



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**PROCESSI PER LA PREVENZIONE  
DELL'INQUINAMENTO E LA BONIFICA DEI SUOLI:  
ESTRAZIONE DI FLUORURI E RIDUZIONE  
DELL'AZOTO DA FANGHI ANAEROBICI**

**Tesi di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica dell'Ambiente e della Sicurezza**

**XXVI Ciclo**

**Candidato**  
**Ing. Daniele Mancini**

**Relatore**  
**Prof. Luca Di Palma**

**A.A. 2015**

# *INDICE*

<b><i>INTRODUZIONE</i></b>	<b>2</b>
<b><i>CAPITOLO 1</i></b>	<b>6</b>
<b>INQUINAMENTO DEL SUOLO</b>	6
1.1 IL SUOLO	6
1.2 MIGRAZIONE CONTAMINANTI NEL SUOLO	14
1.3 MECCANISMI DI CONTAMINAZIONE DEL SUOLO	16
<b><i>CAPITOLO 2</i></b>	<b>26</b>
<b>BONIFICA TERRENI AD USO INDUSTRIALE CONTAMINATI DA FLUORURI</b>	26
2.1 SORGENTI, TRASPORTO E DISTRIBUZIONE DEI FLUORURI NELL'AMBIENTE	26
2.2 EFFETTI DANNOSI DEL FLUORO	30
2.3 NORMATIVA E LIMITI DI LEGGE	33
2.4 STATO DELL'ARTE	40
2.5 ESTRAZIONE DEL FLUORO DAL SUOLO	43
<b><i>CAPITOLO 3</i></b>	<b>55</b>
<b>MODELLIZZAZIONE DEL PROCESSO DI BONIFICA</b>	55
3.1 SCAMBIO IONICO	55
3.2 DISSOLUZIONE DEL FLUORO	63
3.3 MODELLO MATEMATICO	66
<b><i>CONCLUSIONI</i></b>	<b>78</b>
<b><i>CAPITOLO 4</i></b>	<b>81</b>
<b>MICROBIAL FUEL CELL</b>	81
4.1 ORIGINI E FUNZIONAMENTO	81
4.2 GENERAZIONE ENERGIA ELETTRICA IN UNA MFC	84
4.3 RIDUZIONE DELLE SOVRATENSIONI	87
4.4 CONFIGURAZIONE REATTORI MFC	91
<b><i>CAPITOLO 5</i></b>	<b>97</b>
<b>TECNOLOGIE PER LA RIMOZIONE DELL'AZOTO</b>	97
5.1 DIRETTIVA NITRATI	97

5.2 TECNICHE DI RIMOZIONE DELL'AZOTO DA REFLUI	98
5.3 STATO DELL'ARTE DELLE MFC PER LA RIMOZIONE DELL'AZOTO DAI REFLUI	111
<b><i>CAPITOLO 6</i></b>	<b><i>116</i></b>
<b>RIMOZIONE DELL'AZOTO UTILIZZANDO LA TECNOLOGIA MFC</b>	<b>116</b>
6.1 SPERIMENTAZIONE INIZIALE	116
6.2 SPERIMENTAZIONE CON DIGESTATO	121
6.3 MATERIALI E METODI	122
6.4 SPERIMENTAZIONE E RISULTATI	127
6.5 DISCUSSIONE	144
<b><i>CONCLUSIONI</i></b>	<b><i>147</i></b>
<b><i>BIBLIOGRAFIA</i></b>	<b><i>I</i></b>



---

# INTRODUZIONE

L'ambiente racchiude tutte le risorse fondamentali per la sopravvivenza delle specie viventi, sia animali che vegetali, che coesistono in modi diversi secondo vari modelli di simbiosi. L'inquinamento del suolo è di certo una delle forme più gravi d'alterazione dell'ambiente che può portare alla distruzione d'interi ecosistemi, alla contaminazione delle risorse idriche, alla formazione di polveri nocive e allo sviluppo di gravi malattie sia per l'uomo, sia per il mondo animale. A causa delle alterazioni delle caratteristiche chimiche-fisiche e dell'attività dell'uomo, l'equilibrio del suolo può essere compromesso favorendo l'instabilità della matrice solida e la migrazione degli inquinanti. Infatti, nelle aree con un alto livello d'inquinamento, i terreni sono maggiormente predisposti all'erosione e ai fenomeni di smottamento. I contaminanti nel terreno possono migrare verso le sorgenti idriche e i corsi d'acqua che circondano il sito contaminato o essere inglobati nelle piante entrando a far parte della catena alimentare.

Con lo scopo di impedire la propagazione degli inquinanti oltre i confini del sito contaminato, questo lavoro propone sia un processo per la bonifica di un suolo contaminato, sia uno per la prevenzione dell'inquinamento del terreno. Gli inquinanti considerati in questo studio, fluoruri e composti a base di azoto, oltre ad essere dannosi per il sistema suolo, aumentano la loro pericolosità se entrano in contatto con falde acquifere e sorgenti idriche. Infatti, nel caso di assunzione di acqua con una elevata concentrazione di fluoruri, si possono generare numerose malattie come ad esempio alterazioni scheletriche, patologie all'apparato dentale e la fluorosi. Invece, i composti a base azotata, possono formare fenomeni di eutrofizzazione nei corsi idrici, che si traducono in una proliferazione di alghe con conseguente diminuzione di ossigeno disponibile per i pesci.

La prima parte di questo lavoro tratta la bonifica di un sito industriale con una concentrazione di fluoruri che supera di molto i limiti dettati dalla legislazione italiana. Il fluoro contenuto nel terreno potrebbe entrare in contatto con i corsi d'acqua e le falde nelle vicinanze del sito, esponendo le persone e gli animali ad una possibile assimilazione. Lo scopo di questa sperimentazione è di valutare l'effettiva efficacia del processo di bonifica con NaOH e la possibilità di ottenere un terreno con una concentrazione finale di fluoruri inferiore ai limiti consentiti dalla legge italiana. La

tecnica selezionata è quella del soil washing, che permette il confinamento dei fluoruri nella soluzione estraente e li rende disponibili per un eventuale processo di recupero. In questo studio è stato anche introdotto un modello matematico che descrive il processo di bonifica con NaOH. Il modello è in grado di prevedere la concentrazione dei fluoruri nella soluzione al variare del tempo di reazione, del pH della soluzione estraente e del rapporto liquido/solido. I parametri costitutivi del modello e le relative dipendenze sono stati ottenuti dalle prove batch di estrazione condotte con il terreno contaminato. Questo modello è di grande utilità sia per l'analisi del processo sia per una corretta progettazione del reattore di soil washing. Infatti, una volta determinata la percentuale di rimozione che si vuole ottenere, il modello è in grado di fornire il tempo di reazione, la quantità di NaOH da utilizzare e il valore del volume necessario all'estrazione.

La seconda parte di questo lavoro tratta il tema della prevenzione dell'inquinamento del suolo, valutando la possibilità di poter rimuovere azoto da un refluo utilizzando la tecnologia MFC (Microbial fuel cell), altrimenti destinato allo spargimento nel terreno tal quale. Una MFC è un sistema bio-elettrochimico che genera energia elettrica tramite le attività cataboliche di alcuni consorzi microbici. Questa tecnologia, applicata a reflui con un alto contenuto di sostanze a base di azoto, ci permette la rimozione degli inquinanti e la simultanea produzione di energia elettrica, che può essere utilizzata per autosostenere gli apparati elettrici coinvolti nel processo.

In questo studio si è cercato di ridurre il carico azotato di un digestato (sottoprodotto della digestione anaerobica) destinato allo spargimento nel terreno. L'alto contenuto di sostanze a base di azoto, fa sì che lo spargimento debba avvenire su di una superficie elevata per rispettare la direttiva nitrati. Infatti, questa direttiva disciplina lo spargimento di azoto nel terreno e fissa il limite massimo per i digestati a 170 kg/ettaro per anno. La problematica affligge numerose realtà agricole italiane che sfruttano impianti di cogenerazione per autosostenere energeticamente tutti gli apparati e le infrastrutture coinvolte. La tecnologia MFC si mostra molto promettente come alternativa ai processi per la rimozione dell'azoto e in questo lavoro si è cercato di stabilire la fattibilità del processo.

Durante la sperimentazione, due celle sono state alimentate in parte con un digestato residuo di un digestore anaerobico alimentato con scarti agricoli e bovini, e in parte con un terreno di coltura per batteri. Le due celle differiscono nella preparazione della camera anodica, dove in un caso l'elettrodo anodico è sterile, mentre nell'altro è stato pre-condizionato con dei batteri elettro-attivi. Durante il periodo di attività delle celle,

sono state monitorate le caratteristiche elettriche e la capacità di rimozione dei composti che contengono azoto e carbonio. I dati ottenuti ci hanno mostrato l'efficacia del processo e la capacità di un sistema MFC di rimuovere azoto da reflui. Questi risultati aprono le porte a numerose applicazioni future e all'utilizzo di questa tecnologia in altri ambiti ambientali.

## *Parte I*

# **Bonifica di terreni contaminati da fluoruri**

---

# CAPITOLO 1

## ***INQUINAMENTO DEL SUOLO***

Con il termine inquinamento del suolo s'intende un'alterazione delle caratteristiche chimiche fisiche del terreno d'origine antropica o naturale, che modifica l'equilibrio biologico e genera dei rischi elevatissimi sia per l'ecosistema colpito. Inoltre, a causa della mobilità di alcune specie chimiche, l'estensione degli effetti della contaminazione può superare i confini fisici del suolo e può andare a intaccare il cibo coltivato in superficie e le falde acquifere sottostanti. Gli animali e gli esseri umani che entrano in contatto con queste fonti di sostentamento si espongono a un rischio per la propria salute, la cui magnitudo è legata principalmente alla tipologia e alla quantità d'inquinante. Le principali fonti d'inquinamento del suolo sono:

- Rifiuti solidi, liquidi o gassosi
- Acque di scarico
- Prodotti fitosanitari
- Idrocarburi
- Diossine
- Metalli pesanti
- Solventi organici
- Scorie radioattive

Lo studio natura del terreno, e dei meccanismi con i quali le sostanze sono trattenute in esso, è necessario affinché si possa capire come prevenire la contaminazione e come bonificare il terreno da questi inquinanti.

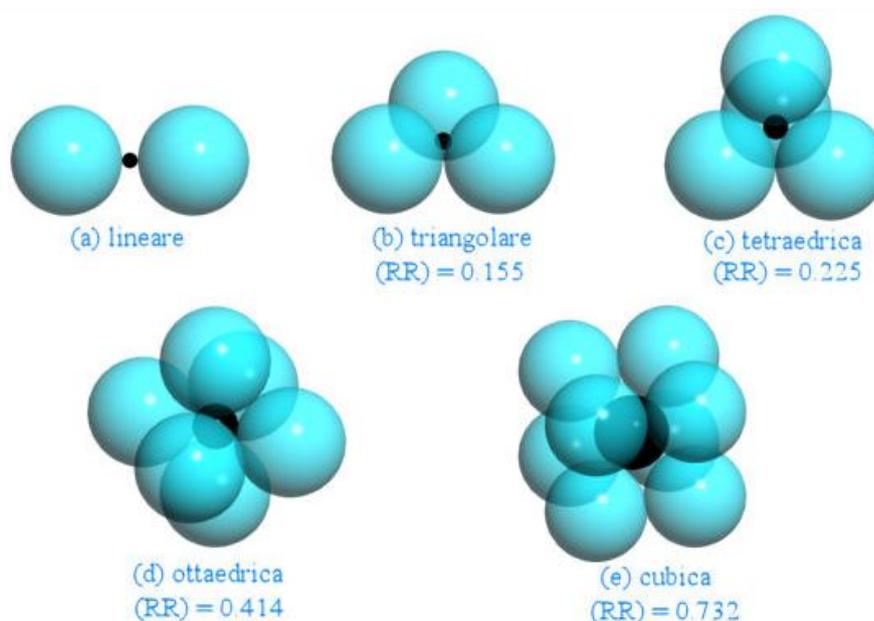
### **1.1 IL SUOLO**

Il suolo è lo strato superficiale che ricopre la crosta terrestre ed è un sistema multifasico composto di una parte solida (organica e minerale), una gassosa e una liquida. È soggetto a cambiamenti continui dovuti all'attività antropica o naturale, e ne esistono numerose tipologie che differiscono nell'arrangiamento strutturale e dalla natura degli elementi che lo costituiscono. Dal punto di vista chimico, il suolo può

essere considerato un sistema aperto che scambia energia e materia con l'ambiente circostante sotto forma di flussi. Una regola generale è quella che indica come costituenti principali o maggiori elementi tutte le sostanze che eccedono il valore di 100 mg/kg, mentre vengono considerate come tracce quelle che si trovano al di sotto di questo valore. Trai i maggiori costituenti troviamo l'ossigeno, il silicio, l'alluminio, il ferro, il carbonio, il potassio, il fosforo, l'azoto, lo zolfo e molti altri. Alcuni di loro rivestono un ruolo importante per lo svilupparsi dell'ecosistema del suolo e ci riferiamo nello specifico ad azoto, fosforo, carbonio e zolfo. Questi sono detti macronutrienti del suolo e sono essenziali per il ciclo della vita delle piante e dei microrganismi, che ne assorbono un significativo quantitativo per i loro processi vitali. Queste sostanze sono immagazzinate nel suolo sia come resti di materiale organico, sia come costituente di una matrice organica chiamata humus. L'humus è un etero-polimero ed è il risultato del processo di umificazione dei detriti organici. In molti terreni, questa degradazione fa sì che i macronutrienti si trasferiscano nella così detta "soluzione acquosa del suolo", ovvero una miscela di acqua contenente solidi disciolti e sospesi che si trova all'interno delle cavità del suolo.

### 1.1.1 Matrice Minerale del Suolo

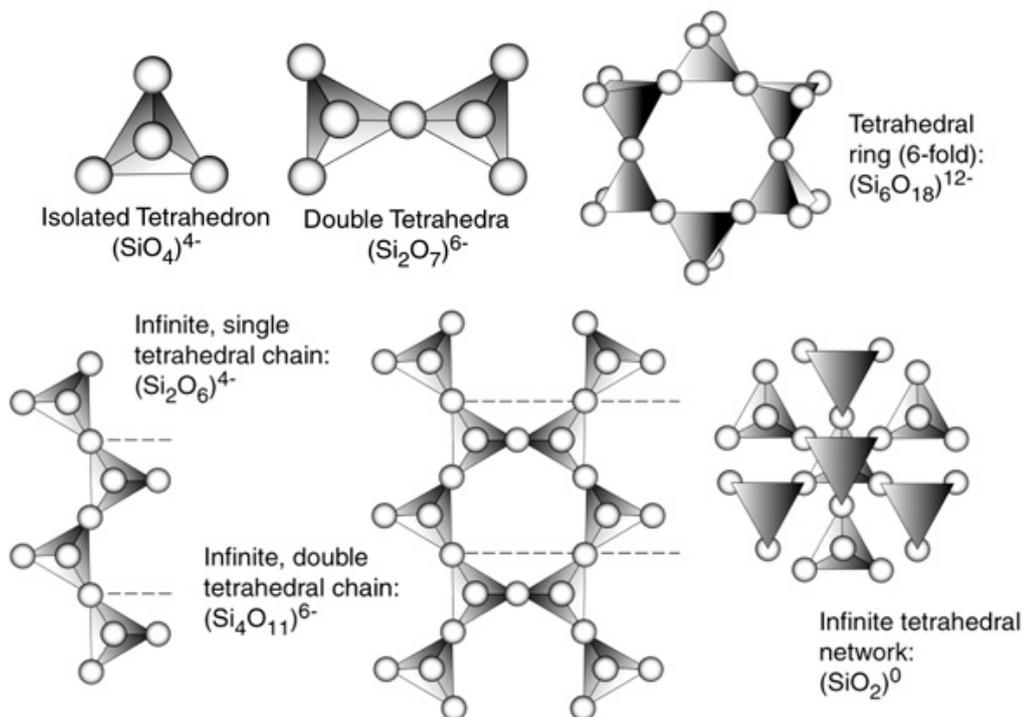
Tra i costituenti principali della matrice minerale del suolo spiccano i minerali ionici, gli ossidi, gli idrossidi, i silicati primari, i minerali argillosi, i carbonati e i solfati.



**Figura 1.1:** *Principali tipologie di coordinazione degli atomi [www.mineraldata.org].*

Partendo dai primi, si definiscono minerali ionici quelli composti da specie ioniche che riescono a formare una struttura stabile ed unica. Queste strutture sono caratterizzate da un numero di coordinazione e da una tipologia di reticolo, che dipendono principalmente da come si sono disposti gli atomi nello spazio tridimensionale (Figura 1.1). Gli ossidi e gli idrossidi più importanti sono quelli di alluminio, ferro, manganese e titanio, che sono tra i componenti più abbondanti nella litosfera. Tutti questi materiali sono caratterizzati da una piccola dimensione delle particelle e da una bassa solubilità nei range di pH tipici dei suoli. Tra i composti più importanti troviamo il rutilio, la birnessite, la gibbsite, la goethite, la magnetite e la ferridrite.

I silicati primari si trovano nel suolo nella frazione che contiene sabbia e limo, come risultato della deposizione e della disintegrazione di materiale roccioso. Questi solidi sono caratterizzati da strutture formate da blocchetti di silicio che si ripetono nello spazio. Nella seguente figura possiamo osservare alcune di questi blocchetti fondamentali.



**Figura 1.2: Struttura dei principali silicati [www4.nau.edu].**

I minerali argillosi sono composti principalmente da alluminio-silicati idrati appartenenti alla classe dei fillo-silicati. Questi minerali vengono classificati in quattro grandi categorie a seconda della struttura cristallografica: a due strati, a tre strati, a quattro strati e a strati misti. Esistono due tipologie di strati, tetraedrico e diottaedrico, che si

alternano nelle strutture sopra citate. I carbonati sono sali dell'acido carbonico e sono presenti in abbondanza nel suolo legati a ioni di calcio e magnesio. Anche i solfati sono presenti sotto forma di sali e formano legami importanti con il ferro e l'alluminio nel terreno.

### 1.1.2 Humus

L'Humus è un componente omogeneo del terreno di colore bruno, che si ottiene dalla degradazione e della rielaborazione da parte dei microorganismi di scarti organici presenti nel terreno. Dal punto di vista sia fisico che chimico, questo componente rappresenta la parte più attiva della frazione organica del terreno e reagisce sia con l'ambiente circostante sia con la frazione minerale del terreno. Un kilogrammo di terreno non contaminato contiene circa tre trilioni di batteri, dieci miliardi di attinomiceti e un milione di funghi. Tutti questi microorganismi collaborano nel processo di umificazione trasformando tutti gli scarti organici di origine microbica, animale o vegetale in humus. L'humus è principalmente composto di biomolecole sintetizzate per sostenere direttamente il ciclo di vita delle biomasse, e da altre sostanze che non interagiscono direttamente con questo ciclo. Le biomolecole sono frutto sia di una piccola degradazione sia del metabolismo microbico, e rientrano nell'intervallo che va dalle molecole di acidi grassi di piccola dimensione e gli enzimi extracellulari. Gli acidi organici sono presenti nel terreno con una concentrazione che varia tra 0,01 a 5 mol/m<sup>3</sup> (superiore al valore di soglia delle tracce) ed hanno una vita breve, ma essendo coinvolti nel ciclo di vita dei microorganismi, vengono rigenerati continuamente all'interno del terreno. Le altre specie chimiche, che costituiscono l'80% dell'humus, sono dette "sostanze humiche" e differiscono principalmente dalle biomolecole a causa della loro architettura molecolare e della loro lunga vita.

L'humus gioca un ruolo fondamentale per ciò che concerne lo scambio cationico all'interno del suolo, infatti, come illustrato nella seguente equazione, riesce a catturare sia i protoni sia i metalli riducendone la disponibilità:



Dove SH<sub>2</sub> rappresenta l'humus nel terreno legato all'idrogeno e SCa rappresenta l'humus legato al sodio. Si può pensare di riprodurre la stessa evidenziando i gruppi funzionali degli acidi organici:



Dove SOH rappresenta la quantità di acidi organici capaci di scambiare ioni idrogeno e  $(SO)_2Ca$  la quantità di humus legato al sodio. Le due equazioni sono del tutto equivalenti e possono essere usate per descrivere il fenomeno dello scambio ionico legato alla frazione di humus. E' possibile attribuire a questa frazione organica una capacità di scambio cationico (CEC), che è espressa come il massimo numero di moli di protoni dissociabili per unità di peso di humus in particolari condizioni di pressione e temperatura.

Oltre allo scambio cationico sopra descritto, l'humus è capace di reagire anche con le molecole organiche e con i minerali presenti nel suolo. Le molecole organiche che di solito reagiscono con l'humus sono i pesticidi, i rifiuti industriali, le sostanze farmaceutiche, fertilizzanti, scarti vegetali e i relativi prodotti di degradazione. L'humus in forma solida è capace di immobilizzare questi composti tramite adsorbimento e, in alcune circostanze, di ridurre la loro tossicità. Invece, L'humus solubile si lega alle sostanze organiche e le trasporta all'interno del terreno. Di seguito è riportata l'equazione di scambio cationico cui è soggetta la fase solida dell'humus:



Dove R è un gruppo funzionale organico. Come si evince dall'equazione 1.3, il meccanismo di scambio cationico prevede che la sostanza organica contenga un azoto nella sua struttura. Grazie alla maggior affinità di queste molecole organiche per l'humus solido che per l'acqua, queste sostanze sono facilmente strappate alla soluzione acquosa presente nel terreno. Come già anticipato, l'humus reagisce anche con la frazione minerale del suolo attraverso molti meccanismi che dipendono principalmente dalla natura del terreno. Uno di questi meccanismi è quello dell'incapsulamento in condizioni anaerobiche, che permette all'humus di resistere più a lungo nel terreno, mentre un altro meccanismo importante è quello della complessazione, dove la frazione polare o anionica dell'humus si lega ai metalli cationici.

### **1.1.3 Soluzione acquosa del suolo**

Come anticipato nei paragrafi precedenti, la soluzione è composta di una matrice acquosa nella quale sono contenuti gli inquinanti e altre sostanze non nocive in fase disciolta o sospesa. Questa fase acquosa si può considerare come un sistema aperto, infatti, la concentrazione delle specie nella soluzione è influenzata dagli scambi di

materia ed energia con la fase gassosa del suolo, la fase solida del suolo, i microrganismi e la vegetazione.

**Tabella 1.1: Principali specie metalliche nella soluzione acquosa del suolo [Sposito, 2008].**

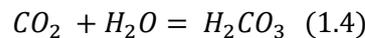
Cationi	Principali specie	
	Suoli acidi	Suoli alcalini
Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Al <sup>3+</sup>	org <sup>a</sup> , Al(OH) <sub>n</sub> <sup>3-n</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Si <sup>4+</sup>	Si(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Si(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup>
K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , org <sup>a</sup>
Cr <sup>3+</sup>	CrOH <sup>2+</sup>	Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Cr <sup>6+</sup>	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Fe <sup>2+</sup> , FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Fe <sup>3+</sup>	FeOH <sup>2+</sup> , Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , org <sup>a</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , org <sup>a</sup>
Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	NiCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup>
Cu <sup>2+</sup>	org <sup>a</sup>	CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , org <sup>a</sup>
Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , org <sup>a</sup> , Zn <sup>2+</sup>
Mo <sup>6+</sup>	HMoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HMoO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> , CdCl <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup> , CdCl <sup>+</sup> , CdHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> , org <sup>a</sup>	PbCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , org <sup>a</sup>

a = Composto organico

Le principali specie che fanno parte di questa soluzione sono i complessi solubili, in altre parole i composti stabili aventi uno ione (o una molecola) centrale legato ad altri ioni (o molecole) esterni. Un esempio sono quelli che vedono il bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) come anione centrale e delle specie protoniche come ioni esterni. Gli ioni (o molecole) neutre o anioniche che formano un legame stabile sono detti leganti mentre, se in una molecola sono presenti due o più gruppi funzionali che si legano a uno ione (o molecola) per formare un complesso stabile, si parla di chelante. La propensione di un legante a circondare con i gruppi funzionali un determinato catione è detta denticità, che ci da una misura del numero totale di atomi donatori di una molecola. Maggiore è la denticità, e quindi il numero di atomi donatori, maggiore è la stabilità del complesso che si forma. Se lo ione (o molecola) centrale del complesso interagisce direttamente con i leganti si parla di una sfera interiore mentre, se tra i leganti e lo ione (o molecola) vengono interposte particelle di acqua, ci si riferisce ad una sfera esteriore. I complessi

a sfera esteriore sono molto meno stabili di quelli a sfera interiore perché non formano facilmente legami di tipo ionico o covalente. Una soluzione normale contiene centinaia di complessi principalmente legati a metalli. La ripartizione tra metalli sotto forma di specie libere o complessate dipende anche dal pH del suolo, come si evince dalla tabella 1.1.

Le reazioni che coinvolgono questi tipi di complessi sono estremamente rapide, soprattutto se la fase umica non è coinvolta nella reazione. Altri tipi di complessazione invece richiedono tempi di reazione più lunghi, come nel caso del complesso neutrale  $H_2CO_3$  descritto dalla seguente equazione:



Si può esprimere matematicamente la velocità di formazione di  $H_2CO_3$  tramite la derivata della sua concentrazione nel tempo come illustrato nell'equazione sottostante:

$$\frac{dH_2CO_3}{dt} = R_f - R_b \quad (1.5)$$

Dove  $R_f$  è la velocità di formazione del complesso mentre  $R_b$  è la velocità di dissociazione del complesso. Queste due velocità sono direttamente proporzioni alla concentrazione delle specie in soluzione e quindi l'equazione 1.5 può essere scritta come:

$$\frac{dH_2CO_3}{dt} = k_f [CO_2]^\alpha [H_2O]^\beta - k_b [H_2CO_3]^\delta \quad (1.6)$$

Dove  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$  sono gli esponenti che ci danno l'ordine di reazione,  $k_f$  e  $k_b$  sono due coefficienti associati alle due reazioni di formazione e dissociazione. E' possibile inglobare l'acqua nella costante di formazione ed ottenere così l'equazione seguente:

$$\frac{dH_2CO_3}{dt} = k_f^* [CO_2]^\alpha - k_b [H_2CO_3]^\delta \quad (1.7)$$

Dove  $k_f$  viene detto pseudo coefficiente di reazione di formazione.

Un'altra semplificazione che può essere compiuta sulla nostra equazione è di porre uguali a 1 i coefficienti  $\alpha$  e  $\beta$ .

$$\frac{dH_2CO_3}{dt} = k_f^* [CO_2] - k_b [H_2CO_3] \quad (1.8)$$

Infine all'equilibrio è possibile ottenere il valore della costante di equilibrio condizionato, come mostrato nell'equazione sottostante:

$$\frac{k_f^*}{k_b} = \frac{[H_2CO_3]_e}{[CO_2]_e} = K_{cond} \quad (1.9)$$

Questa costante è chiamata condizionata perché dipende dal valore della temperatura, della pressione e della composizione. Si può quindi affermare che, a una composizione all'equilibrio in determinate condizioni di pressione e temperatura, la costante condizionata può essere misurata indipendentemente dalla cinetica di reazione.

### Speciazione chimica

Con il termine speciazione chimica s'intende la distribuzione di un elemento nelle sue diverse specie chimiche. Nella soluzione acquosa del suolo, la concentrazione totale dei componenti disciolti è data dalla somma delle forme libere e complesse abbastanza stabili da poter essere considerate specie chimiche. Nelle condizioni di equilibrio la distribuzione di queste forme chimiche può essere descritta utilizzando l'espressione della costante condizionata (equazione 1.9).

Per le reazioni di formazioni di complessi e di scambio ionico, che sono caratterizzate da una velocità elevata, le condizioni di equilibrio sono raggiunte facilmente e possono essere descritte utilizzando la costante condizionata. D'altronde, alcune reazioni di ossido-riduzione e precipitazione-dissoluzione, non sono favorite dal punto di vista cinetico e necessitano di un grande periodo di tempo per l'ottenimento delle condizioni di equilibrio. Usando l'alluminio disciolto in un suolo acido come riferimento, si può mostrare come sia possibile ricavare la distribuzione delle specie chimiche utilizzando la costante condizionata. La concentrazione totale dell'alluminio è data dalla seguente equazione:

$$Al_T = [Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] + [AlSO_4^-] + [AlOx^+] \quad (1.10)$$

Dove Ox indica l'ossalato. Ognuna delle specie complessate può essere descritta da una costante condizionata:

$$K_{1cond} = \frac{[AlOH^{2+}]}{[Al^{3+}][OH^-]} \quad (1.11)$$

$$K_{2cond} = \frac{[AlSO_4^-]}{[Al^{3+}][SO_4^{2-}]} \quad (1.12)$$

$$K_{3cond} = \frac{[AlOx^+]}{[Al^{3+}][Ox^{2-}]} \quad (1.13)$$

Unendo le equazioni 1.10, 1.11, 1.12 e 1.13 si ottiene:

$$Al_T = [Al^{3+}] \cdot \left\{ 1 + \frac{[AlOH^{2+}]}{[Al^{3+}]} + \frac{[AlSO_4^-]}{[Al^{3+}]} + \frac{[AlOx^+]}{[Al^{3+}]} \right\} =$$

$$= [Al^{3+}] \cdot \{1 + K_{1cond} \cdot [OH^-] + K_{2cond} \cdot [SO_4^{2-}] + K_{3cond} \cdot [Ox^{2-}]\} \quad (1.14)$$

Il rapporto tra  $Al^{3+}$  e  $Al_T$  ci da il coefficiente di distribuzione della specie libera  $Al^{3+}$ :

$$K_{d-Al^{3+}} \equiv \frac{[Al^{3+}]}{Al_T} = \{1 + K_{1cond} \cdot [OH^-] + K_{2cond} \cdot [SO_4^{2-}] + K_{3cond} \cdot [Ox^{2-}]\}^{-1} \quad (1.15)$$

Si possono ricavare equazioni analoghe per ognuna delle specie interessate. Dall'equazione 1.15 si evince la possibilità di potere ricavare il coefficiente di distribuzione se sono noti i valori delle costanti condizionate.

## 1.2 MIGRAZIONE CONTAMINANTI NEL SUOLO

La migrazione dei contaminanti all'interno del terreno è uno dei problemi principali legati all'inquinamento del suolo. Questa movimentazione è legata sia a caratteristiche intrinseche dell'inquinante come la solubilità della sostanza o dal suo peso specifico, sia a peculiarità del terreno come la porosità e la permeabilità. Queste proprietà sono diverse a seconda che si parli di un terreno saturo o insaturo, definizione che è adottata secondo il valore del grado di saturazione, ovvero della percentuale di liquido nei pori del terreno:

$$S_r = \frac{\text{Volume dell'acqua}}{\text{Volume dei vuoti}} \quad (1.16)$$

Dove  $S_r$  è il grado di saturazione. Quando il grado di saturazione è pari a 1 il terreno si dice saturo, quando è compreso tra 1 e 0 si dice insaturo ed infine quando è pari a 0 si dice secco. Oltre il grado di saturazione, per i terreni non saturi le caratteristiche idrologiche più importanti sono la velocità di infiltrazione, ovvero la capacità di un suolo di farsi attraversare da acqua sospinta solo dalla forza idrostatica, e la porosità efficace espressa come il rapporto tra i vuoti in grado di permettere un flusso idrico e il volume totale del suolo. Invece, per i terreni saturi, è importante conoscere la porosità efficace, la conducibilità idraulica, la trasmissività definita come rapporto tra la conducibilità idraulica e lo spessore dell'acquifero, e infine il coefficiente d'immagazzinamento che rappresenta la variazione del volume di acqua in una colonna verticale di sezione unitaria per una variazione unitaria di carico.

