorno in laboratorio affrontando con me ogni singola difficoltà diventando un punto di riferimento.

Ringrazio anche Antonio e coloro che hanno lavorato con me in questi mesi per essere stati sempre pronti a darmi una mano con una risposta a qualsiasi mio dubbio.

Fondamentali durante il mio percorso sono stati i miei compagni e compagne di studio con i quali ho condiviso l'ansia per gli esami ma soprattutto tante risate e bei ricordi.

Ringrazio le mie migliori amiche Teresa, Francesca, Sofia e Giulia, punti fermi della mia vita su cui potrò sempre contare. Amiche da sempre, compagne di banco, di viaggi, di serate, le amiche con le quali qualsiasi preoccupazione si allontana.

Grazie al mio ragazzo Francesco che mi è stato vicino nel mio percorso di studi capendomi ogni giorno e rendendo qualsiasi ostacolo da affrontare più semplice.

Un grazie speciale ai mie genitori per avermi sempre sostenuta in qualsiasi scelta e avere sempre creduto in me. Senza di loro non sarei mai arrivata a questo traguardo. Grazie vi voglio bene.