Considerando il profilo verticale del suolo, è detta zona insatura (o areata o vadosa) la sezione di suolo che si estende fra il piano campagna e la zona freatica sottostante, che a sua volta viene detta satura in quanto possiede pori completamente occupati da acqua. L'inquinante si muove trascinato dall'acqua nella zona vadosa che è principalmente un sistema polifasico composto da tre fasi: una solida composta dai grani che formano la matrice del terreno, una liquida caratterizzata dall'acqua del suolo con le sostanze in essa contenute e una gassosa formata dalla frazione dei vuoti. Una volta raggiunta la zona satura, l'inquinante viene soggetto al fenomeno di "dispersione idrodinamica" caratterizzata da tre tipologie di flusso differenti, in altre parole quello convettivo, diffusivo e dispersivo. Nella prima tipologia di flusso le particelle sono trasportate dall'acqua in movimento lungo la direzione del moto, nella seconda agiscono i moti browniani e nella terza, infine, lo spostamento è dovuto alla miscelazione meccanica del soluto nella massa idrica.

D'altro canto, il moto dell'acqua all'interno del suolo, contribuisce ad una diminuzione della concentrazione degli inquinanti nel terreno riducendone l'effetto negativo e generando il fenomeno chiamato "potere autodepurante". Quest'attenuazione naturale è dovuta a processi di tipo fisico, chimico e biologico capaci di attenuare la tossicità, la mobilità e la concentrazione dei contaminanti. Sono tre i tipi di trasformazioni principali che favoriscono l'attenuazione della contaminazione:

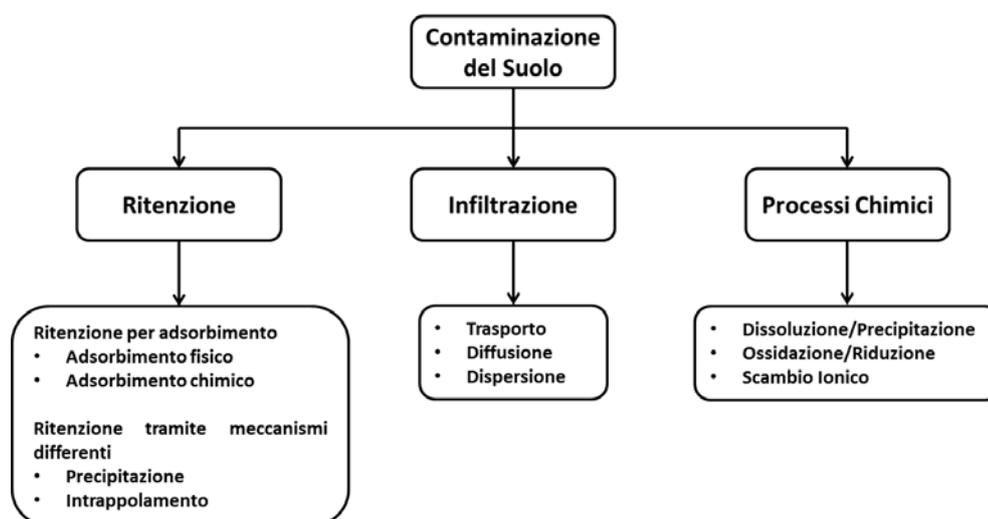
- **Processi fisici:** fanno parte di questa categoria la dispersione idrodinamica, la filtrazione, i movimenti gassosi, la volatilizzazione, la diluizione e l'assorbimento elettrostatico.
- **Processi chimici:** sono principalmente le reazioni acido-base, la complessazione, la precipitazione, l'ossidazione, la riduzione, l'assorbimento, il desorbimento e lo scambio ionico.
- **Processi biologici:** si distinguono la biodegradazione, la sintesi cellulare e la biodecomposizione.

Entrando nel dettaglio dei processi fisici, si nota che la diluizione ci permette di attenuare la pericolosità dell'inquinante ed è inversamente proporzionale alla porosità del mezzo, la filtrazione riduce la quantità di particelle di dimensioni colloidali o superiori e i movimenti gassosi che favoriscono la decomposizione. Per i processi chimici lo scambio ionico e l'assorbimento sono in grado di trattenere gli inquinanti temporaneamente, mentre le reazioni acido-base sono strettamente legate alla natura del terreno e al tipo di contaminante. Infine, tra i processi biologici, la biodegradazione

delle sostanze inquinanti è sicuramente il processo più importante. Anche se questi composti subiscono una parziale modifica della loro natura da parte dei meccanismi abiotici, la completa degradazione e la mineralizzazione avviene solamente tramite processi che comportano l'attività microbica. Anche se la maggior parte dei composti organici subisce questi processi di decomposizione, esistono composti che in alcune condizioni riescono a resistere alle modificazioni e sono ritenuti non-biodegradabili. Alla biodegradazione è associata una velocità che dipende dall'ambiente limitato, dalla temperatura, dal pH, dalla tipologia di suolo, dalla concentrazione del substrato e dei nutrienti, dalla quantità di acqua e dalla risposta dei microrganismi. La fattibilità di un processo di biodegradazione dipende soprattutto dalla concomitanza di alcuni fattori come la biodegradabilità dell'inquinante, che lo rende disponibile come substrato, la solubilità della sostanza tossica e la concentrazione non troppo elevata. Quest'ultimo parametro è fondamentale, infatti, né il contaminante né i prodotti intermedi devono essere tossici per i microrganismi affinché le reazioni portino alla completa degradazione. Esiste anche una concentrazione minima di substrato sotto la quale le reazioni non avvengono per mancanza di autosostentamento energetico. In generale, la biodegradazione consiste nella completa trasformazione dei composti organici da molecole complesse a prodotti molto semplici come CO<sub>2</sub> e acqua.

### 1.3 MECCANISMI DI CONTAMINAZIONE DEL SUOLO

Al fine di ottimizzare l'efficienza di rimozione degli inquinanti dal terreno, è necessario studiarne i meccanismi con i quali sono intrappolati nel suolo e i fenomeni a esso correlati.



**Figura 1.3: Schema generale dei meccanismi di contaminazione del suolo**

Come mostrato in figura 1.3, esistono tre grandi categorie di meccanismi d'immagazzinamento dell'inquinante nel terreno: i processi chimici, l'infiltrazione e la ritenzione.

### **1.3.1 Ritenzione**

Uno dei processi chiave per la contaminazione del suolo è quello della ritenzione, ovvero la capacità di un terreno di trattenere una sostanza e di limitarne o annullarne i movimenti all'interno della matrice solida. La ritenzione di un contaminante può avvenire sia attraverso i meccanismi di adsorbimento chimico o fisico, sia attraverso meccanismi di intrappolamento e precipitazione. Stabilire il meccanismo con il quale avviene la ritenzione è molto difficile infatti, quando non sono a disposizione sufficienti dati sulle molecole in gioco, è impossibile stabilire se la ritenzione avvenga per adsorbimento o precipitazione\intrappolamento.

### **Adsorbimento**

Si parla di adsorbimento quando un inquinante reagisce nello spazio comune tra due fasi continue. Nel caso una delle due sostanze sia un solido e l'altra un fluido, la fase solida viene detta adsorbente e la materia che viene accumulata su quest'ultima viene detta adsorbato. Se l'adsorbato resta per un tempo molto lungo sulla superficie dell'adsorbente, comparato ai processi diffusivi, è chiamato complesso superficiale. L'adsorbimento è detto fisico se le interazioni tra adsorbato e adsorbente coinvolgono legami intermolecolari deboli (ad esempio Van der Waals) mentre, si parla di adsorbimento chimico, quando i legami coinvolti sono di tipo intermolecolari forti.

Per capire meglio i meccanismi che coinvolgono questo fenomeno, consideriamo uno slurry che contiene una quantità finita di inquinante  $i$ , la distribuzione dell'inquinante tra la fase solida e l'acqua contenuta all'interno del fango viene indicata con la seguente equazione:

$$n_{Ti} = n_i + M_w \cdot m_i \quad (1.17)$$

Dove  $n_{Ti}$  sono le moli totali di inquinante per kg di solido asciutto,  $n_i$  sono le moli di inquinante adsorbito per kg di solido asciutto una volta raggiunte le condizioni di equilibrio,  $M_w$  è il rapporto tra i litri di acqua contenuta nel fango e i kg di solido asciutto,  $m_i$  è la concentrazione molare dell'inquinante nel liquido una volta raggiunte le

condizioni di equilibrio. Riscrivendo l'equazione si può mettere in evidenza  $n_i$  che viene detto eccesso di superficie:

$$n_i = n_{Ti} - M_W \cdot m_i \quad (1.18)$$

Osservando invece un reattore che contiene sia lo slurry sia una soluzione acquosa, è definita con  $M_{TW}$  l'acqua totale contenuta nel reattore e con  $m_0$  la concentrazione molare dell'inquinante nell'acqua aggiunta allo slurry. Di seguito è riportato il bilancio di massa del reattore:

$$m_0 \cdot M_{TW} = n_{Ti} + m_i \cdot (M_{TW} - M_W) \quad (1.19)$$

Unendo le equazioni 1.17 e 1.19 si ottiene una nuova espressione per l'eccesso di superficie.

$$n_i = \Delta m_i \cdot M_{TW} \quad (1.20)$$

Si nota subito la dipendenza dell'eccesso di superficie dalla differenza delle molarità, che viene detta "cambio di molarità".

#### Cinetica ed equilibrio dell'adsorbimento

Le reazioni che coinvolgono l'adsorbimento in un solido sono tipicamente veloci e si svolgono in tempistiche dell'ordine dei minuti/ore ma, in alcuni casi queste mostrano una "coda" che può estendersi anche per giorni o settimane. Nel caso di reazioni che coinvolgono ioni facilmente scambiabili le reazioni sono veloci e governate da un meccanismo che prevede un film diffusivo.

Altri ioni specifici invece, mostrano un comportamento di assorbimento a meccanismo multiplo e sono caratterizzati da una velocità del processo che è descritta da più di un'equazione. Questo comportamento è tipico degli inquinanti che mostrano un adsorbimento che si protrae per giorni o settimane. La cinetica di assorbimento può essere rappresentata con la seguente espressione, simile all'equazione cinetica dell'equazione 1.5:

$$\frac{dn_i}{dt} = R_f - R_b \quad (1.21)$$

Dove  $n_i$  sono le moli di inquinante adsorbito per kg di solido asciutto,  $t$  è il tempo,  $R_f$  è la velocità della reazione verso l'adsorbimento e  $R_b$  è la velocità della reazione verso il desorbimento.

Queste due ultime velocità di reazione possono essere espresse con le seguenti equazioni:

$$R_f = k_{ads} \cdot C_i \cdot (n_{iMAX} - n_i) \quad (1.22)$$

$$R_b = k_{des} \cdot n_i \quad (1.23)$$

Dove  $n_{iMAX}$  è il massimo valore di  $n_i$ ,  $C_i$  è la concentrazione dell'inquinante,  $k_{ads}$  è la costante della velocità di adsorbimento e  $k_{ades}$  è la costante della velocità di desorbimento. Queste equazioni sono modelli matematici empirici che pretendono di descrivere il processo di scambio ma, a causa della natura complicata del fenomeno, non fanno riferimento a un unico meccanismo di adsorbimento/desorbimento.

Con lo scopo di facilitare lo studio del fenomeno, si possono utilizzare delle speciali curve chiamate isoterme di adsorbimento che, a una fissata temperatura, mettono in relazione  $n_i$  con  $C_i$  o  $m_i$  (Figura 1.4).

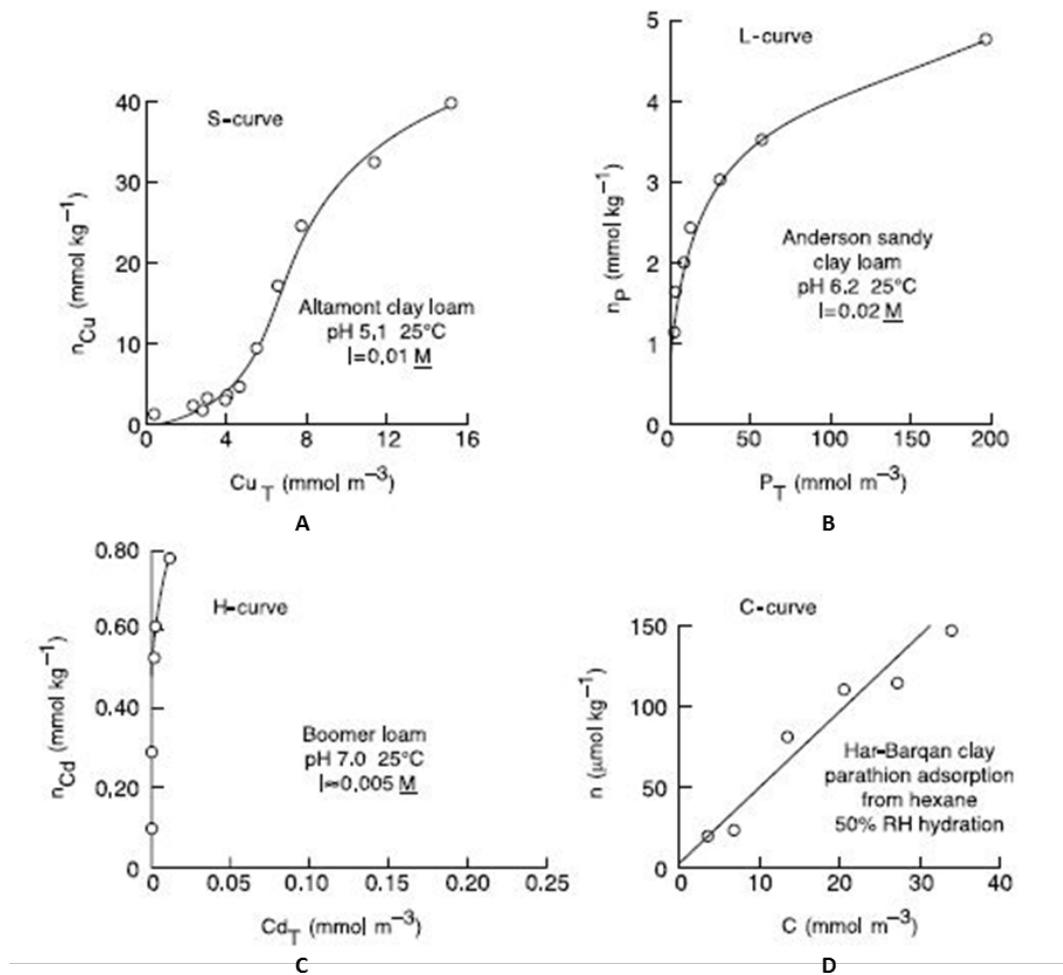


Figura 1.4: Tipologie isoterme adsorbimento[Sposito, 2008].

Esistono quattro principali tipologie di curve di adsorbimento e sono classificate utilizzando le lettere S, L, H e C. La curva di tipo S mostra una pendenza iniziale bassa che aumenta all'aumentare della concentrazione dell'inquinante nella soluzione acquosa. Da questo andamento si evince che l'affinità dall'inquinante per il terreno è molto bassa all'inizio ed aumenta con l'aumentare della concentrazione dell'inquinante nella soluzione. La figura 1.4-A mostra una curva di tipo S, risultato della competizione del  $\text{Cu}^{2+}$  che si lega all'humus solubile e quello che si fissa sulla matrice del suolo. Una volta che la fase organica solubile è saturata di rame, i siti adsorbenti del suolo si avvantaggiano nella ricezione degli ioni e la pendenza della curva aumenta. In alcuni casi, complessi organici che si formano possono essere riassorbiti sulla superficie del terreno aumentando la superficie di scambio del suolo e di conseguenza, la quantità di rame assorbito da quest'ultimo. Un'altra tipologia di curva è di tipo L, che è caratterizzata da una pendenza elevata iniziale che decresce all'aumentare della concentrazione della soluzione. Quest'andamento si spiega ipotizzando una grande affinità tra solido ed inquinante con un basso rapporto tra il numero di siti occupati e il numero di siti disponibili (copertura superficiale).

La pendenza iniziale è costante e non diminuisce all'aumentare della concentrazione dell'inquinante ma, quando la concentrazione sale ancora, questo effetto è mitigato dalla diminuzione dei siti disponibili. Una versione estrema delle curve di tipo L sono le curve di tipo H, caratterizzate da una grande pendenza iniziale. Quest'andamento suggerisce un'affinità tra solido e inquinante altissima solitamente prodotta o da significative interazioni di tipo Van Der Waals o dalla formazione di complessi a sfera. La figura 1.4-C mostra un esempio di assorbimento di cadmio con un andamento di tipo H, probabilmente causato da un assorbimento specifico da parte di humus e di polimeri inorganici; il primo con un meccanismo di adsorbimento, l'altro utilizzando i legami di Van Der Waals.

L'ultima curva è di tipo C, dove la pendenza resta costante all'aumentare della concentrazione dell'inquinante nella soluzione acquosa fino al massimo adsorbimento possibile. Questo tipo di isoterma di assorbimento può essere causato sia da un partizionamento costante tra le due interfacce, liquido e solido, sia da un aumento della superficie adsorbente all'aumentare dell'eccesso di superficie. La figura 1.4-D mostra il comportamento di un pesticida organico che segue l'andamento di tipo C. Queste curve possono essere quantificate utilizzando il coefficiente di distribuzione  $K_{di}$ :

$$K_{di} = \frac{n_i}{C_i} \quad (1.24)$$

Il coefficiente di distribuzione può essere espresso anche riferito alla frazione di materia organica presente nel suolo:

$$K_{OC} = \frac{K_{di}}{f_{OC}} \quad (1.25)$$

Dove  $f_{OC}$  è la frazione organica nel terreno. Studiando le curve dal punto di vista del coefficiente di distribuzione, si può dire che nelle curve di tipo C il coefficiente è indipendente dall'eccesso di superficie, nelle curve L e H il coefficiente diminuisce all'aumentare dell'eccesso di superficie e, infine, per le curve S il coefficiente aumenta all'aumentare dell'eccesso di superficie. Per descrivere matematicamente le curve di tipo L si può utilizzare l'isoterma di Langmuir:

$$n_i = \frac{b \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \quad (1.26)$$

Dove  $b$  viene detto parametro di capacità ed indica il valore asintotico di  $n_i$  quando  $C_i$  diventa abbastanza grande. Invece, il secondo parametro  $K$ , viene detto parametro di affinità e determina la magnitudo della pendenza iniziale della isoterma di adsorbimento. Si ottiene questa equazione partendo dalla combinazione della 1.21, 1.22 e 1.23.

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{ads} \cdot C_i \cdot (n_{iMAX} - n_i) - k_{des} \cdot n_i \quad (1.27)$$

Si ricavano le costanti  $b$  e  $K$  come segue:

$$b \equiv n_{iMAX} \quad K \equiv \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (1.28)$$

Nelle condizioni di stato stazionario, combinando l'equazione 1.27 e l'equazione 1.28, si ottiene:

$$0 = K \cdot C_i \cdot (b - n_i) - n_i \quad (1.29)$$

Con alcuni semplici passaggi si ricava l'isoterma di Langmuir dall'equazione 1.29. Questi passaggi ci mostrano un collegamento tra un'equazione empirica e l'isoterma di Langmuir, mentre la definizione dei parametri nell'equazione 1.28 ci mostra come il coefficiente di affinità aumenta se aumenta la costante di assorbimento. Moltiplicando l'equazione 1.26 per  $(1/C_i + K)$  si dimostra che l'isoterma di Langmuir è equivalente ad una espressione lineare del  $K_{di}$ :

$$\left(\frac{1}{C_i} + K\right) \cdot n_i = \frac{b \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \cdot \left(\frac{1}{C_i} + K\right) \quad (1.30)$$

$$K_{di} + K \cdot n_i = \frac{b \cdot K + b \cdot C_i \cdot K^2}{1 + K \cdot C_i}$$

$$K_{di} + K \cdot n_i = \frac{b \cdot K \cdot (1 + K \cdot C_i)}{1 + K \cdot C_i}$$

$$K_{di} + K \cdot n_i = b \cdot K$$

$$K_{di} = b \cdot K - K \cdot n_i$$

Le isoterme di adsorbimento non ci permettono di capire il particolare meccanismo di scambio che avviene tra suolo e soluzione, ma ci consentono solo di descrivere matematicamente il fenomeno. Se il coefficiente di distribuzione assume un valore finito quando l'eccesso di superficie tende a zero, le isoterme di Langmuir riescono a descrivere l'andamento dell'adsorbimento. Invece, quando il valore del coefficiente di distribuzione non assume un valore finito per l'eccesso di superficie che tende a zero, si modifica l'equazione di adsorbimento come segue:

$$n_i = \frac{b \cdot (K^* \cdot C_i)^\beta}{1 + (K^* \cdot C_i)^\beta} \quad (1.31)$$

Questa viene detta equazione Langmuir- Freundlich, dove  $K^*$  è una costante di affinità e  $\beta$  è un parametro che varia tra 0 e 1.

### ***Precipitazione e intrappolamento***

La precipitazione avviene quando un inquinante passa da una forma solubile ad una forma insolubile, precipitando e depositandosi all'interno del terreno. Questo fenomeno avviene grazie alla concomitanza di due fattori: il primo dovuto allo spostarsi dell'equazione verso la forma insolubile che viene sottratta all'equilibrio, il secondo all'istaurarsi di equilibri multipli acido-base di acidi poliprotici che, spostati verso la forma totalmente disciolta, si combinano con gli inquinanti e generano composti insolubili che precipitano all'interno del terreno.

L'intrappolamento avviene quando le particelle d'inquinante hanno una dimensione superiore al diametro dei pori. Il terreno lascia passare l'acqua e gli inquinanti in essa

disciolti mentre le particelle più grandi subiscono una vera e propria filtrazione. Questo meccanismo è di scarsa importanza poiché gli inquinanti verranno rilasciati in tempi più o meno brevi. Gli inquinanti possono essere assimilati anche dagli organismi del terreno (piante e microrganismi) ed inglobati nei composti organici sia per mezzo di legami carbonio che in forma ionica. Le sostanze così incamerate nei microrganismi e nelle piante saranno rilasciate nel terreno solamente dopo la decomposizione dell'organismo. Essendo questa sostanza organica presente nel terreno praticamente immobile, si può considerare che l'inquinante resti bloccato fino a che non avvenga la mineralizzazione. Questo meccanismo è anche la forma principale di assorbimento da parte del terreno degli elementi nutritivi.

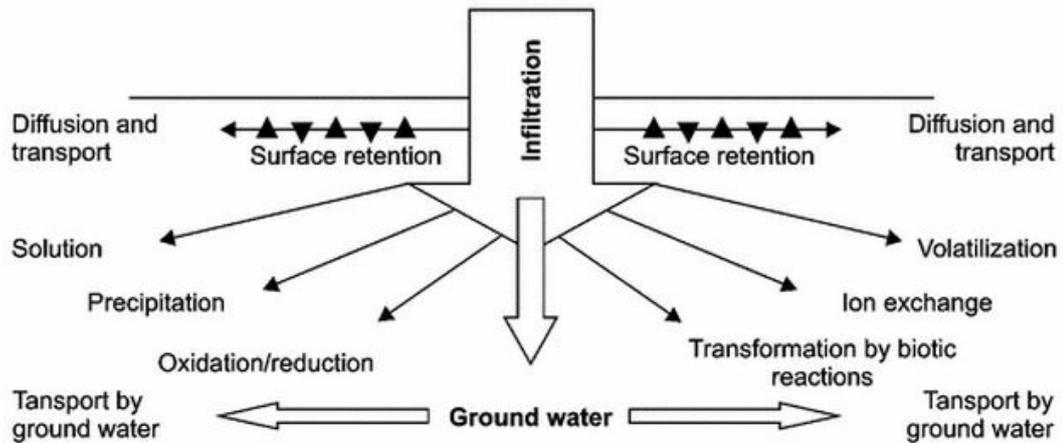
### **1.3.2 Infiltrazione**

L'infiltrazione è un fenomeno fisico che comporta la penetrazione dell'acqua superficiale all'interno del terreno con il relativo trasporto degli inquinanti in essa contenuti. A questo fenomeno è associata una velocità che si misura in millimetri percorsi dall'acqua per ora all'interno del suolo. Nel caso in cui, la velocità con cui l'acqua viene versata su di una porzione di terreno supera la velocità di infiltrazione, si generano fenomeni di accumulo dell'acqua in superficie che possono portare al ruscellamento se la zona non è confinata.

Il processo di infiltrazione è governato dalla forza di gravità e dall'azione capillare. La velocità di infiltrazione dipende dalle caratteristiche del suolo che attraversa come ad esempio la struttura, la capacità di accumulo, la porosità, la quantità e tipo di vegetazione, il contenuto di acqua nel terreno e la temperatura del suolo. Ad esempio la vegetazione superficiale aumenta la porosità del terreno, come avviene nelle foreste dove si riscontra un'alta velocità di infiltrazione. Una volta infiltrata nel terreno, l'acqua trasporta gli inquinanti, sia in fase solida che in fase disciolta, al suo interno permettendone la diffusione e la dispersione. A seconda delle condizioni ambientali, questi inquinanti possono ritornare in superficie, essere assorbiti dalle piante, essere soggetti a reazioni chimiche, rimanere intrappolati all'interno della matrice del suolo o possono percolare inquinando le falde acquifere sottostanti (Figura 1.5).

Dalla figura 1.5 si evince come l'infiltrazione giochi un ruolo fondamentale per la distribuzione degli inquinanti all'interno del terreno e per lo svolgimento di tutte le reazioni chimiche del terreno. Questo processo di infiltrazione continua finché c'è del volume addizionale all'interno della matrice solida, che dipende sia dalla porosità del mezzo sia dalla velocità con cui l'acqua abbandona i siti già occupati. Gli inquinanti

continuano a muoversi grazie ai processi diffusivi e dispersivi che ne permettono un'ampia propagazione.



**Figura 1.5: Interazioni degli inquinanti nel suolo [Mirsal, 2004].**

In idrologia esistono molti modelli di trasporto per predire il gradiente di concentrazione dell'inquinante durante il suo percorso d'infiltrazione, come ad esempio il modello della dispersione idrodinamica.

### **1.3.3 Processi chimici**

Come anticipato nel paragrafo precedente, l'infiltrazione degli inquinanti ne permette la distribuzione all'interno della matrice solida del terreno, favorendo una serie di reazioni come la dissoluzione, la precipitazione, l'ossido-riduzione, la volatilizzazione, la trasformazione per via biologica e lo scambio ionico.

La dissoluzione è il processo per il quale un inquinante permeato nel terreno in fase solida si discioglie andando in soluzione. La possibilità che questo avvenga e la velocità con cui il processo procede dipende da numerosi fattori come la natura del terreno, la quantità di solvente, la temperatura, il pH e la presenza di altre specie chimiche nel solvente. Il processo contrario, quello della precipitazione, descrive il fenomeno di separazione di una sostanza solida da una soluzione che può avere luogo a seguito di un cambiamento delle condizioni ambientali o da una reazione chimica. Qualunque sia la forza motrice di questo processo si distinguono due fasi principali: la nucleazione e l'accrescimento. La prima consiste nella formazione di micro-cristalli di soluto e la seconda nell'ingrossamento di quest'ultimo grazie alle interazioni elettrostatiche con il soluto in soluzione.

Altro meccanismo importante che coinvolge gli inquinanti è quello dell'ossidazione-riduzione. Le sostanze nocive possono essere trasformate tramite processi che prevedono la variazione del numero d'ossidazione di quest'ultime. Una reazione di ossidazione si manifesta con un aumento del numero di ossidazione di un inquinante o di una specie chimica, dovuto principalmente alla cessione di elettroni. Mentre, il processo di riduzione, prevede il guadagno di un elettrone che determina la diminuzione del numero di ossidazione. L'intero processo è da vedersi come una somma di due semi-reazioni dove l'inquinante può agire o da donatore di elettroni o da accettore a seconda della tipologia di terreno e delle condizioni ambientali. Ovviamente, gli inquinanti possono reagire anche tra di loro durante il loro trasporto all'interno del terreno neutralizzando il loro effetto nocivo o generando nuove problematiche.

Gli inquinanti possono trovarsi ad interagire anche con il materiale biologico che compone il terreno ed essere processati tramite reazioni di degradazione. Secondo la natura del composto nocivo, questo può essere completamente mineralizzato o essere semplicemente modificato nella sua struttura. Affinché questi processi si sviluppino, è importante però che queste molecole non siano tossiche per i microrganismi del terreno. L'ultima tipologia di processo chimico è quella dello scambio ionico. Durante questo processo gli inquinanti ionici sostituiscono altri ioni della stessa carica sulla superficie della matrice solida del terreno. La concentrazione dell'inquinante nella soluzione diminuisce con il procedere dei fenomeni di scambio, mentre la concentrazione dello ione in precedenza legato alla molecola solida aumenta. Con questo processo è possibile fissare gli inquinanti nel terreno, che possono essere rilasciati in un secondo momento se il suolo viene a contatto con uno ione per il quale nutre una maggior affinità.

### ***BONIFICA TERRENI AD USO INDUSTRIALE CONTAMINATI DA FLUORURI***

I fluoruri sono rilasciati nell'ambiente naturalmente tramite la meteorizzazione e la dissoluzione di minerali, attraverso le emissioni dei vulcani e con lo svilupparsi di aerosol marini. L'accumulo dei fluoruri nell'ambiente è causato anche da fattori di natura antropica come:

- La combustione del carbonio
- Lo scarico delle acque di processo delle industrie chimiche
- Il rilascio di rifiuti ed emissioni gassose da processi industriali come la lavorazione dell'acciaio, dell'alluminio, del rame e del nichel
- La lavorazione di componenti elettronici
- Dall'uso di fertilizzanti
- Dalla lavorazione dei minerali di fosforo
- Dalla produzione di colle, di adesivi, vetro e mattoni
- La sinterizzazione di polimeri fluorurati
- La cottura di argille per la produzione di ceramiche e prodotti laterizi

Tra tutti i processi sopra elencati, le maggiori forme di rilascio sono la produzione di minerali di fosforo e la lavorazione dell'alluminio. Il fluoro liberato durante tali processi, si deposita nel suolo delle aree circostanti agli impianti, modificandone le caratteristiche chimico-fisiche e comportando il rischio di contaminazione delle falde acquifere.

#### ***2.1 SORGENTI, TRASPORTO E DISTRIBUZIONE DEI FLUORURI NELL'AMBIENTE***

##### ***2.1.1 Sorgenti antropiche dei fluoruri***

Nella pratica industriale odierna l'uso di sostanze e materiali contenenti fluoro è molto diffuso e, con l'espansione di alcuni mercati internazionali come quello asiatico, anche il suo smaltimento e la bonifica assume un'importanza fondamentale. Tra le sostanze

più utilizzate nell'ambito industriale troviamo l'acido fluoridrico, con un consumo stimato in eccesso annuo di un milione di tonnellate. Si ottiene principalmente da fluoruro di calcio ed è adoperato soprattutto per la produzione della criolite sintetica, del fluoruro di alluminio e per il processo di alchilazione. È anche utilizzato nell'industria nucleare per la sintesi dell'esa-fluoruro di uranio ( $UF_6$ ) e del tetra-fluoruro di uranio ( $UF_4$ ). Questo composto è impiegato anche per processi dove non è coinvolto direttamente come materia prima di reazione vedi l'incisione dei dispositivi elettronici, la pulizia ed incisione del vetro, la pulizia di mattoni ed alluminio.

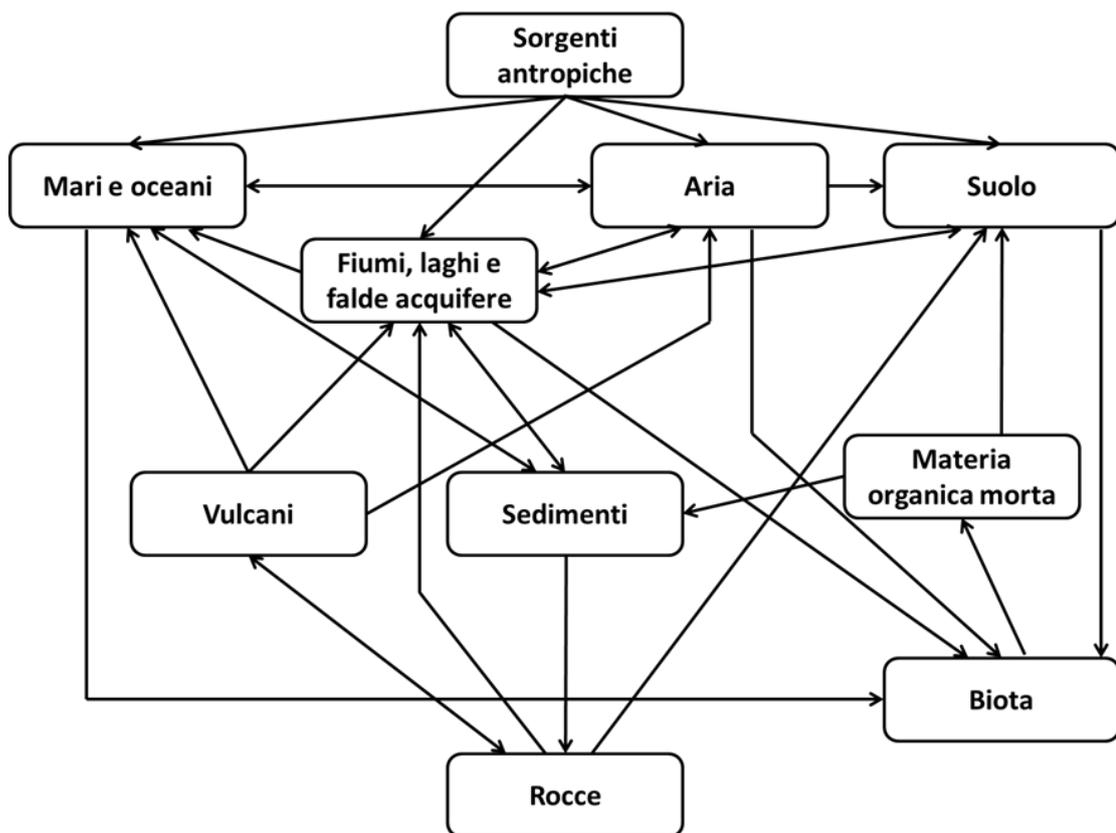
Un altro composto interessante è il fluoruro di calcio, che è il principale minerale contenente fluoro nel panorama industriale. È applicato come flussante nell'industria dell'acciaio, del vetro e delle vernici, ed è uno dei materiali base per la produzione di acido fluoridrico. È molto adoperato anche il fluoruro di sodio, sintetizzato dalla reazione tra acido fluoridrico e carbonato di sodio (o idrossido di sodio). È usato nella fluorizzazione controllata delle acque potabili, come additivo in alcune colle, nella produzione di vernici e vetri, come flussante nella produzione di alluminio e come insetticida. Infine, l'ultimo composto che desta interesse nell'ambito industriale, è l'esa-fluoruro di zolfo. Questa sostanza è impiegata in maniera estensiva come isolamento e mezzo di interruzione della corrente elettrica nei quadri elettrici, come ad esempio negli interruttori magnetotermici, e come componente di sottostazioni elettriche.

Nel mondo dei fertilizzanti a base di fosforo, l'acido fluoro-silicico è impiegato come co-prodotto per potenziarne l'efficacia. È anche utilizzato per la fluorizzazione delle acque potabili, grazie al meccanismo di rilascio dei fluoruri una volta che questo composto viene fatto reagire con le molecole d'acqua. Anche la produzione stessa dei fertilizzanti a base di fosforo rilascia una quantità di fluoruri pericolosa per l'ambiente. Infatti, le rocce contenenti fosforo per la produzione di fertilizzanti, contengono una quantità media del 3.5% di fluoro che si perde in parte nell'atmosfera durante i processi di acidulazione. I prodotti finali contengono di solito una concentrazione che varia tra 1.3% al 3% di fluoro.

### ***2.1.2 Trasporto e distribuzione dei fluoruri***

I fluoruri sono rilasciati nell'ambiente attraverso i fumi esausti delle industrie, dal rilascio nei fiumi e mari di acque di processo e dall'interazione dei rifiuti solidi con il terreno. A questa quantità di origine antropica, si aggiungono i fluoruri prodotti da processi naturali che sono in continuo movimento nel ciclo dei fluoruri come mostrato in figura 2.1. L'emissione di fluoruri nell'atmosfera, sia provenienti da sorgenti naturali

che prodotti dall'uomo, possono essere in forma gassosa e in forma particellare con dimensioni variabili. I principali gas prodotti sono l'idrogeno fluoruro, tetra-fluoruro di silicio, l'acido fluoro-silicico e l'acido fluoro-silicico, mentre le principali forme di particolato sono composte da particelle di criolite, fluoruro di alluminio, fluoruro di calcio, esa-fluoruro-silicato di sodio, fluoruro di piombo e fluorapatite. Globalmente, l'idrogeno fluoruro e il particolato inorganico di fluoro (Fluoruro di sodio e fluoruro di calcio) rappresenta tra il 25% e il 75% di tutto il fluoruro inorganico presente in atmosfera. Il fluoro e i fluoruri di silicio sono idrolizzati quando si trovano nell'atmosfera e formano idrogeno fluoruro il quale, si combina con il vapore d'acqua per formare aerosol o nebbie di acido fluoridrico acquoso. I fluoruri assorbiti sul particolato sono generalmente stabili in quando sono rilasciati nell'aria e non subiscono idrolisi, tuttavia se sono presenti radiazioni nell'atmosfera possono subire un processo di degradazione.



**Figura 2.1: Ciclo dei fluoruri**

Utilizzando modelli di dispersione che predicono la formazione e il comportamento delle nebbie formate dal rilascio d'idrogeno fluoruro nell'atmosfera, si è notato che, dopo un raffreddamento iniziale dovuto alla depolimerizzazione, le nebbie si dirigono

verso il suolo a causa della loro densità inferiore a quella dell'aria. Dopo essersi mescolata con ulteriore aria, avviene un incremento della temperatura e una successiva risalita di questa nebbia. Basandoci sui dati disponibili, i composti inorganici a base di fluoruri non restano in atmosfera per lunghi periodi, con eccezione fatta per l'esa-fluoruro di zolfo che ha un tempo di residenza che va da 500 a migliaia di anni.

I fluoruri contenuti in un aerosol possono essere trasportati per chilometri dal vento o dalle turbolenze, distanza che dipende fortemente dalla grandezza delle particelle e dalle caratteristiche dell'aria nella quale si muove. Le particelle con un diametro inferiore ai 10  $\mu\text{m}$  sono trasportate verso l'alto e restano nelle vicinanze del punto di emissione, mentre le particelle con un diametro superiore riescono a raggiungere zone molto distanti dal punto di emissione.

I fluoruri presenti nell'atmosfera possono essere trasportati nei suoli e nelle acque superficiali, dove avvengono processi di deposizione umidi o secca. I cambiamenti climatici condizionano la velocità e il modo con il quale questi fluoruri sono depositati, per esempio in Tasmania, nella Tamar Valley, la deposizione con processi umidi è predominante durante l'inverno mentre, quella con processi asciutti, è superiore durante l'estate. La deposizione umida di fluoruri può avvenire dal lavaggio di pennacchi contenente particolato da parte di nuvole o pioggia. Questo processo di lavaggio è particolarmente importante nella rimozione della frazione solubile, come gli aerosol di idrogeno fluoruro che si sviluppano nei pressi della sorgente del gas, ed è uno dei meccanismi che riduce la dispersione nell'aria dei fluoruri. La deposizione secca dipende fortemente dalle condizioni stagionali, infatti, si riscontra che in svariate regioni del mondo la velocità di reazione aumenta nei mesi più caldi e secchi.

Nell'acqua, il trasporto e la trasformazione di fluoruri inorganici è influenzato dal pH, dalla durezza e dalla presenza di materiali con capacità di scambio ionico, per esempio i materiali argillosi. I fluoruri di solito sono trasportati attraverso il ciclo dell'acqua in forme complessate con alluminio e, il loro contenuto nell'acqua, può essere aumentato dalla lisciviazione dei materiali che contengono fluoruri. Una volta disciolti, i fluoruri possono formare aerosol all'interfaccia aria-liquido e di conseguenza essere rilasciati nell'atmosfera diminuendone la quantità nella soluzione acquosa. Nelle acque di mare, i fluoruri sono rimossi tramite la formazione di complessi con composti legati al calcio, come i carbonati e i fosfati. Un'altra frazione è rimossa tramite sedimentazione, che può trattenere il fluoro negli oceani per milioni di anni.

I fattori che influenzano la mobilità dei fluoruri inorganici nel suolo sono il pH e la formazione di complessi con alluminio e calcio. I fluoruri hanno una bassa affinità con i

composti organici e una grande affinità con i materiali argillosi e con il limo in condizioni molto alcaline. I suoli mostrano un massimo dell'assorbimento quando il pH del suolo è di 5.5, a pH inferiori a 6 si ritiene che sia legato all'alluminio e/o al ferro mentre, per pH superiori a 6.5, è legato al suolo sotto la forma di fluoruro di calcio, a seconda della disponibilità di calcio del terreno. I fluoruri si legano alla matrice argillosa spostando gli ioni ossidrilici e seguendo la legge di assorbimento di Langmuir. Il massimo dell'assorbimento si ottiene con un pH che varia tra 3 e 4 mentre, per pH maggiori di 6.5, si riesce a desorbire il fluoro. Una volta nel terreno, i fluoruri sono poco mobili e il loro contenuto nel suolo è sempre legato alla quantità di alluminio ma, se nel terreno sono presenti fosfati, la mobilità dei fluoruri inorganici aumenta. Anche la soluzione solida del suolo viene coinvolta nel meccanismo di trasporto dei fluoruri, soprattutto se ci troviamo al cospetto di suoli calcarei, nei quali la ritenzione dei fluoruri è molto alta. I fluoruri possono anche essere bio-accumulati da parte di organismi viventi presenti sia nelle zone idriche sotterranee e superficiali, che nel terreno che ricopre la crosta terrestre, i quali meccanismi alimentari sono ancora oggetto di studio

## **2.2 EFFETTI DANNOSI DEL FLUORO**

### **2.2.1 Effetti sui vegetali**

Il fluoro può essere trasferito alle piante sia tramite l'assimilazione dal terreno, che attraverso la deposizione su di esse delle particelle microscopiche presenti nell'atmosfera. I meccanismi principali che coinvolgono questo processo sono:

- sedimentazione per effetto della gravità (deposizione secca)
- impatto a causa della turbolenza dell'aria
- deposito per opera delle precipitazioni (deposizione umida)

Il fluoro non è un elemento essenziale per la vita delle piante ed è sicuramente da considerare come elemento non particolarmente nocivo. Tuttavia, nel caso di assimilazione di quest'ultimo da piante particolarmente sensibili, si possono manifestare sintomi anche per concentrazioni molto basse di fluoro. Di tutto il particolato che si deposita sulle piante, solo la parte solubile genera le maggiori problematiche perché favorisce i meccanismi di assorbimento del fluoro dalla pianta mentre, la parte insolubile, non provoca nessuna alterazione dell'equilibrio delle piante. Ben altro discorso riguarda il fluoro nelle forme gassose presente nell'atmosfera inquinata, che fa aumentare drasticamente la quantità di fluoruri assimilata dalle piante che ne sono a contatto. I gas più pericolosi da questo punto di vista sono HF e  $H_2SiF_6$ .

Come regola generale si osserva che il livello di fluoro nelle piante sottoposte all'inquinamento da fluoruri varia nel tempo, con fluttuazioni stagionali importanti che variano anche di un ordine di grandezza. Questa concentrazione di solito è minore nei periodi di maggior sviluppo vegetativo, poiché la maggior biomassa è in grado di smaltire l'eccesso di fluoro.

Una volta assorbito dalla pianta il fluoro agisce in maniera graduale, assumendo le caratteristiche di un tipico veleno cumulativo, fissandosi principalmente negli stomi per poi diffondersi nelle parti marginali. È impossibile purtroppo correlare l'eventuale accumulo di fluoro con le manifestazioni sintomatologiche indotte nelle piante pertanto, i sintomi presentati dalla vegetazione danneggiata non sono validi a scopo diagnostico, tuttavia sono alquanto caratteristici e consistono nella diminuzione nella crescita della massa legnosa e fogliare, nel ritardo della fioritura, nella riduzione delle dimensioni dei frutti e delle necrosi presenti soprattutto ai margini fogliari.

### ***2.2.2 Effetti sugli animali***

Negli animali il fluoro agisce principalmente a livello osseo, a causa della sua grande reattività con il calcio, manifestandosi con alcune sintomatologia di seguito elencate:

- Lesioni dentarie: sono conseguenza di un ingestione di composti contenenti fluoro. Le anomalie derivanti da questo eccesso di fluoro ingerito si manifestano soprattutto in quegli animali che hanno subito l'esposizione nel periodo dello sviluppo
- Lesioni ossee: viene causato tipicamente da una contaminazione prolungata ed ha come sintomi tipici la crescita smisurata della cartilagine, la calcificazione delle inserzioni dei tendini e la porosità della superficie ossea
- Difficoltà deambulatorie: si tratta di sintomi tipicamente intermittenti che interessano in gli arti degli animali
- Effetti sistemici: perdita di appetito, diminuzione di peso e di produttività (es. latte)

### ***2.2.3 Effetti sugli uomini***

Nell'organismo umano il fluoro è presente in quantità limitata e si concentra soprattutto nei denti e nelle ossa. Esso è fondamentale per la crescita dell'apparato osseo e per la formazione dello smalto sui denti, che li protegge dalle sostanze nocive. Tuttavia, le sue proprietà benefiche sono attribuibili ad un intervallo molto ristretto di

concentrazione e vengono bilanciate negativamente nel caso di un'assunzione eccessiva. La fonte principale di fluoro per l'organismo sono le acque potabili, che ne contengono una quantità più o meno elevata a seconda delle caratteristiche del suolo dal quale è stato estratto. La velocità di assorbimento del fluoro come fluoruri, tipica forma presente nelle acque, è molto più elevata di quella del fluoro legato alle proteine, grazie all'elevata elettronegatività e solubilità dei fluoruri. Il fabbisogno di fluoro viene inoltre soddisfatto da diversi alimenti, raggiungendo concentrazioni importanti nel thè, nel pesce, nei frutti di mare, nel caffè, nella carne, nelle patate (soprattutto la buccia), nei cereali, nella birra nei vegetali.

A partire dagli anni '50 in alcuni Paesi come Australia, Nuova Zelanda, Canada, e la maggior parte dei paesi sudamericani, sono stati intrapresi interventi di fluorizzazione delle acque potabili, sia per mancanza di fluoro naturale che per garantire alla popolazione un adeguato apporto del minerale. In questi paesi i Bassi livelli di fluoro aumentano il rischio di carie nei bambini e di osteoporosi nell'adulto. L'utilità di questo processo di arricchimento di fluoro delle acque potabili è ancora oggetto di aspre discussioni in quanto, anche se le proprietà benefiche in piccole quantità sono ampiamente riconosciute, un sovradosaggio causa malattie pericolose come la fluorosi. La fluorosi è una malattia che indebolisce le ossa e i denti associata principalmente all'ingestione di acqua contenente un'alta concentrazione di fluoro. L'eccesso di fluoro è cumulativo, infatti, il materiale tende a restare nelle ossa e nei denti raggiungendo nel tempo concentrazioni elevate e nocive. Anche se da un lato il fluoro aumenta la densità dello scheletro, dall'altro ne fa diminuire la flessibilità che è una caratteristica fondamentale delle ossa, esponendole maggiormente a frattura. Oltre ad alterazioni dentali e scheletriche, tra gli effetti collaterali di un iper-dosaggio cronico di fluoro si annoverano anche casi di gravi alterazioni mentali, carenze enzimatiche e minerali, disordini endocrini e immunitari, aumentato rischio di fratture. Un avvelenamento fatale si ha quando l'introduzione di fluoro supera di 2500 volte il fabbisogno ed è più frequente quando si è a contatto con acque aventi un contenuto di fluoro maggiore di 1,5 mg/L, tipiche delle regioni aride e semi aride, dove questo tipo di problema è più comune. I problemi legati alla contaminazione da fluoro del suolo e dell'acqua si verificano in alcune regioni dell'India, della Cina, della penisola coreana, dell'Oriente e dell'Africa del Nord, del Regno Unito e degli Stati Uniti occidentali. In alcuni di questi paesi la fluorosi scheletrica si riscontra addirittura allo stato endemico e rappresenta una problematica crescente.

### 2.3 NORMATIVA E LIMITI DI LEGGE

La parte quarta del Decreto Legislativo 3 aprile 2006 (n. 152) disciplina la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti inquinati anche in attuazione delle direttive comunitarie sui rifiuti, sui rifiuti pericolosi, sugli oli usati, sulle batterie esauste, sui rifiuti d'imballaggio, sui policlorobifenili (PCB), sulle discariche, sugli inceneritori, sui rifiuti elettrici ed elettronici, sui rifiuti portuali, sui veicoli fuori uso, sui rifiuti sanitari e sui rifiuti contenenti amianto. L'allegato 5 alla parte quarta ci indica i valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare. I valori delle concentrazioni di soglia sono riportati nella Tabella 2.1

**Tabella 2.1: Concentrazioni di soglia**

	Suoli ad uso Verde pubblico, privato e residenziale (mg kg <sup>-1</sup> espressi come s.s.)	Suoli ad uso Commerciale o Industriale (mg kg <sup>-1</sup> espressi come s.s.)	
<b>Composti inorganici</b>			
1	Antimonio	10	30
2	Arsenico	20	50
3	Berillio	2	10
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo totale	150	800
7	Cromo VI	2	15
8	Mercurio	1	5
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1000
11	Rame	120	600
12	Selenio	3	15
13	Stagno	1	350
14	Tallio	1	10
15	Vanadio	90	250
16	Zinco	150	1500
17	Cianuri (liberi)	1	100
18	Fluoruri	100	2000
<b>Aromatici</b>			

19	Benzene	0,1	2
20	Etilbenzene	0,5	50
21	Stirene	0,5	50
22	Toluene	0,5	50
23	Cilene	0,5	50
24	Sommatoria organici aromatici	1	100
	<b>Aromatici policiclici <sup>1</sup></b>		
25	Benzo(a)antracene	0,5	10
26	Benzo(a)pirene	0,1	10
27	Benzo(b)fluorantene	0,5	10
28	Benzo(k)fluorantene	0,5	10
29	Benzo(g,h,i)perilene	0,1	10
30	Crisene	5	50
31	Dibenzo(a)pirene	0,1	10
32	Dibenzo(a,h)antracene	0,1	10
33	Indenopirene	0,1	5
34	Pirene	5	50
35	Sommatoria policiclici aromatici (da 25 a 34)	10	100
	<b>Alifatici clorurati cancerogeni</b>		
36	Clorometano	0,1	5
37	Diclorometano	0,1	5
38	Triclorometano	0,1	5
39	Cloruro di Vinile	0,01	0,1
40	1,2-Dicloroetano	0,2	5
41	1,1-Dicloroetilene	0,1	1
42	1,2-Dicloropropano	0,3	5
43	1,1,2-Tricloroetano	0,5	15
44	Tricloroetilene	1	10
45	1,2,3-Tricloropropano	0,1	1
46	1,1,2,2-Tetracloroetano	0,5	10
47	Tetracloroetilene (PCE)	0,5	20
	<b>Alifatici clorurati non cancerogeni <sup>1</sup></b>		
48	1,1-Dicloroetano	0,5	30
49	1,2-Dicloroetilene	0,3	15

50	1,1,1-Tricloroetano	0,5	50
	<b>Alifatici alogenati cancerogeni</b>		
51	Tribromometano (bromoformio)	0,5	10
52	1,2-Dibromoetano	0,01	0,1
53	Dibromoclorometano	0,5	10
54	Bromodiclorometano	0,5	10
	<b>Nitrobenzeni</b>		
55	Nitrobenzene	0,5	30
56	1,2-Dinitrobenzene	0,1	25
57	1,3-Dinitrobenzene	0,1	25
58	Cloronitrobenzeni	0,1	10
	<b>Clorobenzeni <sup>1</sup></b>		
59	Monoclorobenzene	0,5	50
60	Diclorobenzeni non cancerogeni (1,2- diclorobenzene)	1	50
61	Diclorobenzeni cancerogeni	0,1	10
62	1,2,4-triclorobenzene	1	50
63	1,2,4,5-tetraclorobenzene	1	25
64	Pentaclorobenzene	0,1	50
65	Esacclorobenzene	0,05	5
66	<b>Fenoli non clorurati <sup>1</sup></b>		
67	Metilfenolo (o-, m-, p-)	0,1	25
68	Fenolo	1	60
	<b>Fenoli clorurati <sup>1</sup></b>		
69	2-clorofenolo	0,5	25
70	2,4-diclorofenolo	0,5	50
71	2,4,6-triclorofenolo	0,01	5
72	Pentaclorofenolo	0,01	5
	<b>Ammine aromatiche <sup>1</sup></b>		
73	Anilina	0,05	5
74	o-Anisidina	0,1	10
75	m,p-Anisidina	0,1	10
76	Difenilamina	0,1	10
77	p-Toluidina	0,1	5

78	Sommatoria Ammine Aromatiche (da 73 a 77)	0,5	25
<b>Fitofarmaci</b>			
79	Alaclor	0,01	1
80	Aldrin	0,01	0,1
81	Atrazina	0,01	1
82	$\alpha$ -esacloroetano	0,01	0,1
83	$\beta$ -esacloroetano	0,01	0,5
84	$\gamma$ -esacloroetano (Lindano)	0,01	0,5
85	Clordano	0,01	0,1
86	DDD, DDT, DDE	0,01	0,1
87	Dieldrin	0,01	0,1
88	Endrin	0,01	2
<b>Diossine e furani</b>			
89	Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.)	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$
90	PCB	0,001	5
<b>Idrocarburi</b>			
91	Idrocarburi Leggeri < C12	10	250
92	Idrocarburi pesanti >C12	50	750
<b>Altre sostanze</b>			
93	Amianto (fibre libere)	1000*	1000*
94	Esteri dell'acido ftalico	10	60

(1) In Tabella sono selezionate, per ogni categoria chimica, alcune sostanze frequentemente rilevate nei siti contaminati. Per le sostanze non esplicitamente indicate in Tabella i valori di concentrazione limiti accettabili sono ricavati adottando quelli indicati per la sostanza tossicologicamente più affine.

I valori di concentrazione limite della Tabella 2.1 sono riferiti a suolo, sottosuolo e materiali di riporto del sito e influenzati dalla contaminazione del sito; i suddetti valori si applicano per tutta la profondità che si ritiene necessario campionare ed analizzare per definire l'estensione dell'inquinamento e per progettare interventi di bonifica che garantiscano l'eliminazione dell'inquinamento dalle matrici ambientali.

Se la destinazione ultima del terreno contaminato è la discarica, la normativa di riferimento è il decreto legislativo 13 gennaio 2003, n. 36 (attuazione della direttiva 1999/31/Ce sulle discariche di rifiuti).

**Tabella 2.2: Limiti accettabilità in discarica rifiuti inerti**

Codice	Descrizione	Restrizioni
10 11 03	Scarti di materiali in fibra a base di vetro **	Solo se privi di leganti organici
15 01 07	Imballaggi in vetro	
17 01 01	Cemento	Solamente i rifiuti selezionati da costruzione e demolizione (*)
17 01 02	Mattoni	Solamente i rifiuti selezionati da costruzione e demolizione (*)
17 01 03	Mattonelle e ceramiche	Solamente i rifiuti selezionati da costruzione e demolizione (*)
17 01 07	Miscugli di cemento, mattoni, mattonelle e ceramiche	Solamente i rifiuti selezionati da costruzione e demolizione (*)
17 02 02	Vetro	
17 05 04	Terra e rocce***	Esclusi i primi 30 cm di suolo, la torba e purché non provenienti da siti contaminati
19 12 05	Vetro	
20 01 02	Vetro	Solamente vetro raccolto separatamente
20 02 02	Terre e rocce	Solo rifiuti di giardini e parchi; eccetto terra vegetale e torba

(\*) Rifiuti contenenti una percentuale minoritaria di metalli, plastica, terra, sostanze organiche, legno, gomma, ecc, ed i rifiuti di cui al codice 17.09.04. L'origine dei rifiuti deve essere nota.

- Esclusi i rifiuti prodotti dalla costruzione e dalla demolizione provenienti da costruzioni contaminate da sostanze pericolose inorganiche o organiche, ad esempio a causa dei processi produttivi adottati nell'edificio, dell'inquinamento del suolo, dello stoccaggio e dell'impiego di pesticidi o di altre sostanze pericolose, eccetera, a meno che non sia possibile escludere che la costruzione demolita fosse contaminata in misura significativa.

- Esclusi i rifiuti prodotti dalla costruzione e dalla demolizione provenienti da costruzioni trattate, coperte o dipinte con materiali contenenti sostanze pericolose in quantità notevole.

(\*\*) Inclusi gli scarti di produzione del cristallo.

(\*\*\*) Inclusi i rifiuti di cui al codice 01.04.13.

La direttiva europea identifica tre tipologie principali di rifiuti:

- Rifiuti inerti: i rifiuti che non subiscano alcuna trasformazione fisica, chimica o biologica significativa. I rifiuti inerti non si dissolvono, non bruciano né sono soggetti ad altre reazioni fisiche o chimiche, non sono biodegradabili e, in caso di contatto con altre materie, non comportano effetti nocivi tali da provocare inquinamento ambientale o danno alla salute umana. La tendenza a dar luogo a colaticci e la percentuale inquinante globale dei rifiuti nonché l'eco-tossicità dei colaticci devono essere trascurabili e, in particolare, non danneggiare la qualità delle acque superficiali e/o freatiche.
- Rifiuti pericolosi: qualsiasi rifiuto contemplato nell'articolo 1, paragrafo 4, della direttiva 91/689/CEE del Consiglio del 12 Dicembre 1991, relativa ai rifiuti pericolosi
- Rifiuti non pericolosi: i rifiuti non contemplati nel punto precedente

Il testo identifica i rifiuti inerti per i quali è consentito lo smaltimento in discarica senza preventiva caratterizzazione (Tabella 2.2). I codici della Tabella 2.2 fanno riferimento al catalogo europeo dei rifiuti (CER). I rifiuti inerti hanno limiti di concentrazione nell'eluato per l'accettabilità in discarica, come indicato nella Tabella 2.3.

**Tabella 2.3: Valori di soglia per l'eluato da rifiuti inerti**

Componente	L/S=10 l/kg mg/l
As	0.05
Ba	2
Cd	0.004
Cr totale	0.05
Cu	0.2
Hg	0.001
Mo	0.05
Ni	0.04
Pb	0.05
Sb	0.006
Se	0.01
Zn	0.4
Cloruri	80
Fluoruri	1
Solfati	100 (*)
Indice Fenolo	0.1
DOC (**)	50
TDS (***)	400

(\*) Nel caso in cui i rifiuti non rispettino i valori riportati per il solfato, possono ancora essere considerati conformi ai criteri di ammissibilità se l'eluato non supera il valore di 600 mg/l come Co se L/S = 10 l/kg.

(\*\*) Nel caso in cui i rifiuti non rispettino i valori riportati per il DOC al proprio valore di pH, possono essere sottoposti ai test con una proporzione liquido/solido L/S = 10 l/kg e con un pH compreso tra 7,5 e 8,0. I rifiuti possono essere considerati conformi ai criteri di ammissibilità per il carbonio organico disciolto se il risultato della prova non supera 50mg/l. (E' disponibile un metodo in corso di sperimentazione basato sulla norma prEN 14429).

(\*\*\*) E' possibile servirsi dei valori per il TDS (Solidi disciolti totali) in alternativa ai valori per il solfato e per il cloruro.

Per i rifiuti pericolosi e non pericolosi esistono valori di accettabilità diversi, come indicato nelle tabelle 2.4 e 2.5.

**Tabella 2.4: Valori di soglia per l'eluato da rifiuti non pericolosi**

Componente	L/S=10 l/kg mg/l
As	10.2
Ba	10
Cd	10.02
Cr totale	1
Cu	5
Hg	0.005
Mo	1
Ni	1
Pb	1
Sb	0.07
Se	0.05
Zn	5
Cloruri	1500
Fluoruri	15
Cianuri	0.5
Solventi organici aromatici (*)	0.4
Solventi organici azotati (*)	0.2
Solventi organici clorurati (*)	2
Pesticidi totali non fosforati (*)	0.05
Pesticidi totali fosforati (*)	0.1
Solfati	2000
DOC (**)	80
TDS (***)	6000

(\*) Le analisi di tali parametri sono disposte dall'autorità territorialmente competente esclusivamente qualora la provenienza del rifiuto possa determinare il fondato sospetto di un eventuale superamento dei limiti.

(\*\*) Nel caso in cui i rifiuti non rispettino i valori riportati per il DOC al proprio valore di pH, possono essere sottoposti ai test con una proporzione L/S = 10 l/kg e con un pH compreso tra 7,5 e 8,0. I rifiuti possono essere considerati conformi ai criteri di ammissibilità per il carbonio organico disciolto se il risultato della prova non supera 80mg/l. (E' disponibile un metodo in corso di sperimentazione basato sulla norma prEN 14429).

(\*\*\*) E' possibile servirsi dei valori per il TDS (Solidi disciolti totali) in alternativa ai valori per il solfato e per il cloruro.

**Tabella 2.5: Valori di soglia per l'eluato da rifiuti pericolosi**

Componente	L/S=10 l/kg mg/l
As	2.5
Ba	30
Cd	0.2
Cr totale	7
Cu	10
Hg	0.05
Mo	3
Ni	4
Pb	5
Sb	0.5
Se	0.7
Zn	20
Cloruri	2500
Fluoruri	50
Cianuri	5
Solventi organici aromatici (*)	4
Solventi organici azotati (*)	2
Solventi organici clorurati (*)	20
Pesticidi totali non fosforati (*)	0.5
Pesticidi totali fosforati (*)	1
Solfati	5000
DOC (**)	100
TDS (***)	10000

(\*) Le analisi di tali parametri possono essere disposte dall'autorità territorialmente competente qualora la provenienza del rifiuto possa determinare il fondato sospetto di un eventuale superamento dei limiti.

(\*\*) Nel caso in cui i rifiuti non rispettino i valori riportati per il DOC al proprio valore di pH, possono essere sottoposti ai test con una proporzione L/S = 10 l/kg e con un pH compreso tra 7,5 e 8,0. I rifiuti possono essere considerati conformi ai criteri di ammissibilità per il carbonio organico disciolto se il risultato della prova non supera 100 mg/l. (E' disponibile un metodo in corso di sperimentazione basato sulla norma prEN 14429).

(\*\*\*) E' possibile servirsi dei valori per il TDS (Solidi disciolti totali) in alternativa ai valori per il solfato e per il cloruro.

## **2.4 STATO DELL'ARTE**

A causa del grande sviluppo negli ultimi decenni di alcune realtà industriali, il numero di siti contaminati da fluoro è aumentato fortemente soprattutto nei paesi in via di sviluppo come quelli asiatici. La necessità di trovare soluzioni tecnologicamente valide per la bonifica dei siti inquinati e per la prevenzione della contaminazione delle falde acquifere sottostanti, ha portato la comunità scientifica a intensificare gli studi sulla mobilità, tossicità e reattività del fluoro nei terreni. La Cina presenta un'elevata quantità di siti inquinati che fa aumentare la possibilità di contaminazioni da fluoruri. Sfruttando

la disponibilità di una varietà di suoli contaminati nel territorio cinese, che si differenziano per caratteristiche geologiche e climatiche, si è riusciti a trovare un legame tra le proprietà intrinseche del terreno e la facilità di rilascio di fluoruri nelle acque [Wang et al., 2002]. L'abilità di assorbire il fluoro da parte del terreno è direttamente legata alla capacità di assorbimento nelle condizioni di saturazione. Gli studi mostrano che, su un campione di sei differenti terreni, la quantità di fluoruri assorbita decresce all'aumentare dell'aridità del suolo mentre, il rilascio dei fluoruri è maggiore nei suoli alcalini delle zone aride e semi aride. I suoli acidi invece, si dimostrano essere capaci di trattenere gli ioni fluoruro e di solito non si rilevano contaminazioni nelle acque a contatto con la zona contaminata. Un fattore che aumenta la capacità di questi suoli acidi di assorbire grandi quantità di fluoro, è la presenza al loro interno di minerali contenenti alluminio e ferro [Harrington et al., 2003]. Questa caratteristica è confermata dal fatto che ci sono analogie tra l'assorbimento del fluoro e quello del fosforo, che storicamente è governato dalla quantità di ossidi di alluminio e ferro contenuti nel terreno. I fluoruri si legano più facilmente del fosforo, poiché raggiunge più facilmente la superficie dei minerali di ferro e alluminio formando complessi mono-dentati e bi-dentati superficiali. La sostituzione del fluoro con le molecole di  $\text{OH}^-$  è sicuramente il meccanismo predominante dell'assorbimento del fluoro da parte degli ossidi dei metalli.

Alla base di questo studio c'è la consapevolezza che, tutti fattori che influenzano negativamente l'assorbimento del fluoro da parte del terreno, possano favorirne il desorbimento in opportune circostanze. In particolare, si è pensato di sfruttare il processo di scambio tra ioni fluoruri e ossidrile, per ottenere una rimozione del fluoro da un terreno contaminato utilizzando una soluzione di NaOH. L'idrossido di sodio è stato utilizzato come agente estraente sia per l'estrazione di metalli dal terreno, come l'arsenico [Jang M. et al., 2005], sia per la rimozione degli alogeni [Bykx S.E. et al., 2004; S. M. Stanisic, 2011]. Il terreno in questione è di natura argillosa alcalina e poco propenso all'immobilizzazione degli ioni fluoruri e quindi, potenziale fonte di contaminazione per eventuali falde acquifere e corsi d'acqua limitrofi al sito contaminato. La tecnica estrattiva selezionata è quella del soil washing ex situ, consolidata negli anni come ottimo processo industriale per l'estrazione di sostanze inquinanti dai terreni, sia da terreni [Di Palma et al., 2012A; Yang et al., 2012; Moutsatsou, 2006; Zhang and Lo, 2006] sia da sedimenti [Di Palma et al., 2011]. Questa tecnica utilizza una soluzione acquosa contenente un agente chelante, un surfattante o un'altra tipologia di sostanza, per estrarre l'inquinante dal terreno e trasferirlo nella fase

acquosa [Mulligan et al., 2001; Di Palma and Verdone, 2012B]. Durante le operazioni di estrazione i contaminanti sono dissolti e mantenuti in sospensione nella soluzione estraente, spesso contenente o sostanze capaci di spostare l'equilibrio dell'inquinante favorendone il passaggio in soluzione, o leganti che "strappano" la sostanza dal terreno portandola in soluzione. La tecnica ex situ è effettuata in reattori batch, che possono essere in completa agitazione o in stasi, nei quali viene inserito il terreno prelevato dal sito contaminato e la soluzione estraente. Quest'operazione ci permette di gestire l'inquinante in un volume definito favorendone il recupero e/o lo smaltimento e, inoltre, si avvale di un processo tecnologico semplice e di facile realizzazione. Tuttavia questa tecnica ha alcune proprietà negative, come ad esempio la necessità di dover estrarre il terreno dal luogo contaminato per poi riportarlo di nuovo nel sito d'origine, il possibile rilascio di sostanze organiche durante il processo, l'alterazione dell'equilibrio geochimico del terreno che può portare al cambio di mobilità di alcuni composti al suo interno ed infine il bisogno trattare la soluzione estraente prima di poterla smaltire.

Oltre il soil washing, esistono numerose altre procedure per la rimozione dei fluoruri dal suolo e dalle acque tra cui le tecniche elettro-cinetiche [Zhou et al., 2013], la precipitazione con barriere reattive [Turner et al., 2008] o con soluzioni a base di alluminio [Karthikeyan and Elango, 2009] e la phytoremediation (Saini et al., 2012). Tuttavia, il successo delle tecniche elettro-cinetiche è legato alle caratteristiche del terreno che spesso i siti contaminati non rispettano (Virikutyte et al., 2002), la precipitazione coinvolge un alto consumo e costo dei reagenti e la gestione di rifiuti solidi [Hamby, 1996], infine la phytoremediation richiede specifiche caratteristiche climatiche e del terreno [Baunthiyal and Ranghar, 2013]. Al fine di poter sviluppare processi ad alta efficienza estrattiva, in questo lavoro è stato proposto anche un modello capace di descrivere l'andamento dell'estrazione nel tempo di un processo soil washing ex-situ. Il lavoro si riferisce a piccoli reattori batch realizzati in laboratorio e il set di dati alla base del modello sono estrapolati da correlazioni di dati sperimentali. Il modello descrive l'estrazione come somma di due componenti esponenziali, una legata allo scambio ionico e l'altra alla dissoluzione dei minerali legati al fluoro. Questo modello può essere definito a due reazioni cinetiche e descrive perfettamente l'estrazione qualora questa sia condotta in reattori batch mantenuti in completa agitazione. I modelli sono caratterizzati dalla somma di due contributi e sono utilizzati spesso per descrivere i processi cinetici dell'estrazione degli inquinanti dai terreni come mostrato in numerosi studi [Lee Y and Oa S.W., 2012; Tsang et al., 2001].

## 2.5 ESTRAZIONE DEL FLUORO DAL SUOLO

### 2.5.1 Obiettivo

Le prove di estrazione sono state eseguite su un terreno argilloso, contaminato da Fluoruri a seguito di attività industriale, le cui caratteristiche sono riportate in tabella nella tabella sottostante:

**Tabella 2.6: Caratteristiche del terreno**

Parametro	pH	Sostanza Organica (mg/kg)	Pb (g/kg)	Cu (g/kg)	Fe (g/kg)	Cd (g/kg)	Zn (g/kg)	Al (g/kg)	F (g/kg)
Valore	7,3	12.675	0,34	0,016	13,25	0,009	1,07	21,5	10,65

Questo lavoro si prefigge come scopo ultimo la riduzione del contenuto di fluoruri nel terreno, affinché questo valore sia sotto i limiti consentiti dalla normativa italiana per i terreni ad uso industriale (2 g/kg). La tecnica scelta per la bonifica del terreno contaminato è quella del soil washing ex-situ, realizzata in laboratorio utilizzando delle beute in vetro pirex come reattori batch per il processo. Come agente estraente è stato utilizzato idrossido di sodio, che ha lo scopo di modificare l'equilibrio geochimico del terreno e favorire il rilascio del fluoro. Le prove sono state eseguite con diverse concentrazioni della soluzione estraente e sono state protratte per un tempo massimo di 72 ore, nelle quali la concentrazione di fluoruri nella soluzione estraente è stata monitorata. Di seguito saranno riportati tutti i dettagli della sperimentazione e saranno presentati i risultati che mostrano l'andamento delle estrazioni al variare delle condizioni operative. Questo set di dati sperimentali sarà poi utilizzato per la determinazione delle costanti alla base del modello matematico che descrive il processo di estrazione dei fluoruri dal terreno contaminato, illustrato nel capitolo successivo.

### 2.5.2 Materiali e Metodi

#### ***pH del terreno***

10 g del terreno in esame sono stati mescolati con 25 ml di una soluzione 0.01 M di  $\text{CaCl}_2$  e mantenuti in continua agitazione per due ore [D.M. 248/99]. Il valore del pH è stato in seguito misurato con un pH-metro GPL 42 instrument (Crison), opportunamente tarato.

### ***Determinazione del fluoro nel terreno***

La quantità di fluoro nel terreno è stata determinata con il metodo della fusione alcalina [McQuaker e Gurney, 1977].

#### *Reagenti*

- Soluzione NaOH (670 g/L)
- Acido cloridrico concentrato (HCl)

#### *Apparecchiature*

- Bilancia analitica, in grado di pesate precise a 0,01g
- Crogiolo
- Essiccatore e forno
- Filtro Whatman n°40
- Elettrodo ione selettivo

#### *Procedimento*

Si prelevano 0,5 g di campione e si essiccano a 105 °C. Si pesa di nuovo accuratamente il campione e si mescola con acqua distillata e si aggiunge 6 mL di una soluzione d'idrossido di sodio. La soluzione è riscaldata a 150°C per un'ora, fino ad avere un campione solido. Il tutto è poi risaldata a 600°C fino a fondere il campione. Si raffredda il campione e si aggiungono prima 10 mL di acqua distillata e poi 8 mL di HCl concentrato. Una volta raffreddata la soluzione, si filtra con un filtro Whatman n°40 e si aggiusta il pH fino ad un valore di 5.2. Il potenziale della soluzione è misurato con un elettrodo ione selettivo e paragonato con i valori di una curva di taratura in precedenza realizzata.

### ***Test di cessione***

Un test di cessione è una prova simulata di rilascio di contaminanti eseguita ponendo in contatto per un tempo definito un solido (il suolo contaminato) con un lisciviante (solitamente una soluzione acquosa). Di seguito sono riportate le condizioni operative delle prove in laboratorio:

#### *Reagenti*

- Acqua demineralizzata a pH 6,8

### *Apparecchiature*

- Beuta da 100 ml con tappo filettato
- Buretta di precisione
- Bilancia analitica, in grado di pesate precise a 0,01g
- Agitatore orbitale
- Filtro 0,45  $\mu\text{m}$  Whatman
- Cromatografo ionico Dx 120

### *Procedimento*

S'inseriscono all'interno della beuta da 250 ml, 5 g del terreno campione e 50 ml di acqua demineralizzata a pH 6,8. La beuta viene posta in movimento con un agitatore orbitale per 24 ore a una velocità di 10 rpm. I surnatanti sono filtrati sottovuoto con un filtro 0,45  $\mu\text{m}$  Whatman. I filtrati sono stati in seguito analizzati al cromatografo ionico, determinando così la quantità di fluoruri ceduti nella prova.

### **Sostanza Organica nel terreno**

Per la determinazione della sostanza organica si è utilizzato il metodo di Walkley-Black [D.M. 293/99], descritto di seguito:

### *Reagenti*

- Acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [96%]
- Acido fosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [85%]
- Soluzione (0,1667 moli/l) di potassio bicromato, realizzata sciogliendo in  $\text{H}_2\text{O}$  una quantità di 49,032 g di potassio bicromato ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) per litro di soluzione
- Soluzione (0,5 moli/l) di ferro (II) solfato eptaidrato, preparata sciogliendo in  $\text{H}_2\text{O}$  una quantità di 139 g di ferro (II) solfato eptaidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) per litro. Prima di raggiungere il volume desiderato, è necessario aggiungere 20 ml di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [96%].
- Indicatore redox, preparato sciogliendo in 50 ml di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [96%], in un matraccio tarato da 100 mL, 0,2 g di sodio 4-difenilamminosolfonato ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NaNO}_3\text{S}$ ). La soluzione viene poi portata al volume di 100 ml con  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Argento solfato ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), cristalli

### *Apparecchiature*

- Beuta da 250 ml
- Buretta di precisione
- Vetrino ad orologio (per coprire la beuta)
- Bilancia analitica, in grado di pesate precise a 0,01g
- Agitatore magnetico riscaldante ARE

### *Procedimento*

S'inseriscono 0,5 g del terreno campione (o 1-2 g se ci si aspetta un contenuto di carbonio organico inferiore a 18 g/Kg) e alcuni cristalli di  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in una beuta da 250 ml. Si prelevano con buretta di precisione, e si trasferiscono nella beuta da 250 ml con il campione, 10 ml della soluzione (0,1667 mol/l) di potassio bicromato ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Si aggiungono in seguito 20 ml di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [96%], facendoli percolare lentamente lungo le pareti interne della beuta per non sovra-riscaldare la miscela. Si agita con cautela evitando che le particelle di suolo aderiscano alle pareti della beuta e copre con vetrino a orologio la beuta e si lascia a riposo per 30 minuti. Superati i 30 minuti si interrompe la reazione aggiungendo 200 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  preventivamente raffreddata. Alla soluzione ottenuta si aggiungono 10 ml di acido fosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [85%] e 0,5 ml dell'indicatore redox, si sistema la beuta sull'agitatore magnetico e si titola con la soluzione (0,5 moli /l) di ferro (II) solfato eptaidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) fino al viraggio dal blu al verde. Se è stato utilizzato un volume della soluzione di solfato di ferro eptaidrato inferiore a 6 ml, si ripete la determinazione con una quantità inferiore di campione.

### *Espressione dei risultati*

Conoscendo il volume di soluzione di solfato di ferro utilizzato per titolare si ricava il valore del carbonio organico del campione espresso in g su kg di terreno, utilizzando l'equazione seguente:

$$C = \frac{3}{2} \frac{(B - A)}{1000} \frac{M_{\text{Fe(II)}}}{6} 12 \frac{1000}{M} 1.30 \quad (2.1)$$

Dove:

C = contenuto di carbonio organico, espresso in g/Kg

3/2 = rapporto molare della reazione di ossidoriduzione (2 moli di potassio bicromato reagiscono con 3 moli di C)

B = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della prova in bianco, espresso in ml

A = volume della soluzione di ferro (II) solfato utilizzato nella titolazione della soluzione del campione, espresso in ml

MFe(II) = molarità della soluzione di ferro (II) solfato

12 = massa atomica del carbonio, espressa in g/mole

1.30 = fattore di correzione empirico che tiene conto della parziale ossidazione (70 %) del carbonio organico

M = massa del campione di suolo, espressa in grammi.

Semplificando l'equazione 2.1 si ottiene:

$$C = 3,9 \frac{(B - A)}{M} MFe_{(II)} \quad (2.2)$$

### ***Determinazione del contenuto di metalli nel terreno***

Per determinare il contenuto di metalli nel terreno si è utilizzata la tecnica della digestione acida [Liu et al., 2002] per trasferirli in soluzione, e l'assorbimento atomico per la determinazione del valore della concentrazione.

#### ***Reagenti***

- Acido nitrico concentrato (HNO<sub>3</sub>)
- Perossido di idrogeno al 30% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- Acido cloridrico concentrato (HCl)

#### ***Apparecchiature***

- Beuta da 250 ml
- Sistema di riflusso per il vapore della beuta
- Burette di precisione
- Cilindro graduato
- Bilancia analitica, in grado di pesate precise a 0,01g
- Agitatore magnetico riscaldante ARE
- Filtro 0,45 µm Whatman
- Assorbitore atomico Agilent technologies 200 series AA

### *Procedimento*

1 g di terreno essiccato a 110 °C è inserito in una beuta da 250 ml, dotata di un cilindro superiore per garantire il riflusso al suo interno. Al campione di aggiungono 10 ml di HNO<sub>3</sub> al 99% e lo si lascia riposare per 10 minuti. Il sistema, mantenuto in agitazione continua, è riscaldato per 15 minuti a 95°C. Dalla reazione si generano fumi bruni che ci indicano lo stadio di avanzamento delle prove, infatti, si devono aggiungere 5 ml di HNO<sub>3</sub> concentrato a intervalli regolari di 30 minuti fino alla scomparsa di questi fumi. A questo punto la soluzione è raffreddata, si aggiungono altri 5 ml di HNO<sub>3</sub> ed è riscaldata di nuovo alla temperatura di 95°C per due ore. Allo scadere delle 2 ore, previa raffreddamento, si aggiungono nella beuta 10ml di perossido di idrogeno al 30%, si riscalda a 95°C e si aggiunge 1 ml alla volta di perossido di idrogeno fino alla scomparsa dell'effervescenza (senza superare i 10 ml totali). Si lascia procedere la reazione per 2 ore a 95 °C, al termine dei quali la soluzione viene raffreddata e addizionata con HCl. La reazione con acido cloridico ha la durata di 15 minuti a 95°C. La soluzione è filtrata sotto vuoto con filtro 0,45 µm Whatman . Il filtrato ottenuto, dopo essere stato portato a un volume di 100 ml, è analizzato con l'assorbimento atomico.

### ***Estrazione del fluoro: procedimento***

Le prove di estrazione sono state eseguite in beute Pyrex da 125 ml, nelle quali sono stati inseriti 10 g di terreno preventivamente omogeneizzato. Per il primo set di estrazioni sono stati aggiunti a ogni beuta 50 mL di soluzione estraente a diverse concentrazioni di NaOH, mentre nel secondo set di estrazioni il volume della soluzione è pari 75 mL e nel terzo set pari a 100 mL. Le prove sono state protratte per un massimo di 72 ore, monitorando la concentrazione di fluoro estratto nel tempo ad intervalli di 1, 2, 4, 8, 16, 24 e 72 ore. Le beute sigillate sono state mantenute in agitazione continua utilizzando un agitatore orbitante che si muoveva ad una velocità di 120rpm. Le prove sono state eseguite con quattro differenti soluzioni di NaOH a pH diverso, nello specifico 9, 11, 12 e 13. Al termine di ciascuna prova, il surnatante è stato filtrato sottovuoto con un filtro 0,45 µm Whatman ed analizzato utilizzando un cromatografo ionico.

### ***Estrazione del fluoro: analisi***

Lo strumento utilizzato per la determinazione dei fluoruri nel surnatante è un cromatografo "DX 120 ion chromatograph". I campioni filtrati sono stati analizzati dallo

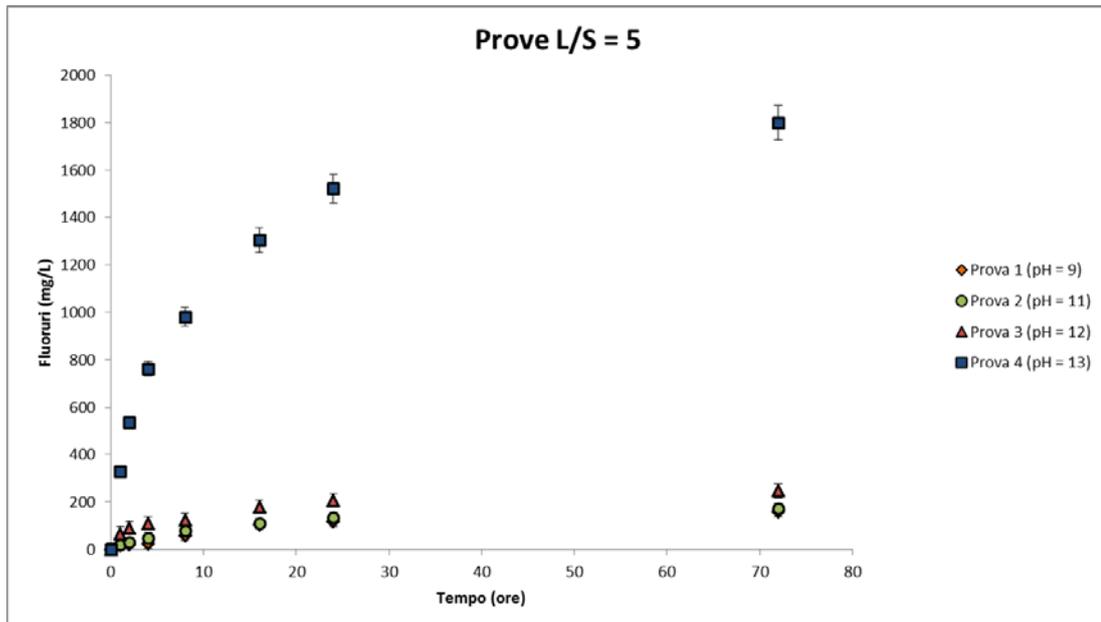
strumento poco dopo il campionamento e sono stati confrontati con una curva di taratura realizzata in precedenza. Il valore della concentrazione in output dallo strumento è espresso in ppm con un errore del +/- 0,5 ppm.

### 2.5.3 Risultati

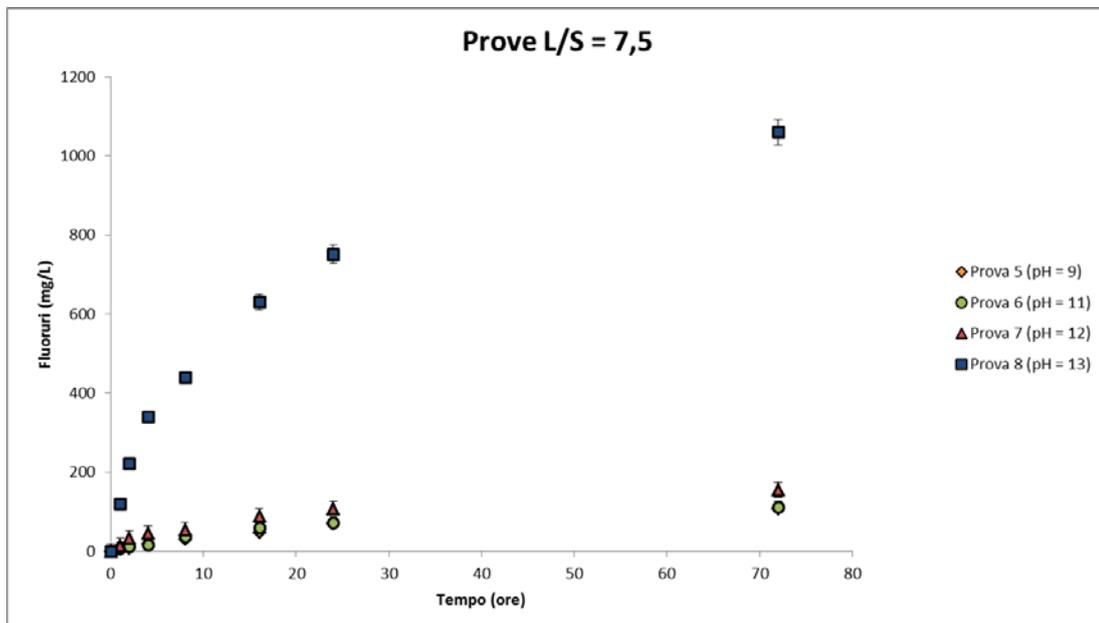
**Tabella 2.7: Condizioni operative prove di estrazione**

N° Prova	Volume Soluzione (mL)	pH Soluzione	Rapporto L/S	Velocità di Agitazione (rpm)
1	50	9	5	120
2	50	11	5	120
3	50	12	5	120
4	50	13	5	120
5	75	9	7.5	120
6	75	11	7.5	120
7	75	12	7.5	120
8	75	13	7.5	120
9	100	9	10	120
10	100	11	10	120
11	100	12	10	120
12	100	13	10	120

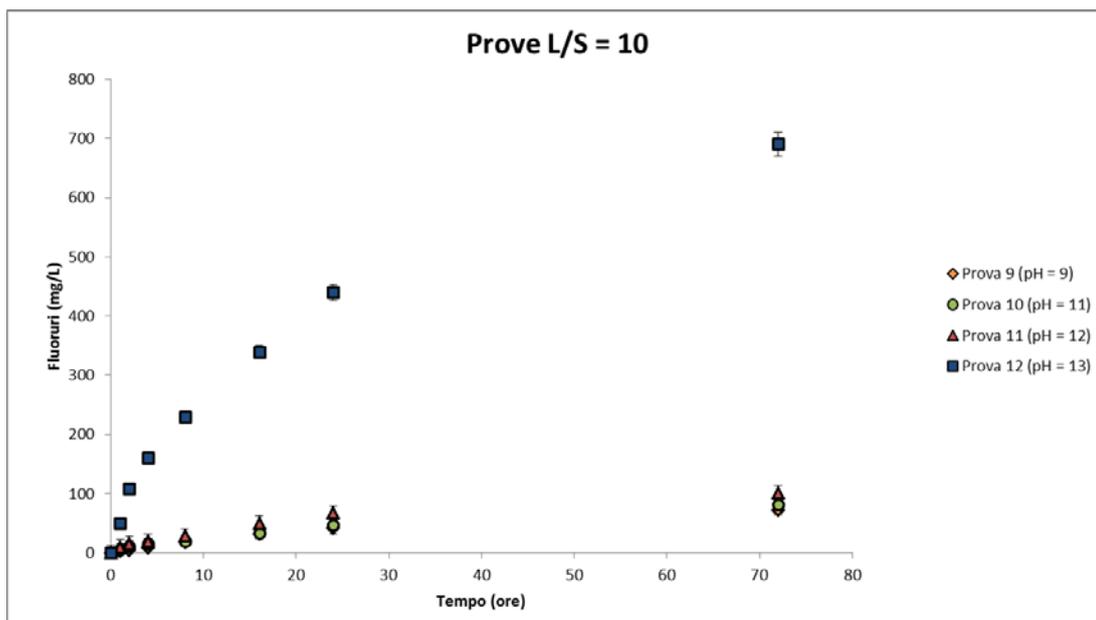
La tabella 2.7 mostra le condizioni operative delle prove di estrazione. Associata a ogni prova la tabella mostra il volume della soluzione estraente, il valore del pH, il rapporto liquido/solido e il numero di giri per minuto. I test sono stati condotti in beute di vetro pirex sigillate, in modo da impedire interazioni con l'ambiente circostante. La temperatura di estrazione è pari a quella dell'ambiente e la velocità di agitazione è di 120 rpm, ottenuta con un agitatore orbitale. Le figure 2.1, 2.2 e 2.3, mostrano l'andamento della concentrazione di fluoruri nella soluzione estraente nel tempo, a differenti valori di pH e del rapporto L/S. L'estrazione ha un massimo quando il valore del pH è pari a 13 e il rapporto liquido solido pari a 5, con un valore di 1810 mg/l pari a 9,05 g/kg di terreno (85%).



*Figura 2.1: Estrazione con rapporto L/S = 5 e pH variabile*



*Figura 2.2: Estrazione con rapporto L/S = 7,5 e pH variabile*



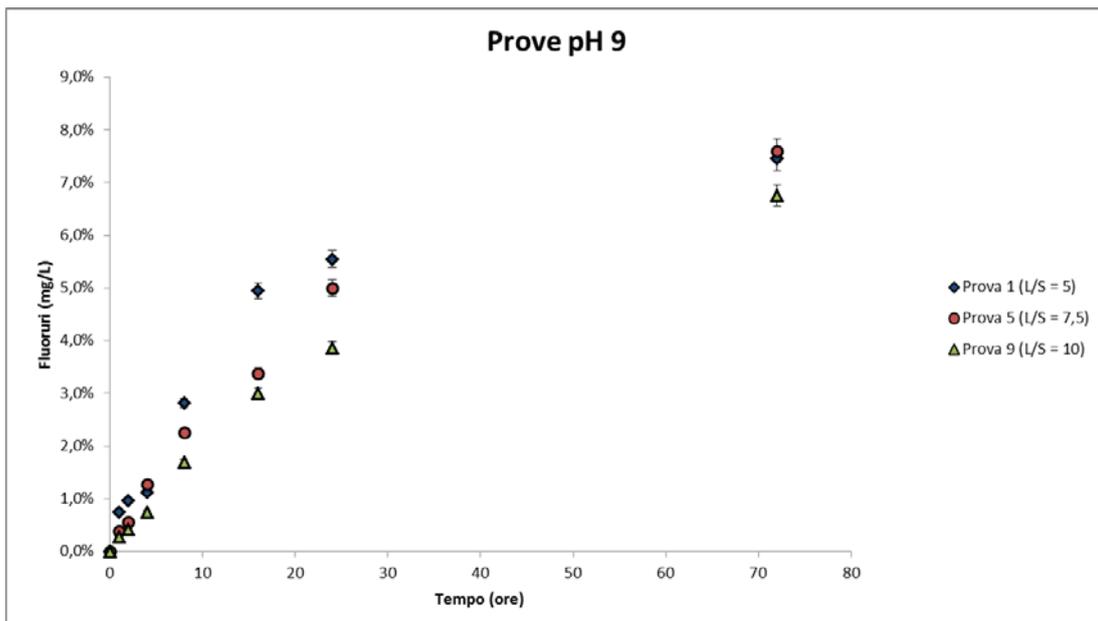
**Figura 2.3: Estrazione con rapporto L/S = 10 e pH variabile**

Osservando i risultati dei test di estrazione, si nota che la concentrazione di fluoruri nella soluzione a pH 13 è nettamente maggiore di quella ottenuta a pH inferiori. Quest'andamento è valido per ogni test effettuato e non dipende dal rapporto liquido/solido utilizzato. Gli stessi risultati si possono esprimere in termini di g di fluoruri estratti su kg di terreno trattato, utilizzando la formula di seguito:

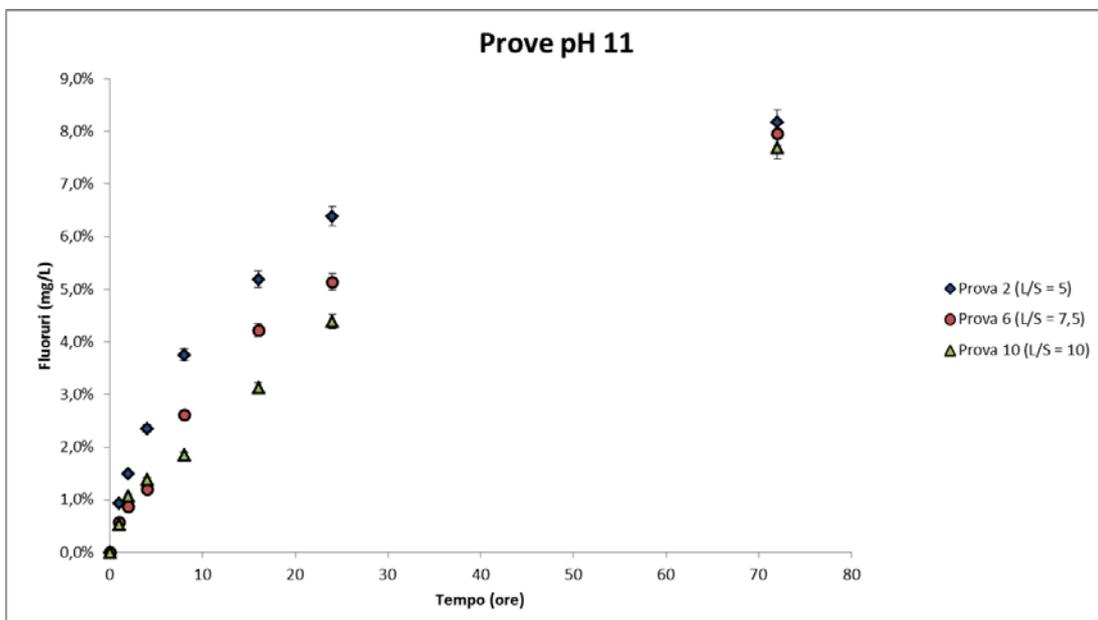
$$\frac{mg \text{ di fluoruri}}{kg \text{ di terreno}} = \frac{C_{fluoruri} (mg/L) \cdot V(L)}{10 g} \quad (2.3)$$

La conoscenza di questo valore ci permette di esprimere i risultati come percentuale di rimozione (Figura 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7):

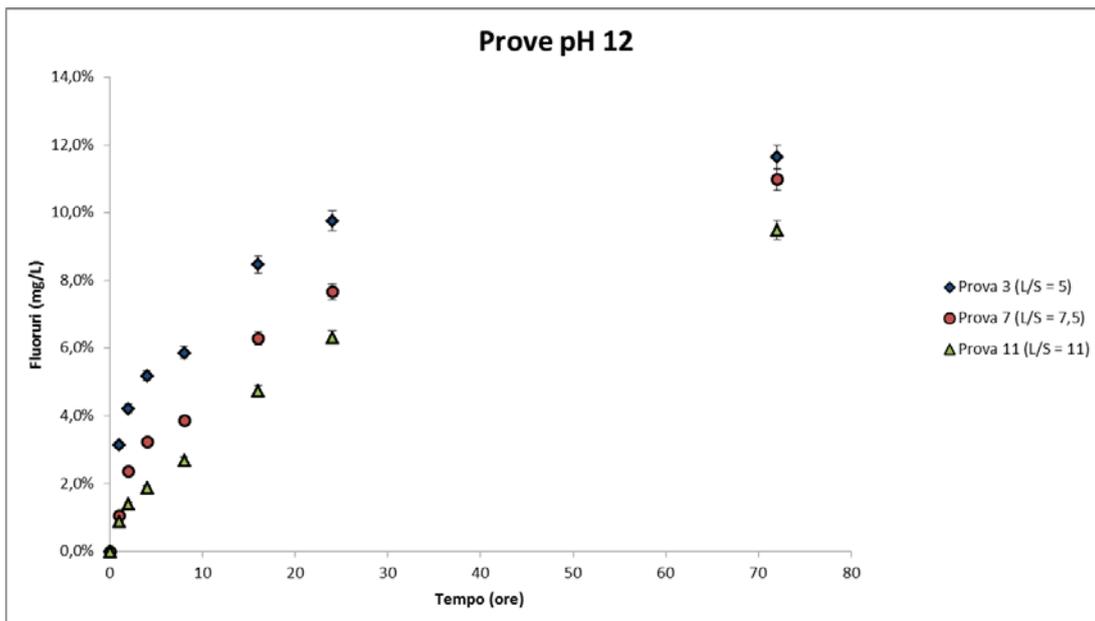
$$\% \text{ Rimozione} = \frac{C_{fluoruri} (g/kg)}{C_{fluoruri} (iniziale)} \quad (2.4)$$



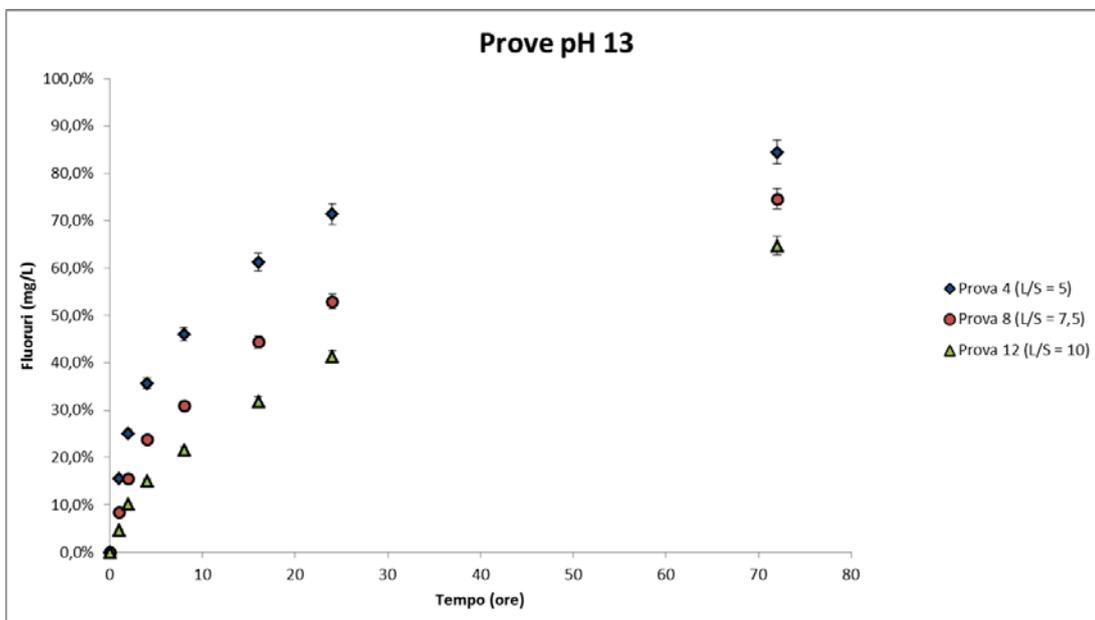
**Figura 2.4: Estrazione con pH = 9 e rapporto L/S variabile**



**Figura 2.5: Estrazione con pH = 11 e rapporto L/S variabile**



**Figura 2.6: Estrazione con pH = 12 e rapporto L/S variabile**



**Figura 2.7: Estrazione con pH = 13 e rapporto L/S variabile**

I test di cessione di fluoro sono stati eseguiti sia al campione iniziale, sia ai terreni esausti dopo 72 ore di trattamento. I risultati sono indicati nella tabella seguente:

**Tabella 2.8: Test di Cessione**

<b>N° Prova</b>	<b>Tempo H</b>	<b>Concentrazione di Fluoruri nell'eluato g/kg</b>
Terreno iniziale	0	0,36
1	72	0,29
2	72	0,27
3	72	0,25
4	72	0
5	72	0,28
6	72	0,28
7	72	0,26
8	72	0,04
9	72	0,29
10	72	0,27
11	72	0,26
12	72	0,05

### ***MODELLIZZAZIONE DEL PROCESSO DI BONIFICA***

In questo capitolo sarà illustrato un modello matematico che ci permette di determinare le migliori condizioni operative per il processo di estrazione del fluoro da terreni argillosi. Come mostrato nel capitolo precedente, il fluoro è stato estratto da campioni di terreno inquinato utilizzando la tecnica *ex-situ* del soil washing, realizzata in laboratorio con l'ausilio di un agitatore meccanico e di reattori in vetro. La conoscenza dei meccanismi alla base del processo estrattivo e la determinazione di un modello che li descriva, ci permettono una progettazione più efficace del sistema di bonifica, che si traduce in una riduzione sostanziale dei costi fissi e dei costi di gestione. Alla luce dei risultati degli esperimenti condotti in laboratorio, si può ipotizzare che l'estrazione del fluoro da terreni argillosi sia governata da due processi: lo scambio ionico e la dissoluzione di composti a base di fluoro.

#### ***3.1 SCAMBIO IONICO***

Lo scambio ionico è un processo di trasferimento di materia nel quale alcune specie ioniche, contenute all'interno della struttura di un materiale insolubile, sono sostituite con altre inizialmente presenti in soluzione. In natura esistono numerosi composti dotati di buone proprietà di scambio ionico come ad esempio le zeoliti, le resine, le argille e l'humus. I composti che consentono lo scambio si dividono in tre categorie: cationici che scambiano ioni positivi, anionici che sostituiscono ioni negativi e anfoteri che riescono a scambiare sia gli ioni negativi sia quelli positivi. Gli ioni in soluzione si muovono in canali all'interno dei pori delle molecole fino a raggiungere i centri attivi di scambio, rendendo la dimensione dei pori uno degli aspetti principali del fenomeno di scambio. Pori troppo piccoli penalizzano i processi diffusivi ostacolando la migrazione degli ioni, mentre pori troppo grandi degradano le caratteristiche meccaniche della molecola solida. Un altro parametro importante quando si parla di scambio ionico è l'affinità chimica, in altre parole la tendenza di un elemento chimico a legarsi con un altro. Nello specifico, ci riferiamo alla facilità con cui la fase solida si lega agli elementi presenti nella soluzione che la circonda, che sono in competizione fra loro per trasferirsi sul supporto solido. In molti casi, come ad esempio per le resine anioniche e

cationiche, l'affinità a parità di equivalenti degli ioni in soluzione aumenta al crescere della carica elettrica dello ione in soluzione. Inoltre, a parità di carica elettrica, quest'affinità aumenta al crescere del numero atomico e al diminuire del raggio dello ione idrato, poiché ioni più grandi esercitano una pressione di rigonfiamento maggiore nei riguardi della resina diminuendone l'affinità. Invece, se la concentrazione degli ioni in soluzione non è equivalente, queste regole non sono più valide e potrebbero essere addirittura capovolte.

### **3.1.1 Cinetica del processo di scambio ionico dei fluoruri**

L'estrazione del fluoro dal terreno è stata eseguita utilizzando la tecnica del soil washing, che può essere descritta come un processo batch con una fase mista in agitazione continua. La soluzione estraente contiene NaOH e per semplicità consideriamo che lo scambio avvenga esclusivamente tra gli ioni OH<sup>-</sup> e quelli F<sup>-</sup>. Le particelle di suolo sono in una sospensione continua e sono ricoperte da un velo di liquido stagnante detto film liquido di Nernst, mentre i pori e i canali delle particelle si riempiono totalmente di liquido. Lo spessore di questo film è indicato con la lettera  $\delta$  e la sua grandezza aumenta se le particelle si legano fortemente all'acqua e diminuisce se ci troviamo alla presenza di legami deboli. Se indichiamo con J il flusso delle particelle che arrivano o che partono sulla superficie del solido in direzione radiale e se consideriamo nullo il trasporto di materia nelle altre direzioni, si può descrivere il processo con la legge di Fick:

$$J = \frac{D}{\delta} (C_{bulk} - C_{sup}) \quad (3.1)$$

Dove J (moli/(m<sup>2</sup> sec)) è il flusso diffusivo, D (m<sup>2</sup>/sec) è il coefficiente di diffusione, C<sub>sup</sub> (moli/m<sup>3</sup>) è la concentrazione dello ione all'interfaccia tra film liquido e superficie del solido, C<sub>bulk</sub> (moli/m<sup>3</sup>) è la concentrazione dello ione nella soluzione liquida e,  $\delta$  (m) è lo spessore del film liquido. La diffusione nel film è sicuramente il processo più importante ma non è l'unico coinvolto nel processo di scambio ionico infatti, possiamo riconoscere cinque diversi step:

- Diffusione nel film liquido degli ioni OH<sup>-</sup> dalla soluzione verso la particella
- Diffusione interparticellare degli ioni OH<sup>-</sup> dal film verso l'interno dei pori
- Reazione nei siti attivi della particella tra OH<sup>-</sup> e F<sup>-</sup>
- Diffusione interparticellare degli ioni F<sup>-</sup> dall'interno dei pori verso il film
- Diffusione nel film liquido degli ioni F<sup>-</sup> dalla la particella verso la soluzione.

Il processo estrattivo dipenderà esclusivamente dalle velocità di diffusione degli ioni OH<sup>-</sup> e F<sup>-</sup>, in quanto le reazioni di scambio sono pressoché istantanee. Dalle prove estrattive si evince che la quantità di fluoro estratta dipende fortemente dalla concentrazione iniziale di ioni OH<sup>-</sup> nella soluzione estraente. Un comportamento simile è tipico di processi di scambio ionico dove la cinetica è controllata dallo stadio diffusivo nel film. In queste circostanze, si può semplificare il problema trascurando le fasi di diffusione interparticellare e l'unico meccanismo diffusivo diventa quello attraverso il film. La velocità di diffusione attraverso il film liquido di Nernst dipende dalla natura dello ione considerato e, per uno stesso ione, è incrementato da:

- Un aumento del grado di agitazione della massa del liquido, poiché si riduce lo spessore  $\delta$  del film liquido.
- Un incremento della temperatura del liquido, poiché non solo aumenta la mobilità dello ione e, quindi, il suo coefficiente di diffusione nel liquido, ma si riduce anche lo spessore  $\delta$  del film liquido per effetto di una minore viscosità del liquido stesso.
- Un incremento della concentrazione iniziale dello ione OH<sup>-</sup> nel liquido, poiché aumenta la forza motrice del processo di diffusione.
- Una riduzione delle dimensioni dei granuli delle particelle poiché, al diminuire delle dimensioni dei granuli, aumenta la superficie di scambio disponibile.

Dal bilancio macroscopico di materia applicato al nostro sistema chiuso in completa agitazione si ottiene la seguente equazione:

$$\frac{dM}{dt} = J \cdot S \quad (3.2)$$

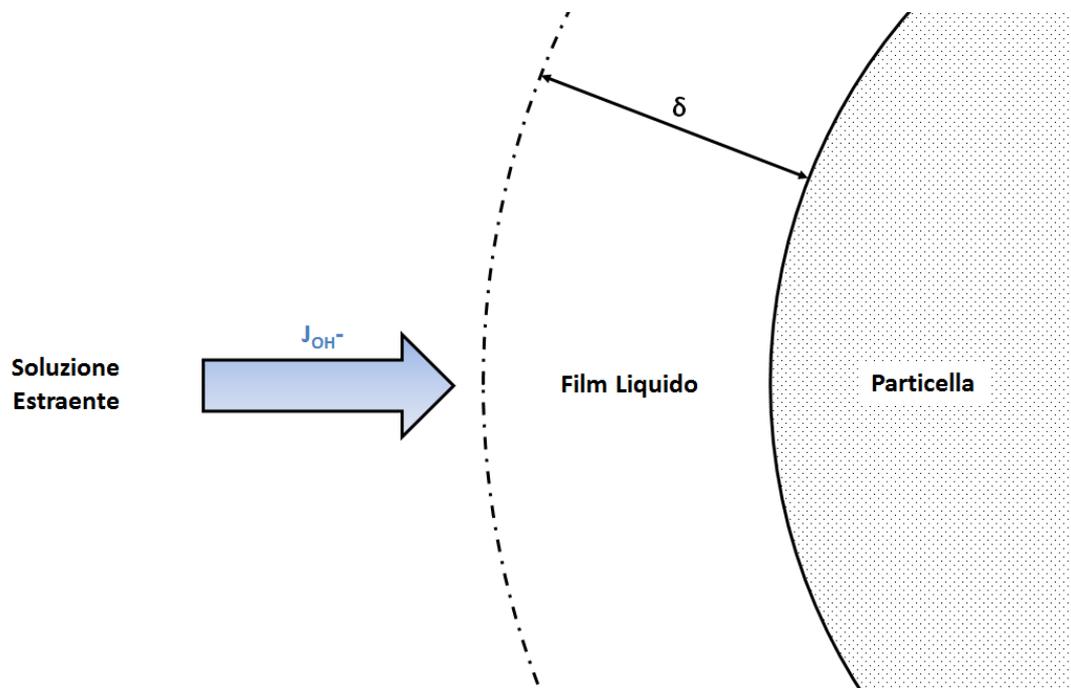
Dove M (moli) è la massa riferita alla sostanza che è trasferita attraverso la superficie di scambio, t (sec) è il tempo e S (m<sup>2</sup>) è la superficie di scambio, situata alla fine del film liquido partendo dal centro della particella (Figura 3.1). Assumendo costanti le dimensioni particelle durante il processo, la variazione della superficie è legata esclusivamente alla variazione dello strato di film liquido. Per risolvere il problema, assumiamo che tutte le particelle abbiano la stessa dimensione e che questa non subisca variazioni durante il processo. Essendo la massa pari al volume della soluzione moltiplicato per la concentrazione, unendo l'equazione 3.1 e l'equazione 3.2 si ottiene:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = \frac{D}{\delta} (C_{bulk} - C_{sup}) \cdot S \quad (3.3)$$

Dove  $V$  ( $m^3$ ) è il volume della soluzione e  $C$  ( $moli/m^3$ ) è la concentrazione generica. Dall'integrazione di questa equazione, con le opportune condizioni al contorno, è possibile estrapolare l'andamento della concentrazione del fluoro nella soluzione al passare del tempo.

### **Diffusione OH**

Gli ioni sono trasferiti dal bulk della soluzione alla superficie della sfera attraverso un film stagnante che bagna la superficie della sfera (Figura 3.1).



**Figura 3.1: Rappresentazione del flusso di ioni OH-**

La forza motrice che permette la diffusione è la differenza di concentrazione di ioni nel bulk e sulla superficie della sfera. La quantità di ioni  $OH^-$  che abbandonano la soluzione per trasferirsi nel film liquido è data dall'equazione di bilancio di materia 3.2 applicata al caso in esame:

$$\frac{dM_{OH^-}}{dt} = -J_{OH^-} \cdot S \quad (3.4)$$

Questa equazione, applicando gli stessi passaggi effettuati per trasformare l'equazione 3.2 nella equazione 3.3, diventa:

$$\frac{dC_{OH^-(ie)}}{dt} = -\frac{D_{OH^-} \cdot S}{V \cdot \delta} (C_{OH^-(ie)} - C_{OH^-(s)}) \quad (3.5)$$

Dove  $C_{OH^-(ie)}$  (mol/m<sup>3</sup>) è la concentrazione degli ioni OH<sup>-</sup> coinvolti nel processo di scambio ionico,  $D_{OH^-}$  (m<sup>2</sup>/sec) è il coefficiente di diffusione degli OH<sup>-</sup> e  $C_{OH^-(s)}$  (mol/m<sup>3</sup>) è la concentrazione degli ioni OH<sup>-</sup> sulla superficie della particella. Dall'equazione 3.5 è possibile ricavare la variazione della concentrazione di ioni OH<sup>-</sup> nella soluzione estraente nel tempo. Il volume di controllo è quello della soluzione estraente, poiché la variazione di materia è riferita alla quantità di ioni che abbandonano questo volume di controllo. La superficie S è quella interposta tra la soluzione estraente e il film liquido. La concentrazione degli ioni OH<sup>-</sup> è nulla sulla superficie della sfera, a causa della reazione istantanea di scambio ionico all'interno del solido. Semplificando l'equazione 3.5 si ottiene:

$$\frac{dC_{OH^-(ie)}}{dt} = -\frac{D_{OH^-} \cdot S}{V \cdot \delta} C_{OH^-(ie)} \quad (3.6)$$

Per risolvere il problema, s'introduce la costante veloce  $K_f$  che ingloba tutti i parametri operativi del processo:

$$K_f = \frac{D_{OH^-} \cdot S}{V \cdot \delta} \quad (3.7)$$

$$\frac{dC_{OH^-(ie)}}{dt} = -K_f \cdot C_{OH^-(ie)} \quad (3.8)$$

Dall'equazione di  $K_f$ , si evince che questo parametro cresce se si verificano le seguenti condizioni:

- Aumento della velocità di agitazione della soluzione, poiché diminuisce lo spessore del film
- Aumento della temperatura della soluzione, a causa dell'aumento del coefficiente di diffusione e della riduzione dello spessore del film.
- Diminuzione del raggio delle particelle in quanto, a parità di peso, aumenta la superficie S

Per ottenere la forma finale della nostre equazione, si deve effettuare un'integrazione della equazione 3.8:

$$\frac{dC_{OH^-(ie)}}{C_{OH^-(ie)}} = -K_f \cdot dt$$

$$\int_{C_{OH^-(ie)}^*}^{C_{OH^-(ie)}} \frac{dC_{OH^-(ie)}}{C_{OH^-(ie)}} = -K_f \cdot \int_0^t dt$$

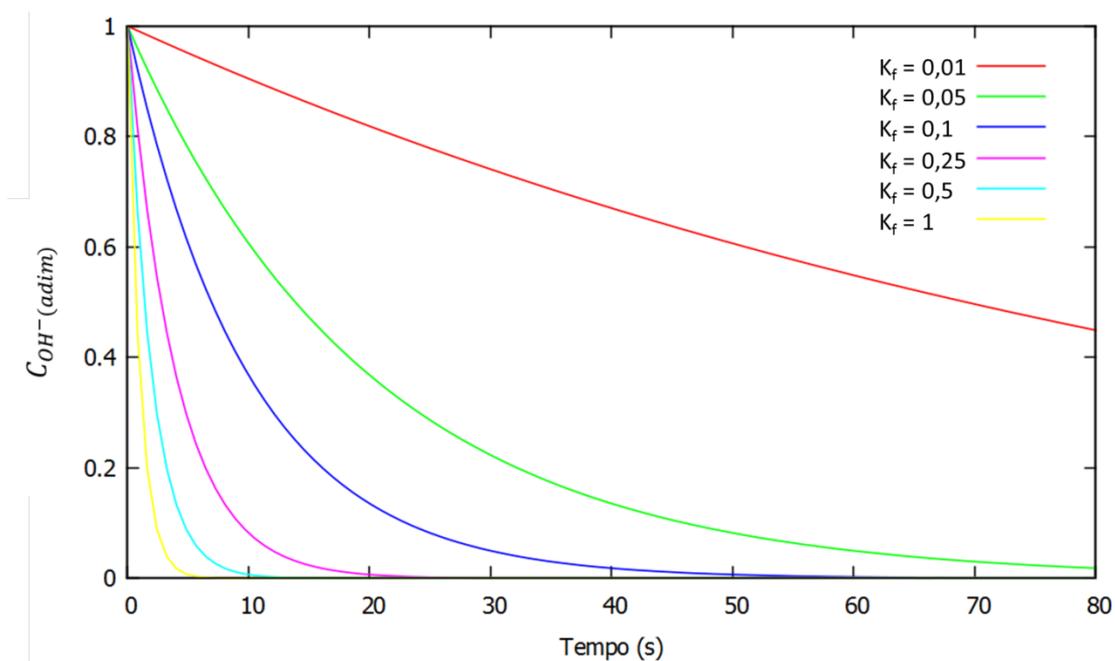
$$\ln\left(\frac{C_{OH^-}(ie)}{C_{OH^-}^*(ie)}\right) = -K_f \cdot t$$

$$\frac{C_{OH^-}(ie)}{C_{OH^-}^*(ie)} = e^{-K_f \cdot t}$$

$$C_{OH^-}(ie) = C_{OH^-}^*(ie) \cdot e^{-K_f \cdot t} \quad (3.9)$$

Dove  $C_{OH^-}^*(ie)$  (mol/m<sup>3</sup>) è la concentrazione iniziale degli OH<sup>-</sup> coinvolti nel processo di scambio ionico. Si può rendere l'equazione 3.9 adimensionale dividendo ogni termine per  $C_{OH^-}^*(ie)$  (mol/m<sup>3</sup>), in modo da valutare l'andamento della concentrazione al variare della costante  $K_f$ . La forma adimensionale dell'equazione 3.9 diventa quindi:

$$C_{OH^-}(adim) = e^{-K_f \cdot t} \quad (3.10)$$

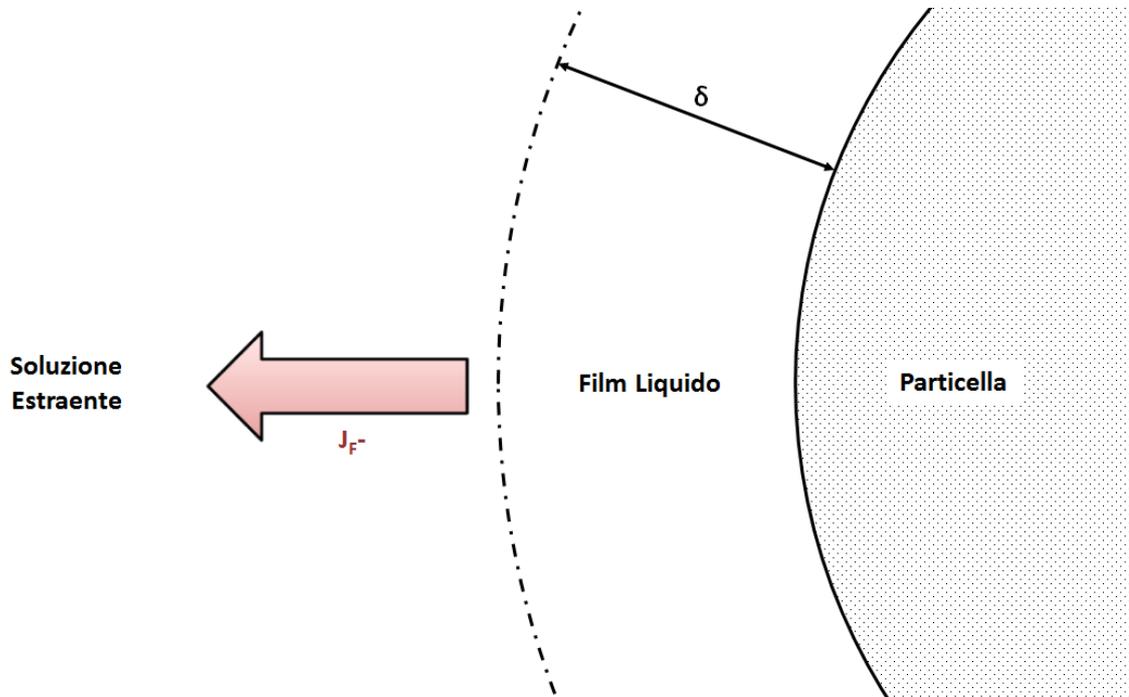


**Figura 3.2: Andamento della concentrazione  $C_{OH^-}(adim)$  nel tempo**

La figura 3.2 mostra l'andamento della concentrazione  $C_{OH^-}(adim)$  per diversi valori di  $K_f$ . Dal grafico si nota subito che un aumento della costante  $K_f$ , a parità di tempo, ci permette di avere una concentrazione minore di ioni OH<sup>-</sup> nella soluzione. In altri termini, il trasferimento degli ioni OH<sup>-</sup> è favorito dall'aumento del numero di giri dell'agitatore, dall'aumento della temperatura della soluzione, dalla diminuzione della dimensione delle particelle e dalla diminuzione del volume della soluzione estraente.

### **Diffusione F**

La forza motrice della diffusione è data dalla differenza della concentrazione degli ioni  $F^-$  sulla superficie della sfera e di quelli nella soluzione, inizialmente nulla (Figura 3.3).



**Figura 3.3: Rappresentazione del flusso di ioni  $F^-$**

Anche in questo caso si parte dall'equazione di bilancio di materia della soluzione estraente:

$$\frac{dM_{F^-}}{dt} = J_{F^-} \cdot S \quad (3.11)$$

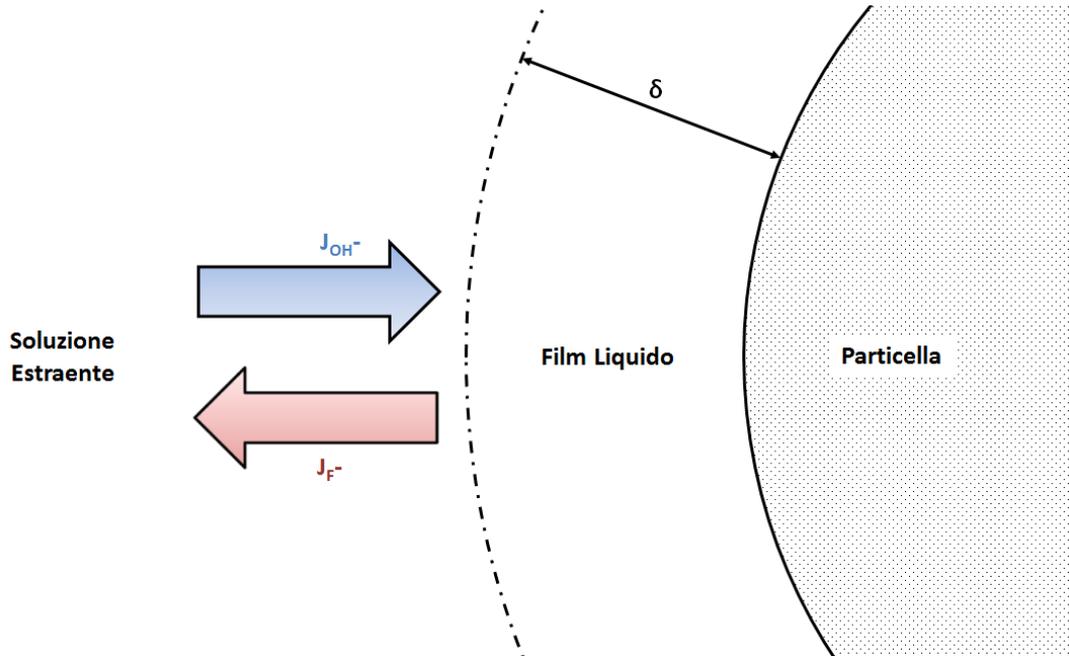
Che diventa l'equazione 3.12 applicando gli stessi passaggi effettuati per l'equazione 3.3:

$$\frac{dC_{F^-(ie)}}{dt} = \frac{D_{F^-} \cdot S}{V \cdot \delta} (C_{F^-(s)} - C_{F^-(ie)}) \quad (3.12)$$

Dove  $C_{F^-(ie)}$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) è la concentrazione degli ioni  $F^-$  coinvolti nel processo di scambio ionico,  $C_{F^-(s)}$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) è la concentrazione di ioni  $F^-$  sulla superficie della sfera e  $D_{F^-}$  ( $\text{m}^2/\text{sec}$ ) è il coefficiente di diffusione degli  $F^-$ . Non possiamo integrare questa equazione perché non è nota la legge di variazione nel tempo della concentrazione di fluoro sulla superficie.

Per risolvere l'equazione utilizziamo la legge di conservazione della massa all'interno del volume di controllo. Ipotizziamo che il flusso degli ioni  $\text{OH}^-$  sia l'unico entrante nel volume di controllo, mentre il flusso degli ioni  $\text{F}^-$  sia l'unico uscente. Una mole di ioni  $\text{OH}^-$  è sostituita con una mole di  $\text{F}^-$  sulla superficie della particella, come descritto dalla seguente equazione:

$$J_{\text{OH}^-} \cdot S = J_{\text{F}^-} \cdot S \quad (3.13)$$



**Figura 3.4: Uguaglianza dei flussi**

L'equazione 3.11 diventa quindi:

$$\frac{dM_{\text{F}^-}}{dt} = J_{\text{F}^-} \cdot S$$

$$V \cdot \frac{dC_{\text{F}^-}(\text{ie})}{dt} = \frac{D_{\text{OH}^-}}{\delta} (C_{\text{OH}^-}(\text{ie}) - C_{\text{OH}^-}(\text{s})) \cdot S$$

$$\frac{dC_{\text{F}^-}(\text{ie})}{dt} = K_f \cdot C_{\text{OH}^-}^* \cdot e^{-K_f \cdot t}$$

$$\int_0^{C_{\text{F}^-}(\text{ie})} dC_{\text{F}^-}(\text{ie}) = K_f \cdot \int_0^t C_{\text{OH}^-}^* \cdot e^{-K_f \cdot t} dt$$

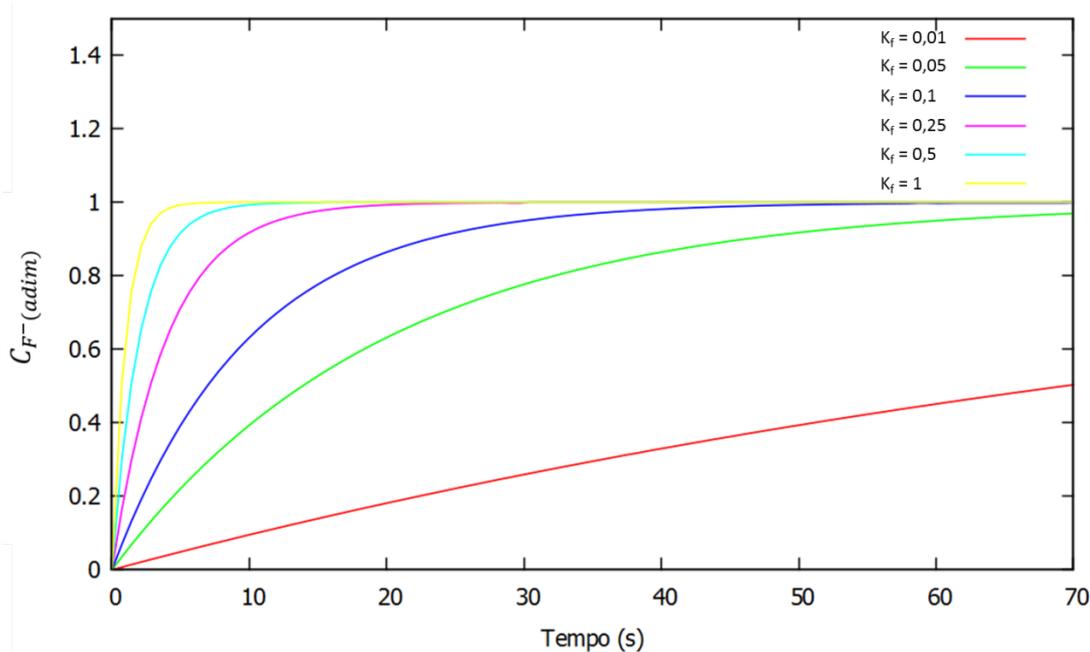
$$C_{F^{-}(ie)} = -C_{OH^{-}(ie)}^* \cdot e^{-K_f \cdot t} + C_{OH^{-}(ie)}^*$$

$$C_{F^{-}(ie)} = C_{OH^{-}(ie)}^* (1 - e^{-K_f \cdot t}) \quad (3.14)$$

Si può rendere l'equazione 3.14 adimensionale dividendo ogni termine per  $C_{OH^{-}(ie)}^*$  (mol/m<sup>3</sup>), in modo da valutare l'andamento della concentrazione al variare della costante  $K_f$ . La forma adimensionale dell'equazione 3.14 diventa quindi:

$$C_{F^{-}(adim)} = 1 - e^{-K_f \cdot t} \quad (3.15)$$

Il grafico in figura 3.5 ci mostra che, a parità di tempo, la quantità di fluoro che è trasferita dalla superficie della particella alla soluzione acquosa aumenta con il crescere del valore della costante. Si può quindi dire che un aumento della temperatura, un aumento del numero di giri dell'agitatore, una diminuzione del raggio delle particelle e una diminuzione del volume della soluzione estraente, favoriscono il trasferimento del fluoro nella soluzione estraente.



**Figura 3.5: Andamento della concentrazione  $C_{F^{-}(adim)}$  nel tempo**

### 3.2 DISSOLUZIONE DEL FLUORO

Oltre al meccanismo dello scambio ionico, una parte considerevole di fluoro è rilasciata nella soluzione estraente da parte dei minerali che si sciolgono parzialmente o

totalmente. La soluzione estraente è detta solvente mentre il solido che si scioglie in essa viene detto soluto. La solubilità è il limite massimo di soluto che può sciogliersi in un dato solvente, che dipende principalmente dalla struttura chimica delle due sostanze e dalla temperatura. Una soluzione è detta satura quando contiene la massima quantità di soluto che il solvente è in grado di sciogliere a quella temperatura. Viceversa, è detta insatura se la quantità di soluto disciolta a una determinata temperatura è inferiore a questo valore. Esistono anche i casi di soluzioni soprassature, dove la quantità di soluto disciolta è superiore alla massima consentita a quella temperatura.

La temperatura è sicuramente uno dei parametri fondamentali per la dissoluzione di una sostanza. Le soluzioni che si formano dalla combinazione tra soluto e solvente possono essere di due tipi: esotermiche ed endotermiche. Le prime cedono energia all'ambiente esterno, sotto forma di calore, e sono caratterizzate da un aumento di solubilità al diminuire della temperatura. Le soluzioni endotermiche, che prendono calore dall'esterno, hanno invece una solubilità che aumenta all'aumentare della temperatura. Un altro parametro importante è quello dell'agitazione della soluzione, infatti, va ad agire direttamente sul coefficiente di scambio di materia del solido favorendone la dissoluzione.

### ***Meccanismo dissoluzione F***

Per il processo di dissoluzione parziale del solido valgono le stesse leggi di conservazione della massa viste per lo scambio ionico. Per semplificare il problema considereremo le dimensioni delle particelle identiche, nulla la variazione di volume di una particella e costante la superficie di scambio S.

$$\frac{dM_{F^-}}{dt} = J_{F^-} \cdot S$$

$$V \cdot \frac{dC_{F^-(dis)}}{dt} = K_c \cdot (C_{F^-(max)} - C_{F^-(dis)}) \cdot S \quad (3.16)$$

Dove,  $K_c$  (m/sec) è il coefficiente di trasferimento di materia,  $C_{F^-(dis)}$  (mol/m<sup>3</sup>) è la concentrazione degli ioni F<sup>-</sup> generati con la dissoluzione, and  $C_{F^-(max)}$  (mol/m<sup>3</sup>) è la massima concentrazione di ioni F<sup>-</sup> che il sistema è capace di sciogliere. Integrando l'equazione 3.16 otteniamo:

$$V \cdot \frac{dC_{F^-(dis)}}{dt} = K_c \cdot (C_{F^-(max)} - C_{F^-(dis)}) \cdot S$$

$$\frac{dC_{F^-}(dis)}{dt} = \frac{K_c \cdot S}{V} \cdot (C_{F^-}(max) - C_{F^-}(dis))$$

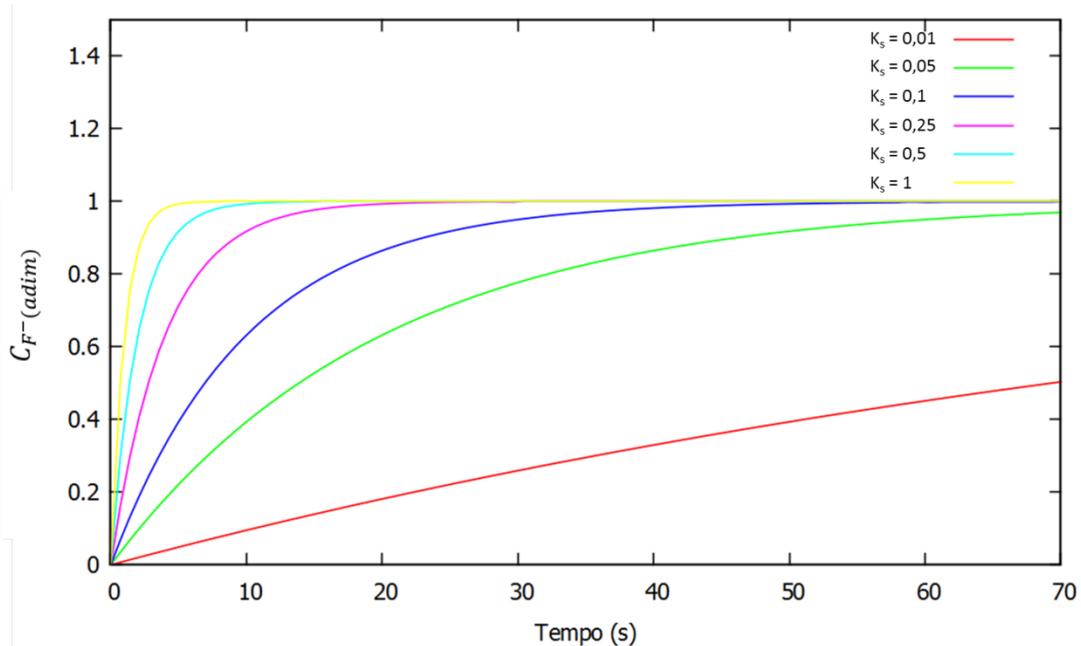
$$\int_0^{C_{F^-}(dis)} \frac{dC_{F^-}(dis)}{d(C_{F^-}(max) - C_{F^-}(dis))} = \frac{K_c \cdot S}{V} \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{(C_{F^-}(max) - C_{F^-}(dis))}{C_{F^-}(max)} = -\frac{K_c \cdot S}{V} \cdot t$$

$$C_{F^-}(dis) = C_{F^-}(max)(1 - e^{-K_s \cdot t}) \quad (3.17)$$

Dove  $K_s$  (1/sec) è la costante lenta ed è pari a:

$$K_s = \frac{K_c \cdot S}{V} \quad (3.18)$$



**Figura 3.6: Andamento della concentrazione  $C_{F^-}(adim)$  nel tempo(dissoluzione)**

Si può rendere l'equazione 3.14 adimensionale dividendo ogni termine per  $C_{F^-}(max)$  (mol/m<sup>3</sup>), in modo da valutare l'andamento della concentrazione al variare della costante  $K_f$ . La forma adimensionale dell'equazione 3.14 diventa quindi:

$$C_{F^{-}(adim)} = 1 - e^{-K_s \cdot t} \quad (3.15)$$

Come visto per lo scambio ionico, Il grafico in figura 3.6 ci mostra che, a parità di tempo, la quantità di fluoro che si discioglie soluzione acquosa aumenta con il crescere del valore della costante. La costante dipende principalmente dalla temperatura, dalla velocità di agitazione e dal volume della soluzione estraente.

### 3.3 MODELLO MATEMATICO

Nei paragrafi precedenti sono stati analizzati tutti i fattori riguardanti il passaggio del fluoro nella soluzione estraente. In particolare, sono state esplicitate le equazioni che governano lo scambio ionico tra fluoruri ed ione idrossido e, le equazioni di dissoluzione dei minerali contenuti fluoro. La quantità di fluoro totale che è trasferita nella soluzione è data dalla somma di questi due contributi:

$$C_{F^{-}(bulk)} = C_{F^{-}(ie)} + C_{F^{-}(dis)} = C_{OH^{-}(ie)}^* (1 - e^{-K_f \cdot t}) + C_{F^{-}(max)} (1 - e^{-K_s \cdot t}) \quad (3.19)$$

Dall'equazione 3.19 si evince subito che la quantità di fluoro estratto è proporzionale alla quantità di NaOH utilizzata per l'estrazione e dipende fortemente dalle condizioni operative.

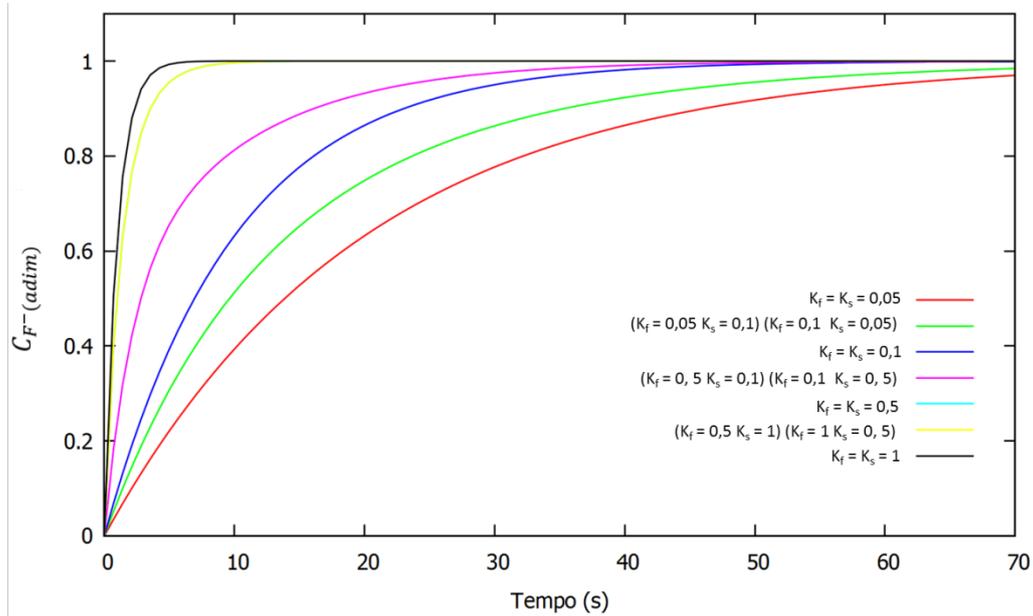
La quantità di NaOH che è effettivamente disponibile allo scambio ionico è inferiore a quella inizialmente presente nella soluzione estrattiva per due motivi: una parte è utilizzata dai metalli disciolti per formare idrossidi non solubili che precipitano sottraendo, mentre un'altra non riesce a raggiungere i siti attivi della paricella. Oltre alle costanti  $K_f$  e  $K_s$ , anche i valori di  $C_{F^{-}(max)}$  e  $C_{OH^{-}(ie)}^*$  non sono noti, rendendo il nostro modello a quattro parametri. È interessante studiare l'andamento dell'estrazione al variare dei parametri che costituiscono il modello dopo aver reso adimensionale l'equazione costitutiva. Introduciamo dunque la concentrazione  $C_{F^{-}(adim)}$  che rappresenta il rapporto tra la concentrazione degli  $F^{-}$  nella soluzione e la somma di  $C_{F^{-}(max)}$  e  $C_{OH^{-}(ie)}^*$ . È necessario introdurre anche i due parametri adimensionali A e B:

$$C_{F^{-}(adim)} = \frac{C_{F^{-}(bulk)}}{C_{F^{-}(ie)} + C_{F^{-}(dis)}} \quad (3.20)$$

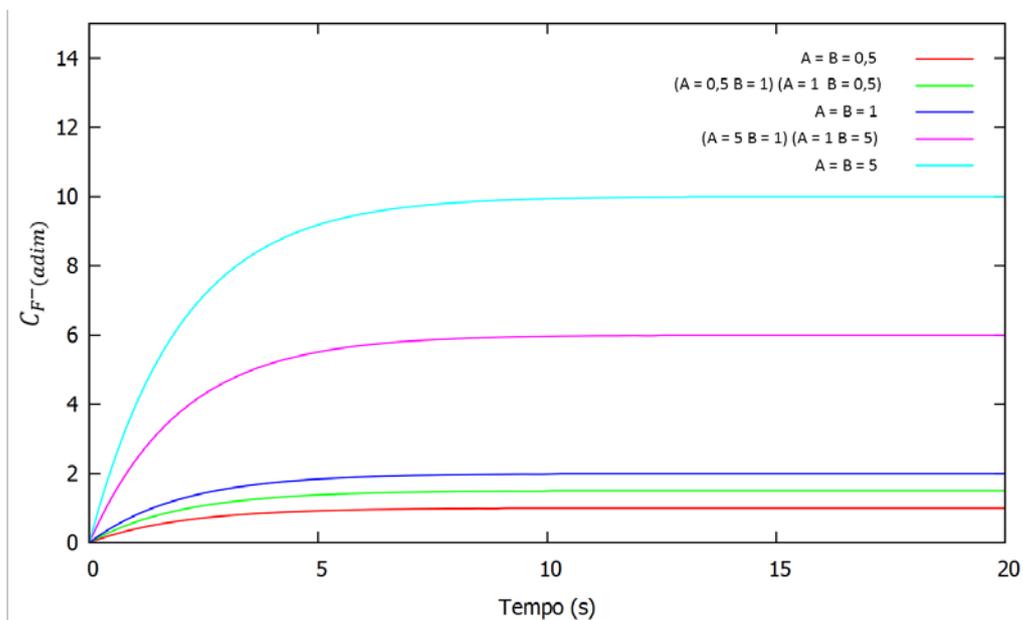
$$A = \frac{C_{OH^{-}(ie)}^*}{C_{F^{-}(ie)} + C_{F^{-}(dis)}} \quad (3.21) \quad B = \frac{C_{F^{-}(max)}}{C_{F^{-}(ie)} + C_{F^{-}(dis)}} \quad (3.22)$$

L'equazione 3.19 diventa quindi:

$$C_{F^-}(\text{adim}) = A \cdot (1 - e^{-K_f \cdot t}) + B \cdot (1 - e^{-K_s \cdot t}) \quad (3.23)$$



**Figura 3.7: Andamento della concentrazione  $C_{F^-}(\text{adim})$  nel tempo al variare delle costanti  $K_f$  e  $K_s$ . I parametri  $A$  e  $B$  sono costanti e pari a  $0,5$ .**



**Figura 3.8: Andamento della concentrazione  $C_{F^-}(\text{adim})$  nel tempo al variare delle costanti  $A$  e  $B$ . I parametri  $K_f$  e  $K_s$  sono costanti e pari a  $0,1$ .**

### 3.3.1 Determinazione dei parametri del modello

È possibile determinare i parametri del modello utilizzando le curve di estrazione e i set di dati contenuti nel capitolo precedente. Le prove estrattive sono state condotte mantenendo costante la velocità di agitazione e alla temperatura ambiente. Il volume di soluzione utilizzata per l'estrazione e il suo pH sono variati tra una prova e l'altra, come riportato nella tabella seguente:

**Tabella 3.1: Condizioni operative delle prove di estrazione**

N° Prova	Volume Soluzione (mL)	pH Soluzione	Rapporto L/S	Velocità di Agitazione (rpm)
1	50	9	5	120
2	50	11	5	120
3	50	12	5	120
4	50	13	5	120
5	75	9	7.5	120
6	75	11	7.5	120
7	75	12	7.5	120
8	75	13	7.5	120
9	100	9	10	120
10	100	11	10	120
11	100	12	10	120
12	100	13	10	120

Con uno strumento di calcolo è stato possibile ricavare una curva di tendenza per ogni prova effettuata, la cui equazione è esattamente quella del modello (Equazione 3.19). Il coefficiente di determinazione è superiore allo 0,99 per ogni curva di tendenza utilizzata per descrivere i test.

Successivamente, è stato possibile ricavare da queste curve di tendenza il valore della costante veloce  $K_f$ , della costante lenta  $K_s$ , il parametro  $C_{F(max)}^-$  e quello  $C_{OH^-}^*$  (Tabella 3.2).

**Tabella 3.2: Parametri del modello ottenuti dalle prove sperimentali**

N° Prova	pH	L/S	$K_f$ h <sup>-1</sup>	$K_f$ h <sup>-1</sup>	$C_{OH^-}^*$ (ie) mg/L	$C_{F^-}^{(max)}$ mg/L
1	9	5	1,05	0,055	0,12	160
2	11	5	1,05	0,055	8	180
3	12	5	1,05	0,055	60	190
4	13	5	1,05	0,055	450	1360
5	9	7,5	0,72	0,04	0,06	112
6	11	7,5	0,72	0,04	3,6	116
7	12	7,5	0,72	0,04	28,2	136
8	13	7,5	0,72	0,04	221	918
9	9	10	0,55	0,03	0,03	82
10	11	10	0,55	0,03	1,8	91
11	12	10	0,55	0,03	14,4	103
12	13	10	0,55	0,03	105	675

Da un'analisi attenta dei dati in tabella 3.2 si evince che i parametri sono legati sia al valore del pH della soluzione sia al rapporto liquido/solido. Nei seguenti paragrafi i parametri saranno illustrati singolarmente e saranno esplicitate tutte le dipendenze.

### **Costante Veloce**

La costante veloce ( $K_f$ ) è associata al processo di scambio ionico tra fluoruri e ioni ossidrilici. Dall'analisi dei risultati mostrati in tabella 3.2, si ricava l'equazione della costante riportata di seguito:

$$K_s = \frac{D_{OH^-} \cdot S}{V \cdot \delta} = \frac{5,38}{L/S} \quad (3.24)$$

Il pH non incide sul valore di questa costante mentre un aumento del rapporto liquido/solido ne diminuisce il valore. L'unità di misura di questa costante è h<sup>-1</sup>.

### **Costante lenta**

La costante lenta ( $K_s$ ) è associata al processo di dissoluzione dei composti che contengono fluoro. Dall'analisi dei risultati mostrati in tabella 3.2, si ottiene l'equazione della costante:

$$K_s = \frac{K_c \cdot S}{V} = \frac{0,29}{L/S} \quad (3.25)$$

anche in questo caso, il pH non influenza il suo valore mentre il rapporto liquido solido incide negativamente. L'unità di misura di questa costante è h<sup>-1</sup>.

#### **Parametro C<sub>F<sup>-</sup>(max)</sub>**

Il parametro C<sub>F<sup>-</sup>(max)</sub>, ovvero la massima quantità di fluoro che il suolo può trasferire nella soluzione tramite il processo di dissoluzione, è funzione del pH della soluzione estraente e del rapporto L/S utilizzato.

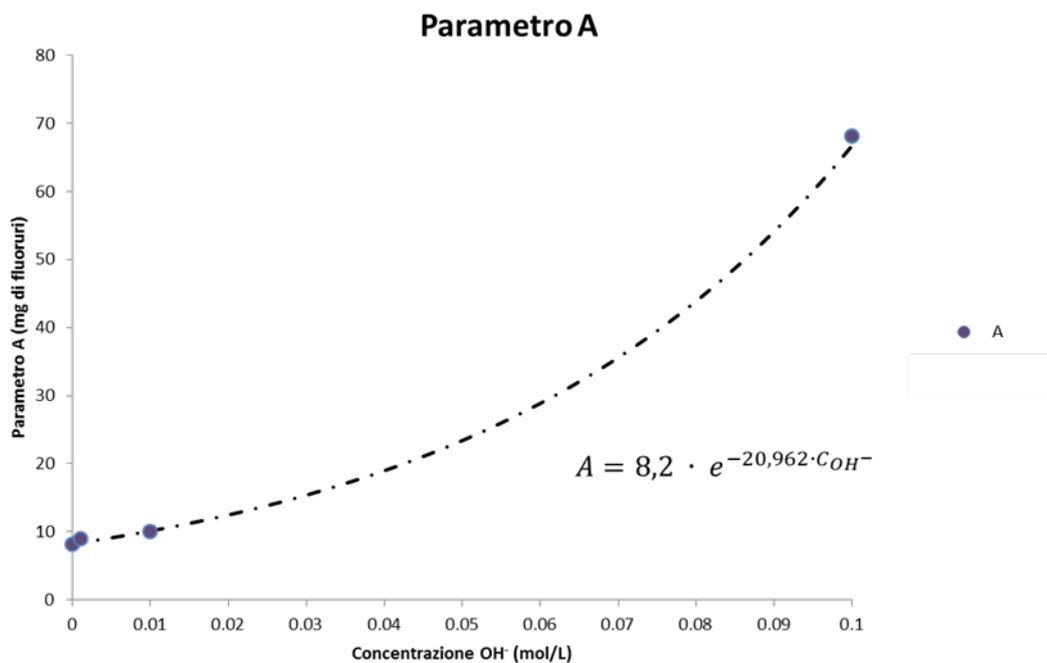
$$C_{F^-(max)} = \frac{A(pH)}{V} \quad (3.26)$$

Il parametro A indica la quantità di fluoro in peso che può essere disciolta nella soluzione estraente. Il suo valore dipende soprattutto dalle caratteristiche del terreno e dal pH della soluzione. Infatti, un aumento del pH della soluzione favorisce la dissoluzione dei composti contenenti fluoruri aumentando il valore di questo parametro. La tabella 3.3 indica i valori del parametro A estrapolati dalle prove sperimentali:

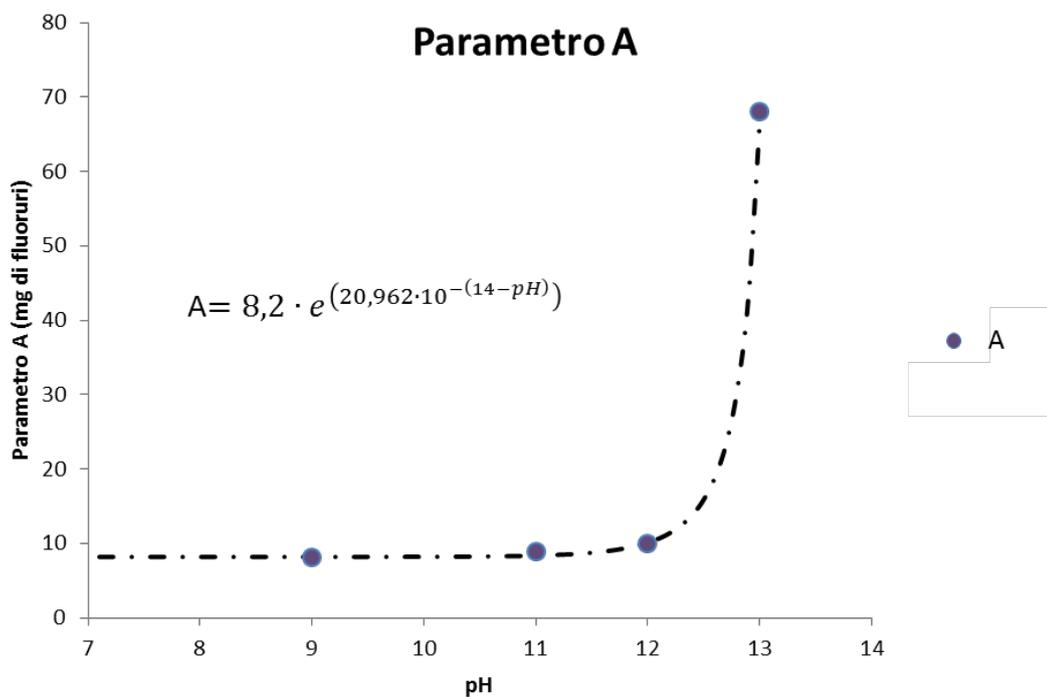
**Tabella 3.3: Valori parametro A ottenuti dalle prove sperimentali**

<b>N° Prova</b>	<b>pH</b>	<b>L/S (L/kg)</b>	<b>A (mg)</b>
1	9	5	8
2	11	5	9
3	12	5	9,5
4	13	5	68
5	9	7,5	8,4
6	11	7,5	8,7
7	12	7,5	10,2
8	13	7,5	68,8
9	9	10	8,2
10	11	10	9,1
11	12	10	10,3
12	13	10	67,5

Dove A è un parametro funzione del pH della soluzione, come mostrato nel seguente grafico.



**Figura 3.9:** Andamento del parametro A al variare della concentrazione di OH<sup>-</sup> della soluzione



**Figura 3.10:** Andamento del parametro A al variare del pH della soluzione

L'equazione finale del parametro  $C_{f^{-}}(\max)$  è riportata di seguito:

$$C_{F^{-}(max)} = \frac{820 \cdot e^{(20,962 \cdot 10^{-(10-pH)})}}{L/S} \quad (3.27)$$

questo parametro aumenta con la crescita del pH e si riduce al diminuire del rapporto liquido solido. L'unità di misura di questo parametro è mg/L di fluoruri.

### Parametro $C_{OH^{-}ie}$

La concentrazione degli ioni  $OH^{-}$  coinvolti nel processo di scambio ionico ( $C_{OH^{-}ie}$ ) è pari a una frazione della concentrazione iniziale degli ioni  $OH^{-}$  come indicato di seguito:

$$C_{OH^{-}ie} = B(pH, L/S) \cdot C_{OH^{-}iniziali} \cdot PM_{fluoro} \quad (3.28)$$

Il parametro B è una sorta di efficienza del processo di scambio ionico che dipende da numerosi fattori tra cui le caratteristiche chimico-fisiche del terreno, le reazioni secondarie che consumano ioni  $OH^{-}$ , dal pH della soluzione e dal rapporto liquido/solido. Di seguito è indicata un'equazione che ne lega il valore al variare del pH e del rapporto liquido/solido:

$$B = 3,15 \cdot 10^{-4} \cdot V^{-2,141} \cdot C_{OH^{-}iniziali}^{-0,109} \quad (3.29)$$

Unendo l'equazione 3.28 con quella 3.29, si ottiene:

$$\begin{aligned} C_{OH^{-}ie} &= 3,15 \cdot 10^{-4} \cdot V^{-2,141} \cdot C_{OH^{-}iniziali}^{-0,109} \cdot C_{OH^{-}iniziali} \cdot 18.998 \\ &= 5,984 \cdot V^{-2,141} \cdot C_{OH^{-}iniziali}^{0,891} \\ &= 114568,2 \cdot \left(\frac{L}{S}\right)^{-2,141} \cdot 10^{-((14-pH) \cdot 0,891)} \quad (3.30) \end{aligned}$$

### 3.3.2 Effetti variazione pH Terreno

Il pH del terreno incide fortemente sulla solubilità dei composti fluorurati e sulla capacità dei fluoruri di formare complessi stabili con il ferro e l'alluminio presenti nel suolo. Infatti, l'assorbimento massimo da parte del terreno si ottiene per pH inferiori a 6, dove i fluoruri formano i seguenti complessi:  $AlF^{2+}$ ,  $AlF_2^+$ ,  $AlF_3$ ,  $AlF_4^-$ ,  $FeF^{2+}$ ,  $FeF_2^+$ ,  $FeF_3$ .

Ogni complesso è caratterizzato da una costante di stabilità, la cui equazione generica è:



Di seguito troviamo i valori di questa costante sia per i complessi con l'alluminio, sia per quelli con il ferro.

**Tabella 3.4: Costante stabilità complessi alluminio**

Reazione	$\beta$
$Al^{3+} + F^- \leftrightarrow AlF^{2+}$	$10^{7,0}$
$Al^{3+} + 2F^- \leftrightarrow AlF_2^+$	$10^{12,7}$
$Al^{3+} + 3F^- \leftrightarrow AlF_3$	$10^{16,8}$
$Al^{3+} + 4F^- \leftrightarrow AlF_4^-$	$10^{19,4}$
$Al^{3+} + 5F^- \leftrightarrow AlF_5^{2-}$	$10^{20,6}$
$Al^{3+} + 6F^- \leftrightarrow AlF_6^{3-}$	$10^{20,6}$

**Tabella 3.5: Costante stabilità complessi alluminio**

Reazione	$\beta$
$Fe^{3+} + F^- \leftrightarrow FeF^{2+}$	$10^{5,2}$
$Fe^{3+} + 2F^- \leftrightarrow FeF_2^+$	$10^{9,1}$
$Fe^{3+} + 3F^- \leftrightarrow FeF_3$	$10^{11,9}$

Dalle Tabelle 3.4 e 3.5 si evince che i valori delle costanti di stabilità sono abbondantemente superiori all'unità per tutte le specie in esame, il che si traduce in una stabilità dei complessi fluorurati all'interno della matrice del suolo. Tuttavia, la speciazione dei complessi formati con l'alluminio varia all'aumentare del pH, mentre quella dei complessi legati al ferro resta invariata. Nella tabella seguente è indicata la variazione in termini percentuali della distribuzione dei complessi alluminio-fluoruri con il pH.

**Tabella 3.6: Speciazione fluoruri alla presenza di alluminio.**

<b>pH</b>	<b>F<sup>-</sup> (%)</b>	<b>AlF<sup>2+</sup> (%)</b>	<b>AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> (%)</b>	<b>AlF<sub>3</sub> (%)</b>	<b>AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> (%)</b>
6	21,35	5,36	60,40	12,82	0,08
7	97,46	0,02	1,26	1,22	0,03
8	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Tabella 3.7: pH del terreno**

<b>N° Prova</b>	<b>Volume Soluzione (mL)</b>	<b>pH Soluzione</b>	<b>Rapporto L/S</b>	<b>pH iniziale</b>	<b>pH 72 ore</b>	<b>% Fluoruri Estratta</b>
1	50	9	5	7,3	7,3	7,5
2	50	11	5	7,3	7,4	8,2
3	50	12	5	7,3	7,6	11,6
4	50	13	5	7,3	8,4	85,0
5	75	9	7.5	7,3	7,3	7,6
6	75	11	7.5	7,3	7,4	8,0
7	75	12	7.5	7,3	7,4	11,0
8	75	13	7.5	7,3	8,3	74,6
9	100	9	10	7,3	7,3	6,8
10	100	11	10	7,3	7,4	7,7
11	100	12	10	7,3	7,5	9,5
12	100	13	10	7,3	8,3	64,8

Dalla tabella 3.6 si evince che, quando il pH del terreno supera il valore di 8, il fluoruro non è più legato all'alluminio ma è disponibile come ione ed è facilmente scambiabile.

Nella Tabella 3.6 non è indicata la percentuale del  $AlF_5^-$  e  $AlF_6^-$  poiché il loro valore è sempre di sotto lo 0,005%. Come anticipato nel punto precedente, il pH del terreno è stato misurato all'inizio delle prove e dopo 72 ore di processo estrattivo, come indicato nella Tabella 3.7. Dopo il processo di estrazione con una soluzione a pH 13, il pH del terreno subisce un sostanziale aumento del suo valore rendendo i complessi alluminati instabili. In queste condizioni si avvantaggia la formazione di ioni  $F^-$  facilmente scambiabili e la quantità estratta aumenta sensibilmente.

### 3.3.3 Determinazione delle condizioni operative del processo

I test di estrazione e il modello ci permettono di determinare le condizioni operative migliori per la rimozione del fluoro dal terreno, al fine di raggiungere i limiti di concentrazione dettati dalla normativa italiana. Da una sola analisi dei dati sperimentali, si evince che solo nella prova sperimentale n° 4 si sono raggiunte delle concentrazioni di fluoruri nel terreno al di sotto della soglia consentita dalla legislazione italiana (tabella 3.8).

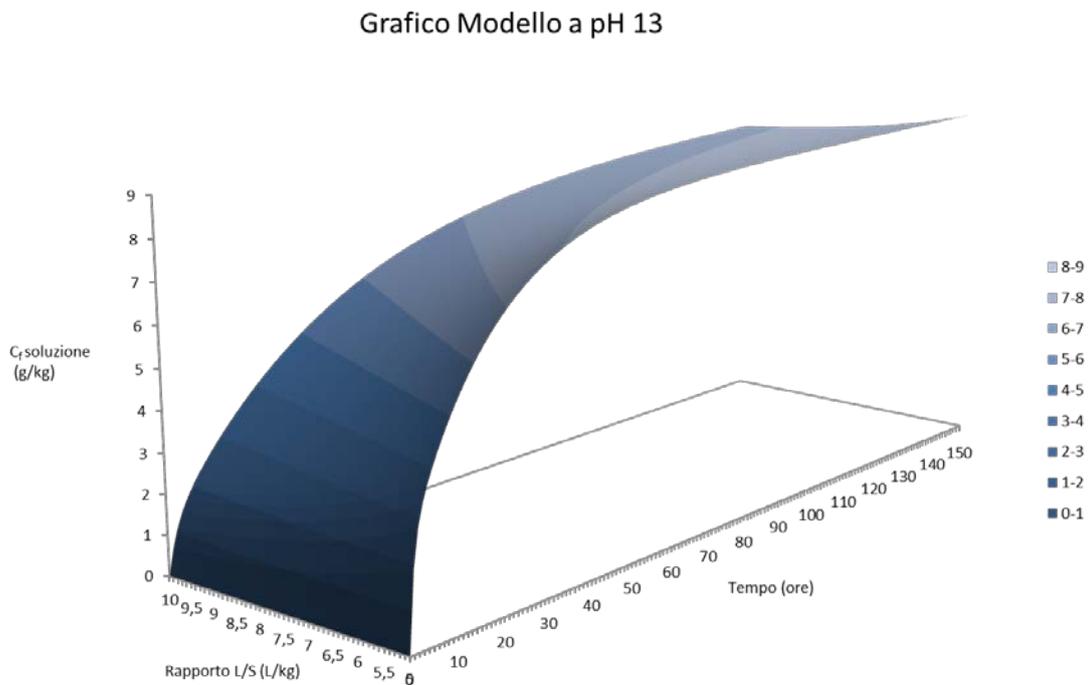
**Tabella 3.8: Quantità di fluoro estratta e residua nel terreno**

N° Prova	pH	L/S (L/kg)	Tempo (h)	Quantità estratta (g/kg)	Quantità residua (g/kg)
1	9	5	72	0,79	9,86
2	11	5	72	0,87	9,78
3	12	5	72	1,24	9,41
4	13	5	72	9,05	1,60
5	9	7,5	72	0,81	9,84
6	11	7,5	72	0,85	9,80
7	12	7,5	72	1,17	9,48
8	13	7,5	72	7,95	2,70
9	9	10	72	0,72	9,93
10	11	10	72	0,82	9,83
11	12	10	72	1,01	9,64
12	13	10	72	6,9	3,75

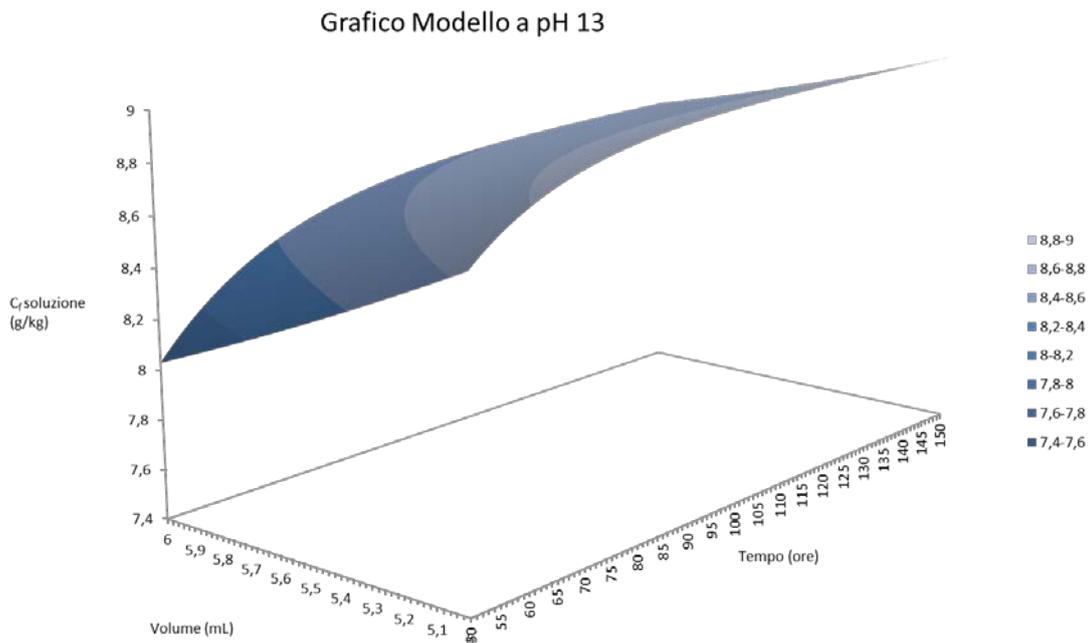
Alla prova n° 4 corrispondono le seguenti condizioni operative:

- Rapporto L/S = 5
- Volume= 0,05 L
- pH soluzione = 13
- Velocità di rotazione = 120 rpm

Dopo 72 ore di trattamento nelle condizioni sopracitate, riusciamo ad ottenere una concertazione residua di fluoruri nel terreno pari a 1,6 mg/kg e una rimozione di fluoruri pari al 85% di quelli iniziali. Tuttavia, utilizzando il modello matematico è possibile affinare il valore di questi parametri riducendo i costi del processo di estrazione. Come primo passo fissiamo nel modello il valore del pH pari a 13, in quanto dalle prove sperimentali si evince che per valori inferiori non si riesce mai a raggiungere la rimozione di fluoruri desiderata. La figura 3.11 ci mostra l'andamento tridimensionale del modello indicando sull'asse z la concentrazione di fluoruri nella soluzione, espressi come g su kg di terreno. Dal grafico 3.11 si evince che esiste una regione di risultati che soddisfa i requisiti dettati dalla normativa italiana, che si traducono in una quantità di fluoruri nella soluzione maggiore di 8,65 g per kg di terreno. Il grafico 3.12 mostra in dettaglio questa regione.



**Figura 3.11: Andamento della concentrazione di fluoruri nella soluzione al variare del volume e del tempo.**



**Figura 3.12: Regione soluzioni ammissibili**

Dall'analisi dei grafici si ottengono le nuove condizioni operative del processo, illustrate di seguito:

- Rapporto L/S = 5
- Volume= 0,05 L
- pH soluzione = 13
- Velocità di rotazione = 120 rpm
- Durata processo = 50 ore
- Concentrazione finale dei fluoruri nel terreno = 2 g/kg di terreno

La durata del processo si riduce da 72 a 50 ore, che si traduce sia in una riduzione dei costi legati al processo di Soil Washing, sia in una riduzione del tempo di intervento sul terreno.

---

## CONCLUSIONI

In questo lavoro si è analizzata la possibilità di diminuire il contenuto di fluoro di un terreno utilizzando una soluzione di NaOH con la tecnica del “Soil Washing”. Il terreno ha una concentrazione di fluoruri di 10,65 g/kg a causa della contaminazione di una vicina industria ceramica. Questo valore è cinque volte più elevato del limite di 2 g/kg imposto dalla normativa italiana per terreni ad uso industriale.

Con il processo di bonifica è stata raggiunta una percentuale di rimozione di fluoruri dal terreno del 85% e una concentrazione finale di fluoruri nel terreno paria a 1,60 g/kg, al di sotto del limite di legge. Questo obiettivo è stato raggiunto utilizzando i seguenti parametri operativi nelle prove di estrazione batch:

- Soluzione di NaOH a pH 13
- Velocità di rotazione di 120 rpm
- Rapporto liquido solido pari a 5
- Tempo di estrazione di 72 ore.

Inoltre, nelle stesse condizioni operative, il suolo ha dimostrato di avere un rilascio nullo di fluoruri durante il test di cessione. Questi risultati dimostrano l'efficacia del trattamento di Soil Washing con idrossido di sodio, che fornisce il doppio vantaggio di rimuovere l'inquinante e di recuperare la soluzione contenente fluoruri. Infatti, i fluoruri possono essere recuperati per precipitazione e la soluzione può essere trattata e riutilizzata per successive estrazioni.

In seguito, per comprendere meglio le dinamiche estrattive, è stato realizzato un modello capace di determinare la concentrazione di fluoruri nella soluzione estraente nel tempo (Equazione 3.19 del paragrafo 3.3).

$$C_{F^-(bulk)} = C_{F^-(ie)} + C_{F^-(dis)} = C_{OH^-(ie)}^* (1 - e^{-K_f \cdot t}) + C_{F^-(max)} (1 - e^{-K_s \cdot t}) \quad (3.19)$$

I parametri costitutivi di questo modello sono stati determinati analizzando i dati ottenuti con le prove di “Soil Washing” eseguite in laboratorio. In seguito, è stata valutata la dipendenza di questi parametri con il pH e con il volume della soluzione, con lo scopo di ottenere un modello a tre variabili (Eq. 3.24, 3.25, 3.27 e 3.30). Il modello è un ottimo strumento per valutare il volume ottimale della soluzione estraente, che si traduce in un'ottimizzazione del reattore di Soil Washing, ma è soggetto per sua stessa natura a delle limitazioni nel campo di applicazione.

La quantità di ioni  $F^-$  trasferiti nella soluzione per scambio ionico è legata alla concentrazione di ioni  $OH^-$  nella soluzione e al numero di siti attivi disponibili sulla particella. Il valore della concentrazione di questi ioni  $F^-$  sarà al massimo pari alla concentrazione degli ioni  $OH^-$  in soluzione. Invece, l'ammontare degli ioni  $F^-$  prodotti dalla dissoluzione dipende dalla solubilità dei composti a base di fluoro e dal pH della soluzione. Dal modello si evince che una diminuzione del volume della soluzione estraente agisce in maniera favorevole sulla quantità di fluoruri estratti. Tuttavia, una diminuzione marcata del volume potrebbe dar luogo a una post precipitazione di composti fluorurati, in caso raggiungimento delle condizioni di saturazione. La possibilità di reazioni indesiderate che consumano gli ioni  $OH^-$  è stata presa in considerazione con il parametro B (Eq. 3.29). La dissoluzione di altre sostanze non è stata valutata in quanto, non essendoci né un chelante né un'altra sostanza capace di "catturare" gli ioni  $F^-$ , non incide negativamente sul processo con fenomeni di competizione tra molecole.

Questo lavoro valida l'efficacia dell'estrazione di fluoruri dal terreno utilizzando NaOH e presenta un modello capace di descrivere il processo estrattivo. La conoscenza di alcuni parametri del modello ci permette di ottimizzare il processo di bonifica, con evidenti risparmi energetici ed economici. Tuttavia, anche se l'estrazione è efficace, il metodo comporta l'attacco aggressivo del terreno con una base che compromette le caratteristiche chimico-fisiche del terreno. L'humus e la parte argillosa sono particolarmente colpiti dalla soluzione di NaOH e limitano l'utilizzo di questa tecnica sui terreni.

## *Parte II*

# **Rimozione dell'azoto da un refluo mediante l'utilizzo di Microbial Fuel Cell**

### ***MICROBIAL FUEL CELL***

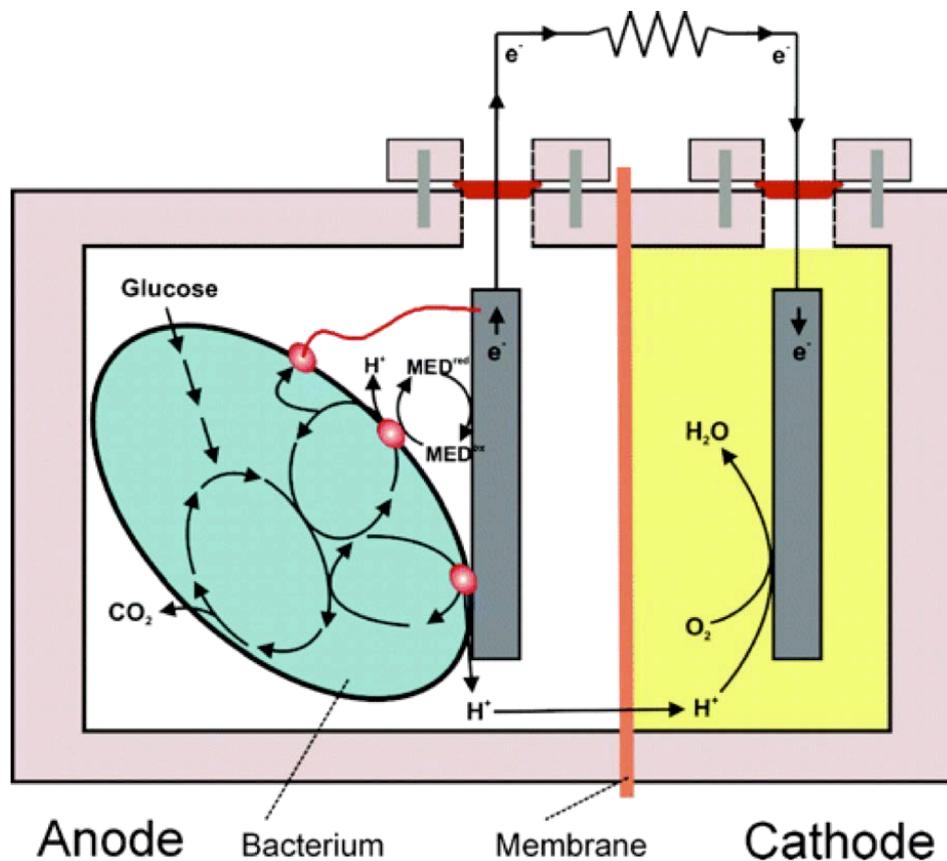
#### **4.1 ORIGINI E FUNZIONAMENTO**

La nascita di questa tecnologia risale agli inizi del secolo scorso quando il Professor M.C. Potter generò l'idea di utilizzare cellule microbiologiche per produrre energia elettrica. Il lavoro di Potter, che utilizzò gli *Escherichia coli* per la produzione di elettricità, non ebbe molto risalto nella comunità scientifica e si fermò in un binario morto. Anni dopo Barnet Cohen riuscì ad accendere di nuovo l'interesse della comunità scientifica sull'argomento, costruendo mezze pile a combustibile microbiologiche capaci di produrre oltre 35 Volt ma con una corrente di soli 2 mA. Si passò in seguito allo sfruttamento dell'idrogeno prodotto dalla fermentazione del glucosio fatta dal *Clostridium butyricum* come reagente all'anodo di una pila a combustibile a idrogeno e aria. Molti scienziati si susseguirono negli anni nello studio di questi particolari sistemi di sostentamento energetico, cercando non solo di comprenderne i meccanismi di funzionamento ma anche di trovarne un'applicazione nel mondo reale.

È questo il caso di H. Peter Bennetto che, all'inizio degli anni ottanta, vide nella pila a combustibile microbico un metodo per la produzione di energia elettrica nei paesi del terzo mondo. Bennetto lavorò all'argomento fino al suo pensionamento, diventando di fatto la maggior autorità nel settore e gettando le basi delle future applicazioni delle MFC. A metà degli anni novanta B-H Kim ed i suoi colleghi mostrarono al mondo che determinati batteri, nello specifico la *Shewanella oneidensis*, sono elettrochimicamente attivi e capaci di generare energia elettrica senza aggiunta di mediatori di elettroni. Questo gruppo di ricerca inoltre, ha dimostrato che una cella a combustibile microbico può essere alimentata con combustibili organici che vengono successivamente degradati dalle comunità microbiche per produrre energia elettrica. Dal quel momento in poi gli studi si sono moltiplicati testando le proprietà elettrochimiche di molti ceppi batterici diversi, utilizzando culture sia pure sia miste per ottenere le migliori prestazioni dal punto di vista della produzione di energia elettrica.

Una MFC è un sistema bio-elettrochimico capace di generare energia elettrica tramite la degradazione di alcuni substrati da parte di microrganismi. I più comuni substrati utilizzati nelle prove sperimentali sono il glucosio, l'acetato, il butirrato o le acque

reflue. Un tipico arrangiamento delle MFC consiste in un compartimento anodico e in uno catodico, separati da una membrana che permette lo scambio di specifici ioni positivi, ad esempio gli ioni  $H^+$  (figura 4.1).

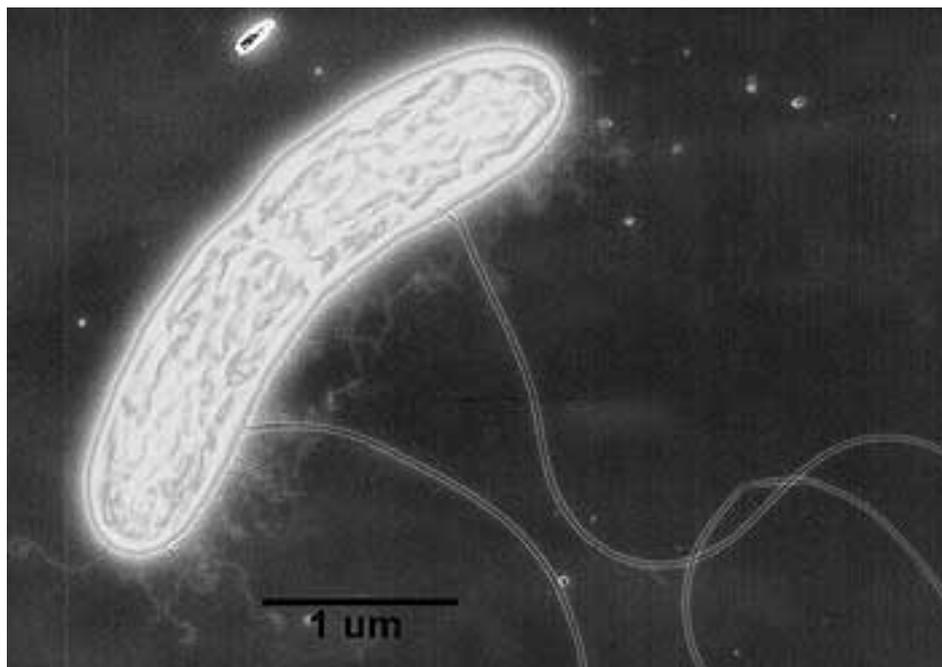


**Figura 4.1: Schema Microbial Fuel Cell [Logan et al., 2006]**

Nella camera anodica, il substrato è ossidato dai microrganismi producendo biossido di carbonio, elettroni e protoni. Gli elettroni sono catturati da uno speciale elettrodo e sono trasferiti al catodo attraverso un circuito esterno, mentre gli ioni  $H^+$  sono trasferiti nella camera catodica attraverso la membrana selettiva che separa i due compartimenti. Gli ioni  $H^+$ , gli elettroni e l'ossigeno si combinano nella zona catodica per formare acqua. Nella pratica odierna sono utilizzate due categorie di MFC: quelle che utilizzano un mediatore di elettroni e quelle che non lo utilizzano.

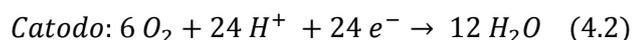
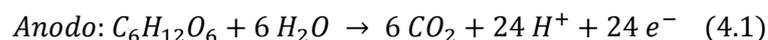
Per migliorare le prestazioni delle MFC si ricorre all'utilizzo di un composto che faciliti il trasferimento degli elettroni dagli elettrodi fino all'accettore finale contenuto nella soluzione, come ad esempio la tionina, il blu di metilene, l'acido umico, la ferri-cianide e molti altri. Un aspetto da non sottovalutare legato a questi mediatori di elettroni è che sono prodotti costosi e tossici, e che quindi rendono il processo poco economico e non

sicuro dal punto di vista ambientale. La soluzione senza mediatore invece, utilizza comunità batteriche capaci di trasferire direttamente gli elettroni all'elettrodo, che sono ceduti direttamente dai processi enzimatici respiratori dei batteri. Alcuni di questi batteri, come ad esempio i *Geobacter*, sono forniti di un'appendice filiforme che utilizzano per trasferire agevolmente gli elettroni sulla superficie dell'elettrodo (figura 4.2)



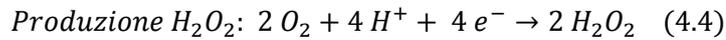
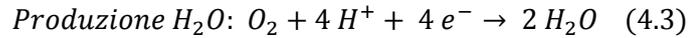
**Figura 4.2: *Geobacter metallireducens***

Nella camera anodica, che contiene i microrganismi, avvengono l'ossidazione anaerobica del substrato e la conseguente produzione di elettroni che sono trasportati attraverso la catena respiratoria delle cellule all'anodo. Come già anticipato, i substrati variano tra zuccheri, acidi grassi, polimeri e scarti di natura animale, agroalimentare e industriale. Nel caso sia utilizzato glucosio come donatore di elettroni, sono valide le seguenti equazioni [Rizmani-Yazdi et al., 2008]:



Quando si utilizza ossigeno come accettore finale di elettroni, si deve considerare la possibilità che avvengano due differenti reazioni, la prima desiderata che porta alla

formazione di acqua e l'altra indesiderata che produce acqua ossigenata [Rizmani-Yazdi et al., 2008]:



La prima reazione, quella di produzione dell'acqua, ha un potenziale  $E^0 = 0,816 \text{ V}$  mentre quella della produzione di acqua ossigenata ha un potenziale di  $E^0 = 0,295 \text{ V}$ . Un'incompleta riduzione dell'ossigeno si traduce in una bassa efficienza di conversione energetica e in sottoprodotti intermedi molto reattivi, tra cui radicali liberi dannosi.

#### **4.2 GENERAZIONE ENERGIA ELETTRICA IN UNA MFC**

Una MFC ideale produce corrente e sostiene un voltaggio costante finché persiste l'alimentazione di substrato utile ai processi microbiologici. Il potenziale teorico ideale ( $E_{ideale}$ ) ottenibile da una MFC è dato dall'equazione di Nerst:

$$E_{ideale} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \quad (4.5)$$

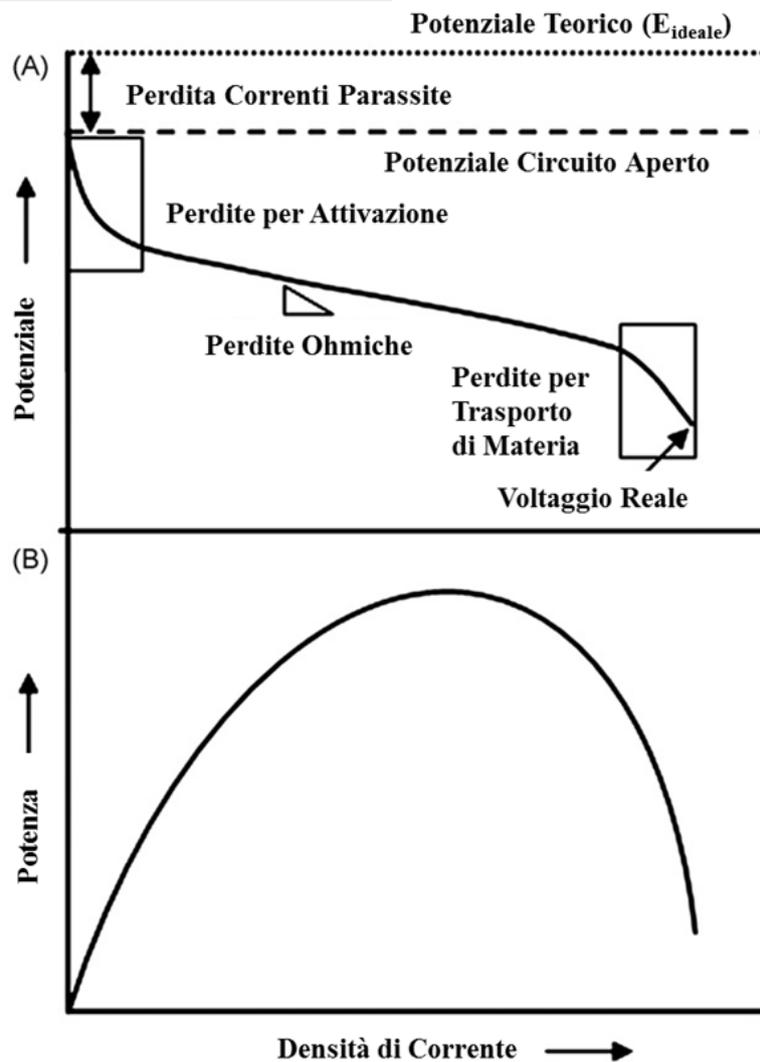
Dove  $E^0$  è il potenziale standard della cella in V, R è la costante ideale dei gas, T è la temperatura, n è il numero di elettroni trasferiti, F è la costante di Faraday e  $\Pi$  è l'attività dei prodotti divisa quella dei reagenti (adimensionale).

Nella pratica reale la differenza di potenziale ai capi della resistenza esterna della MFC è minore del valore ideale a causa delle perdite irreversibili che si generano durante il processo, che sono dette sovratensioni. Possiamo distinguere tre principali irreversibilità che affliggono una MFC durante il suo funzionamento: le sovratensioni per attivazione, quelle ohmiche e quelle legate al trasporto della massa, dette anche di concentrazione (Figura 4.3).

Anche se la magnitudo di queste perdite varia da un processo all'altro, è possibile esprimere con un'equazione generale il valore della differenza di potenziale ai capi della resistenza esterna ( $V_{op}$ ) [Rizmani-Yazdi et al., 2008]:

$$V_{op} = R_{est} \cdot I = E_{ideale} - (\eta_{att} + \eta_{ohm} + \eta_{conc})_{cat} - (\eta_{att} + \eta_{ohm} + \eta_{conc})_{an} \quad (4.6)$$

Dove  $R_{est}$  è la resistenza esterna ( $\Omega$ ), I è la corrente che circola nella nostra MFC (A),  $\eta_{att}$  sono le sovratensioni per attivazione (V),  $\eta_{conc}$  sono le sovratensioni ohmiche (V) e  $\eta_{conc}$  sono le sovratensioni per concentrazione (V).



**Figura 4.3:** (A) *Perdite caratteristiche del sistema* (B) *Tipica Curva Potenza-Corrente* [Rismani-Yazdi et al., 2008]

#### 4.2.1 Sovratensioni per attivazione

La corrente prodotta in una MFC dipende fortemente dalla cinetica delle equazioni che avvengono sull'elettrodo, che sono limitate da una barriera energetica che impedisce la conversione dei reagenti in prodotti. La porzione di potenziale utilizzata per superare questa barriera energetica è detta sovratensione per attivazione e assume una forma caratteristica esponenziale come mostrato nella Figura 4.3. Queste perdite sono direttamente legate alla cinetica della reazione e diminuiscono all'aumentare delle performance cinetiche. Di conseguenza, le prestazioni aumentano se cresce l'area di reazione, se aumenta la temperatura e se la concentrazione di ossidante è più alta.

#### 4.2.2 Sovratensioni ohmiche

Le prestazioni delle MFC sono legate anche alle perdite di natura ohmica, conosciute anche con il nome di resistenza interna. Essendo i conduttori della MFC non ideali, essi mostrano una resistenza intrinseca al trasporto delle cariche che penalizza fortemente il voltaggio della cella. Queste perdite seguono di solito la legge di Ohm:

$$\eta_{ohm} = I \cdot R_{ohm} \quad (4.7)$$

Dove  $\eta_{ohm}$  sono le perdite ohmiche (V),  $I$  è la corrente che circola nel sistema (A) e  $R_{ohm}$  è la resistenza ohmica della MFC. Questa resistenza è la somma delle resistenze degli elettrodi, degli elettroliti e delle interconnessioni [Rizmani-Yazdi et al., 2008]:

$$R_{ohm} = R_{ioni} + R_{elettrodi} \quad (4.8)$$

Di solito la resistenza ohmica è governata dalla resistenza dell'elettrolita ( $R_{ioni}$ ) poiché il valore della resistenza degli elettrodi è di un ordine di grandezza più basso. La resistenza ohmica legata all'elettrolita può essere espressa come:

$$R_{ioni} = \frac{L}{A \cdot K} \quad (4.9)$$

Dove  $L$  è la distanza in cm,  $A$  è l'area di passaggio degli ioni in  $\text{cm}^2$  e  $K$  è la conduttività specifica dell'elettrolita in  $\Omega/\text{cm}$ .

#### 4.2.3 Sovratensioni per Trasporto di Materia

Le perdite per trasporto di materia sono causate dall'esaurimento del reagente o dall'accumulazione dei prodotti. In una struttura come quella delle MFC, dove l'anodo è un sistema chiuso, queste perdite affliggono maggiormente il compartimento catodico che è esposto all'ambiente esterno. Queste limitazioni sono notevoli ad alti valori di densità di corrente e la sua magnitudo aumenta all'aumentare della densità di corrente

#### 4.2.4 Altre perdite nelle MFC

Tra le perdite di tensione minori ci sono quelle generate dalla diffusione di substrato nella camera catodica, la contro-diffusione dell'ossigeno nella camera anodica e dalle reazioni indesiderate. La membrana nell'atto del suo funzionamento non dovrebbe permettere lo scambio di substrato e ossigeno, ma nella pratica comune è stato riscontrato che una perdita è di solito presente nelle MFC. In particolare, la diffusione di ossigeno può inibire i processi anaerobici nella camera anodica penalizzando

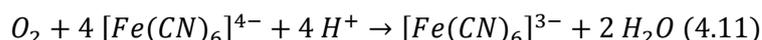
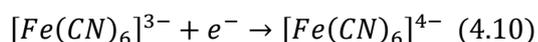
fortemente la generazione di energia della cella. Invece, il substrato che raggiunge il compartimento catodico influenza negativamente il potenziale termodinamico del catodo peggiorando le prestazioni della MFC. Infine, come già mostrano con l'equazione 4.4, le reazioni indesiderate diminuiscono al differenza di potenziale ai capi degli elettrodo penalizzando le prestazioni della cella.

### **4.3 RIDUZIONE DELLE SOVRATENSIONI**

La riduzione delle perdite e il relativo aumento del valore del voltaggio della cella sono possibili agendo sulle condizioni operative della cella e su alcune caratteristiche del design. La temperatura, il tipo e la concentrazione del substrato, la grandezza dell'elettrodo, l'assenza dell'ossigeno nella camera e la tipologia dei microrganismi influenzano sia il massimo potenziale della cella che la magnitudo delle perdite per attivazione, ohmiche e di trasporto nella camera anodica e catodica.

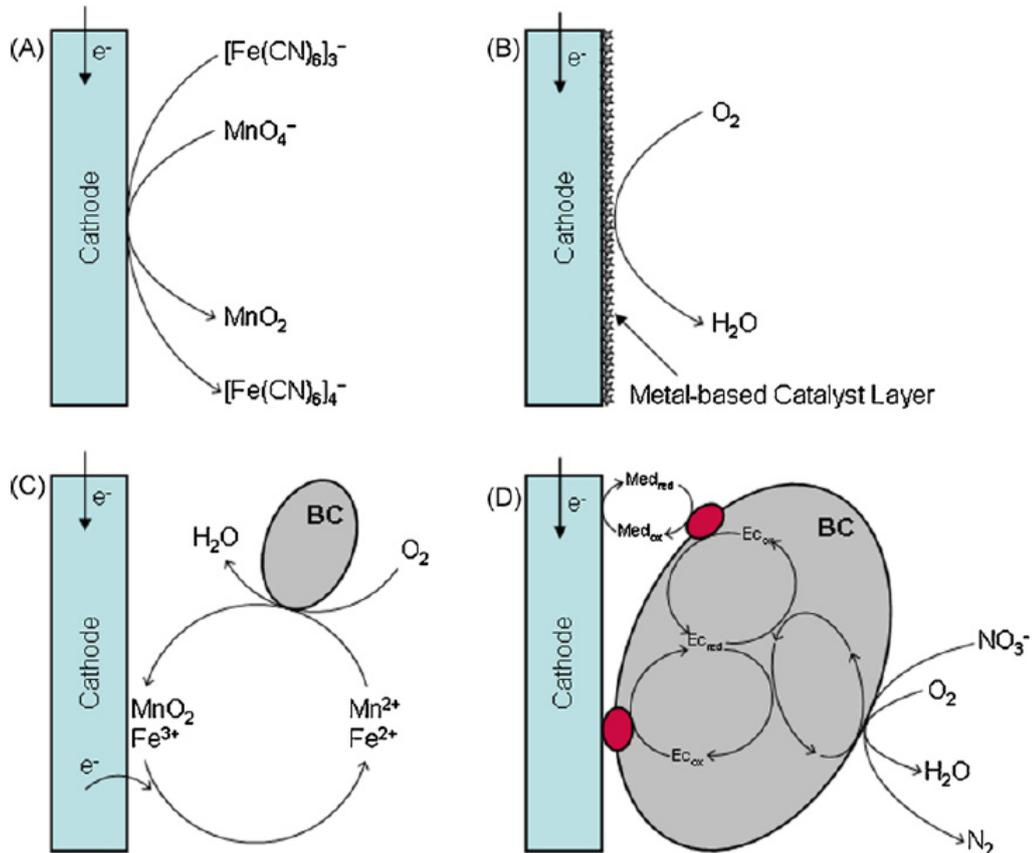
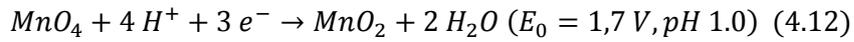
#### **4.3.1 Riduzione della sovratensione per attivazione**

Nella camera catodica le sovratensioni per attivazione sono governate principalmente dalla cinetica delle reazioni di riduzione dell'ossigeno sulla superficie dell'elettrodo. L'aumento della velocità di questa reazione utilizzando mediatori o catalizzatori favorisce la produzione di energia elettrica della cella. I mediatori, sostanze che trasportano gli elettroni dal catodo all'accettore finale contenuto nella soluzione, aumentano la rapidità della reazione in quanto la loro riduzione sull'elettrodo avviene più velocemente di quella dell'ossigeno. La produzione di energia elettrica trae giovamento da questo fenomeno poiché il valore della sovratensione per attivazione catodica diminuisce. Nonostante questi benefici, l'uso dei mediatori è considerato non conveniente a causa della sostituzione frequente della soluzione catodica che rende le MFC non adatte ad applicazioni a media-lunga durata. Uno dei mediatori più usati è la Ferricianide e le sue equazioni caratteristiche sono riportate di seguito:



L'uso della Ferricianide nel comparto catodico ci permette di incrementare la potenza della MFC di un valore compreso tra il 50% e 80% [Oh et al., 2004]. Si può pensare di ridurre le perdite per attivazione utilizzando un ossidante che possiede un potenziale redox più alto dell'ossigeno, come ad esempio il permanganato. L'equazione 4.12 ci

mostra le reazioni associate all'uso del permanganato nel compartimento catodico di una MFC:



**Figura 4.4:** (A) *Use of a mediator (Ferricyanide) and permanganate as oxidant*, (B) *Catalytic electrode*, (C) *Catalysis with bacteria (BC) of the metal used as reaction intermediate* and (D) *Catalysis direct on the electrode* [Rismani-Yazdi et al., 2008]

Per ottenere delle performance eccellenti, il permanganato va utilizzato in condizioni acide, poiché ha bisogno di un'elevata quantità di  $\text{H}^+$  per la sua riduzione come mostrato nell'equazione 4.10. Le caratteristiche elettriche della cella possono essere aumentate anche utilizzando dei catalizzatori di diversa natura che agiscono in maniera differente, come mostrato nella figura 4.4. Tra le tecniche più utilizzate ci sono l'aggiunta di un metallo al catodo (ad esempio il platino), l'utilizzo di biocatalizzatori che

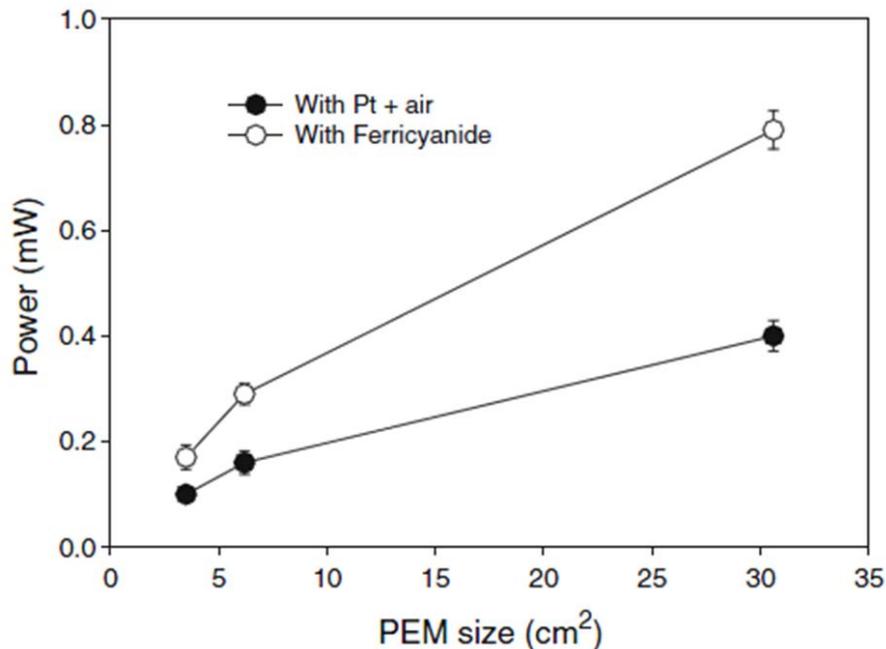
agiscono da mediatori e lo sviluppo di batteri sulla superficie dell'elettrodo che agiscono direttamente come accettori di elettroni.

Anche le condizioni operative, come la concentrazione dell'ossidante e la temperatura, influenzano le performance delle MFC. Un incremento della concentrazione dell'ossidante migliora le caratteristiche elettriche agendo sia sull'equazione di Nerst (Equazione 4.5) che sulla cinetica della reazione. La natura logaritmica dell'equazione di Nerst non ci permette di ottenere grandi benefici dall'aumento della concentrazione, tuttavia l'incremento della cinetica della reazione ha un impatto più marcato sulla riduzione della resistenza e sull'aumento della potenza della cella. La temperatura influenza sia la camera anodica che catodica. Nella parte catodica agisce sulla velocità di reazione e sul trasferimento delle cariche, mentre nella parte anodica opera sull'attività dei batteri.

#### **4.3.2 Riduzione della sovratensione ohmica**

Le cadute ohmiche possono essere minimizzate agendo sulla soluzione catodica (catolita), sulla membrana scambiatrice protonica e sulla distanza tra gli elettrodi. Principalmente i catoliti sono soluzioni saline con un pH nell'intorno della neutralità che sono inserite nel comparto catodico. Un aumento della concentrazione del catolita fa aumentare la forza ionica della soluzione e di conseguenza fa diminuire il valore della resistenza interna. Si è dimostrato che, un aumento della concentrazione di NaCl nella soluzione catodica dal valore di 100 a 400 mM, genera un incremento dell'85% della potenza della MFC [Liu and Logan, 2004]. Nella camera catodica, associato al catolita, è spesso presente una soluzione tampone che permette di mantenere il pH nell'intorno della neutralità. All'aumentare della concentrazione della soluzione tampone da 50 mM a 500 mM la potenza erogata aumenta del 54% [Zhao et al., 2006].

Un contributo importante alle sovratensioni ohmiche è dato dalla membrana scambiatrice protonica. Queste membrane hanno un'intrinseca resistenza al passaggio dei protoni che fa aumentare il valore della resistenza ohmica. La sovratensione può essere attenuata cambiando le dimensioni della membrana, in particolare variando la superficie di quest'ultima. Un aumento della superficie della membrana del 87% in una MFC H-type fa diminuire la resistenza interna ed aumenta la potenza erogata del 420% [Oh and Logan, 2006].



**Figura 4.5:** Andamento della potenza al variare della superficie della membrana per una MFC H-Type con ferricianide ed una MFC con elettrodo esposto all'aria [Oh and Logan, 2006].

L'ultimo parametro che influenza la resistenza ohmica è la distanza tra gli elettrodi. Riducendo la distanza tra l'elettrodo catodico, diminuisce la distanza che i protoni devono percorrere e le perdite dovute a questo trasporto. Una diminuzione dello spazio da 4 a 2 cm riduce la resistenza ohmica ed aumenta del 67% la potenza erogata dalla MFC [Liu et al., 2005]. Tuttavia, se si avvicina troppo l'elettrodo catodico alla membrana, si potrebbe avere una diffusione di ossigeno nella camera catodica che inibisce la respirazione anaerobica a favore dell'aerobica.

#### 4.3.3 Riduzione della sovratensione per concentrazione

Il trasporto di materia nelle MFC è governato principalmente dai meccanismi di convezione e diffusione. In particolare, nella soluzione predomina il meccanismo di convezione, mentre sulla superficie dell'elettrodo il meccanismo principale è quello della diffusione. Questi due fenomeni fanno sì che la sovratensione per trasporto di materia è dipendente dalla concentrazione dell'ossigeno nella camera catodica, dal design dell'elettrodo e dalla forma delle celle. La concentrazione di ossigeno nel comparto catodico fa aumentare le prestazioni elettriche delle MFC. Tuttavia, questo incremento è limitato dal raggiungimento del limite di solubilità in acqua. Lo stesso

risultato si ottiene utilizzando ossidanti diversi dall'ossigeno, ma con il vantaggio di avere solubilità maggiori.

Molti studi mostrano che la forma e il materiale dell'elettrodo influenza le caratteristiche elettriche della cella nella misura in cui fanno diminuire le sovratensioni per concentrazione. In letteratura sono stati provati elettrodi con diverse caratteristiche di spessore, composizione, geometria e area superficiale, ma in questo momento non esistono dei criteri ben precisi di dimensionamento per la diminuzione delle perdite per concentrazione. Infine, la forma della cella può favorire o sfavorire il flusso delle cariche attraverso la membrana variando il valore della sovratensione per concentrazione.

#### **4.4 CONFIGURAZIONE REATTORI MFC**

##### **4.4.1 Reattori H-Type**

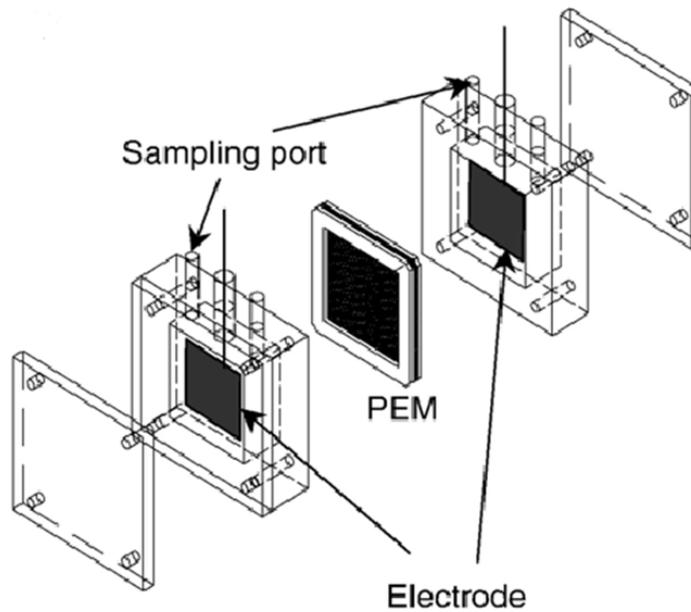
Le configurazioni batch più usate nelle sperimentazioni con le MFC sono la H-Type e la compatta. La H-Type si compone di due "bottiglie" in vetro Pirex separate da una membrana scambiatrice protonica come illustrato in Figura 4.6. Le due bottiglie sono tenute insieme da un giunto metallico che contiene la membrana, gli elettrodi sono inseriti nelle due camere e l'areazione della camera catodica è garantita da un diffusore.



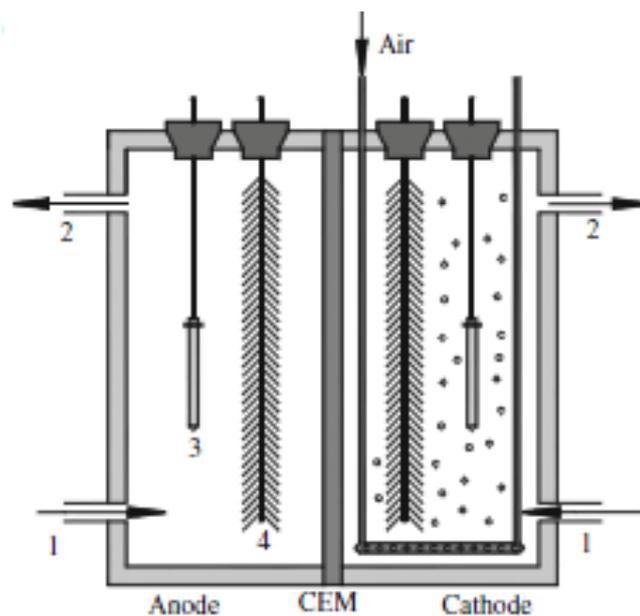
*Figura 4.6: MFC H-Type [Logan et al., 2006]*

#### 4.4.2 Reattori Compatti

Con lo scopo di migliorare le prestazioni della cella sono state introdotte MFC compatte, che diminuiscono lo spazio tra i due elettrodi diminuendone la resistenza interna. Come illustrato in Figura 4.7 le camere sono parallelepipedi con un lato comune che contiene la membrana scambiatrice di protoni. Gli elettrodi sono due fogli in grafite e sono inseriti rispettivamente nella camera catodica e anodica.



*Figura 4.7: MFC compatta [Du et al., 2007]*

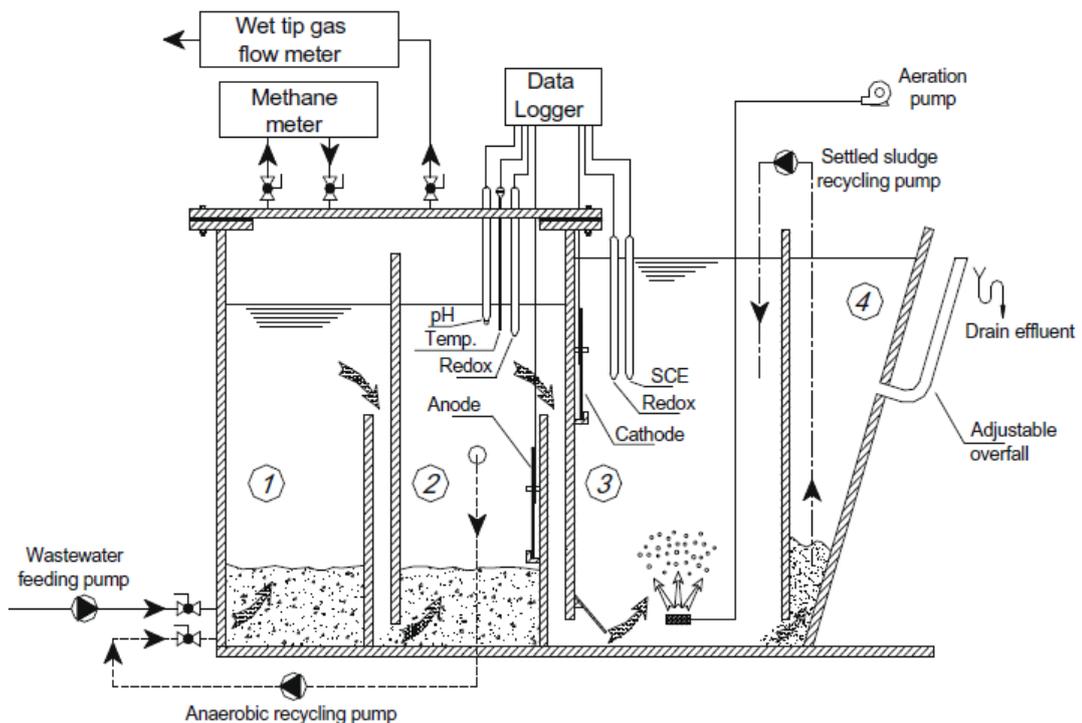


*Figura 4.8: MFC compatta alimentata in continuo [Zhang et al., 2008]*

Queste MFC possono lavorare facilmente anche con un flusso continuo come proposto nel lavoro di Zhang (Zhang et al., 2008). La Figura 4.8 mostra il reattore con le due caratteristiche camere a forma di parallelepipedo, i due elettrodi, il sistema di areazione, le uscite e gli ingressi del fluido da trattare. La cella riesce a raggiungere la potenza di  $27 \text{ W/m}^3$  con una densità di corrente di  $117,2 \text{ mA/m}^3$  quando è chiusa su di una resistenza esterna di  $500 \Omega$ .

#### 4.4.3 Reattori continui senza membrana

Una configurazione che riveste un grande interesse industriale è quella che non prevede l'utilizzo di una membrana per separare il compartimento anodico da quello catodico. Una delle proposte più interessanti è quella mostrata in Figura 4.9, dove un reattore composto da tre camere ed un sedimentatore lavora con un flusso continuo di acqua da trattare [Aldrovanti et al., 2009]. Le prime due camere del reattore lavorano in condizione di anaerobiosi e sono sigillate in modo da non permettere l'ingresso dell'ossigeno dall'esterno, mentre la terza camera e il sedimentatore sono aperte all'atmosfera e sono in condizioni aerobiche.

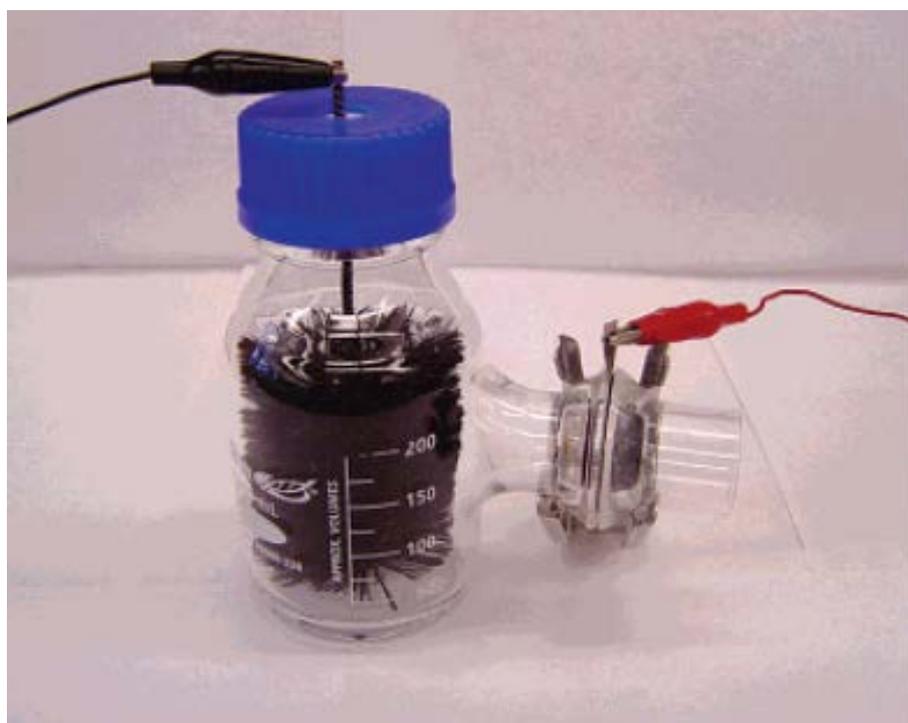


**Figura 4.9: Reattore senza membrana con funzionamento continuo. La sezione 1 è la prima camera anodica, la sezione 2 è la seconda camera anodica, la sezione 3 è la camera catodica e la sezione 4 è il sedimentatore [Aldrovanti et al., 2009].**

Il processo proposto da Aldrovanti è capace di rimuovere il contenuto organico e di nitrificare l'ammoniaca della corrente in ingresso, con la simultanea produzione di energia elettrica. L'elettrodo anodico è posto nella seconda camera dove avviene la rimozione del substrato da parte dei microrganismi, invece l'elettrodo catodico è posto nella terza camera e sottoposto ad areazione continua. Con questa configurazione il valore del COD (domanda chimica di ossigeno) nel compartimento anodico varia tra il 66% e il 91%, con una successiva rimozione nel compartimento catodico. L'ammoniaca in ingresso è in piccola parte rimossa nella sezione anodica durante la sintesi di nuova biomassa, e subisce il processo di nitrificazione nella sezione catodica per una riduzione della concentrazione iniziale del 95%. Il potenziale massimo raggiunto dalla cella è di 421 mV.

#### 4.4.4 Reattori batch con elettrodo catodico esposto all'aria

Queste MFC sono composte di una camera anaerobica che contiene l'elettrodo anodico e da un elettrodo catodico esposto all'aria, come mostrato nella Figura 4.10 [Logan et al., 2007].



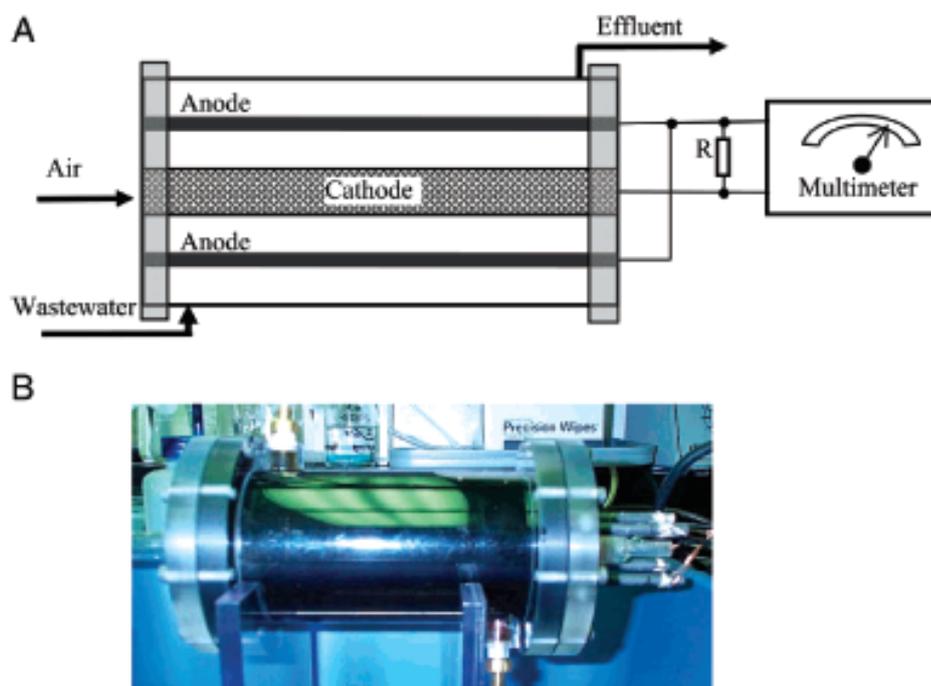
*Figura 4.10: MFC con catodo esposto all'aria [Logan et al., 2007].*

Il reattore è a camera singola in vetro Pirex con l'elettrodo anodico a spazzola composto di fibre di carbonio trattate con ammoniaca in forma gassosa. L'elettrodo

catodico è costituito da un catalizzatore (Platino) disperse su di uno strato di carbonio 30% resistente all'acqua [Cheng et al., 2006]. Nella sperimentazione di Logan la cella è stata alimentata con un terreno di coltura e inoculata con batteri pre-acclimatati in un'altra MFC. Questa MFC è capace di produrre una potenza pari a  $1430 \text{ mW/m}^2$  con una resistenza interna di  $50 \Omega$ .

#### 4.4.5 Reattori continui con elettrodo catodico esposto all'aria

Un altro esempio di trattamento delle acque con la tecnologia MFC in continuo è quello mostrato nella Figura 4.11 [Liu et al., 2004]. La MFC è composta di un parte esterna in plexiglas, una camera anodica con relativo elettro in grafite e un cilindro interno che contiene l'elettrodo catodico. La soluzione da trattare è introdotta nella parte bassa del reattore ed è allontanata nella parte superiore della MFC.

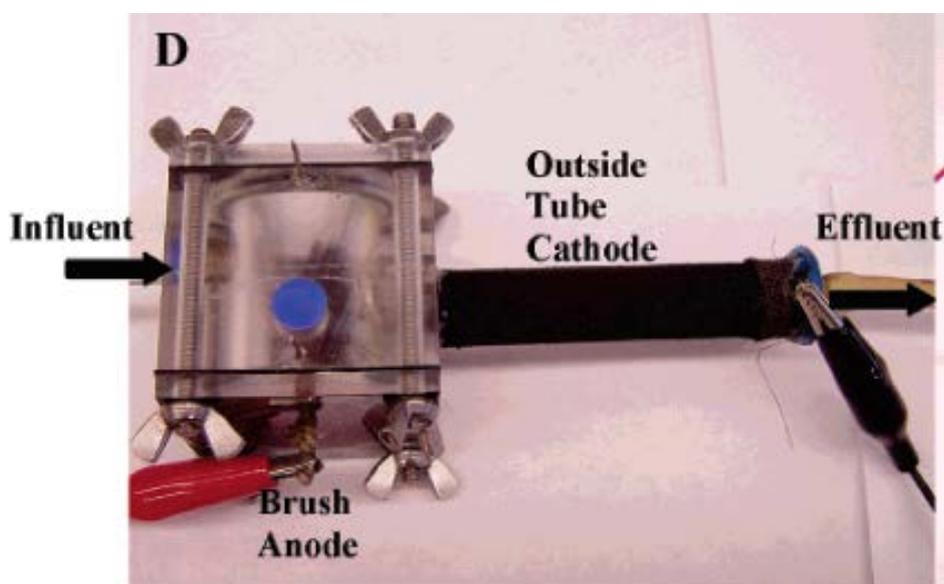


**Figura 4.11: Reattore tubolare con un elettrodo catodico ad aria [Liu et al., 2004].**

L'elettrodo catodico è composto di tre strati che si estendono dall'interno del cilindro verso la circonferenza esterna: il più interno di carbonio, uno intermedio con un catalizzatore al platino e quello esterno composto da una membrana scambiatrice di protoni (PEM). Questi strati sono fissati a una struttura in plexiglas che conferisce all'elettrodo catodico un'adeguata resistenza meccanica. Con questa configurazione si

sono raggiunte rimozioni del COD che variano tra il 50% e il 70% e si è sviluppata una potenza di  $26 \text{ mW/m}^2$  [Liu et al., 2004].

Un altro esempio di MFC che lavora in continuo con il catodo esposto all'aria è mostrato in Figura 4.12 [Zuo et al., 2007]. Il catodo è composto di una membrana idrofila tubolare di 0,6 mm di spessore e 14,4 cm di diametro interno. La parte esterna del tubo è stata rivestita con una pasta formata da Co-tetra-metil-fenil-porpirina (catalizzatore), carbonio e Nafion al 5%. Come elettrodi anodici sono stati utilizzati sia fogli di grafite sia spazzole con setole in carbonio. Questa configurazione riesce ad ottenere una potenza di  $17,7 \text{ W/m}^3$  con un'efficienza Coulombica che varia tra il 70% e il 74%.



*Figura 4.12: Reattore con elettrodo esterno catodico ad aria tubolare [Zuo et al., 2007].*

### ***TECNOLOGIE PER LA RIMOZIONE DELL'AZOTO***

In un'ottica più ampia di tutela dell'ambiente e protezione dei terreni, non ci possiamo limitare a intervenire una volta che il sito è stato contaminato con processi di bonifica ma, con l'utilizzo di opportune tecnologie, si dovrebbe cercare di ridurre le sorgenti d'inquinamento o il carico d'inquinante di una fonte. In quest'ottica si è pensato di utilizzare la tecnologia delle MFC (Microbial Fuel Cell) per ridurre il carico di azoto e carbonio dei sottoprodotti della digestione anaerobica (digestati), prima che questi ultimi siano riversati nel terreno. Una MFC è un sistema bio-elettrochimico che genera energia elettrica tramite le attività cataboliche di alcuni consorzi microbici. Questa tecnologia, applicata ai digestati, ci permette la rimozione degli inquinanti dalle correnti uscenti dal digestore anaerobico e la produzione di energia elettrica, che può essere utilizzata per autosostenere gli apparati elettrici coinvolti nel processo.

In questo capitolo sarà illustrata un'applicazione della tecnologia MFC a un impianto di cogenerazione di un'azienda agricola, alimentato con liquami zootecnici, culture dedicate e scarti agro-alimentari. Gli effluenti finali dell'impianto sono caratterizzati da un alto carico azotato, in accordo ai limiti fissati dalla direttiva dell'UE (91/676/CEE), che ne rende impossibile lo spargimento nell'aria dedicata nell'azienda agricola. L'uso di una MFC a valle del digestore anaerobico potrebbe ridurre drasticamente il carico azotato permettendo al digestato di rientrare nei limiti fissati dal legislatore e ridurre il suo potere inquinante.

#### ***5.1 DIRETTIVA NITRATI***

La direttiva comunitaria 91/676/CEE, nota come direttiva nitrati, introduce il divieto di spargimento dei reflui di origine zootecnica oltre un limite massimo annuo di 170 Kg di azoto per ettaro per le zone vulnerabili. Questa direttiva, che è stata recepita in Italia tramite il decreto legislativo 11 maggio 1999 n°152 e il decreto ministeriale 7 aprile 2006, sancisce che se l'alimentazione all'ingresso del digestore anaerobico contiene effluenti zootecnici tra le biomasse in ingresso, il limite di azoto da poter spargere nel terreno sarà analogo a quello relativo alle zone vulnerabili da nitrati (170 kg/ettaro/anno). I nitrati nel terreno possono essere apportati dall'esterno, ad esempio

tramite concimazione o spargimento, oppure essere il risultato dalla mineralizzazione della sostanza organica-azotata. La loro elevata solubilità ne aumenta la mobilità nel terreno e di conseguenza ne facilita il trasferimento nelle falde acquifere, nei corsi d'acqua e nei laghi. La direttiva è nata per proteggere le acque superficiali e sotterranee dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole. In essa è contenuto il valore limite di 50 mg/L di nitrati in acqua, fissato come soglia di tossicità per animali ed esseri umani, soprattutto se in età di sviluppo. Inoltre, una sovrabbondanza di nitrati (e di fosfati) nelle acque, porta al fenomeno dell'eutrofizzazione che sfocia in un aumento della quantità di alghe e batteri, che a loro volta riducono la concentrazione di ossigeno causando la morte della fauna acquifera. Altri fenomeni sono associati all'eutrofizzazione come la torbidità, il cattivo odore, la formazione di specie tossiche, aumento della biomassa e la diminuzione della biodiversità.

## **5.2 TECNICHE DI RIMOZIONE DELL'AZOTO DA REFLUI**

La riduzione del carico azotato di un refluo o di un liquame zootecnico può essere ottenuta tramite processi chimico-fisici e/o biologici. La scelta del processo di rimozione dipende da numerosi fattori tra cui le caratteristiche del refluo, la percentuale di rimozione di azoto, la disponibilità di energia elettrica, limitazioni nel foot-print dell'impianto di rimozione e da questioni di natura economica. Di seguito saranno illustrati i processi consolidati e le tecniche innovative più promettenti.

### **5.2.1 Separazione meccanica**

Questa tecnica consiste nel separare la fase liquida dalla solida, in modo da ottenere un solido ricco in azoto che può essere trattato con altri processi di rimozione o utilizzato come ammendante. La quantità di azoto nella fase liquida può diminuire anche del 50% a fronte di un arricchimento della fase solida, percentuale che varia secondo la tecnica di rimozione fisica selezionata. Le principali tecnologie di rimozione fisica disponibili sono: il vibro-rotovaglio, il separatore cilindrico rotante, il separatore a compressione elicoidale, il flottatore e la centrifuga ad asse orizzontale.

### **5.2.2 Stripping ammoniacale**

Lo Stripping è una tecnica di allontanamento di un gas dal liquido che può essere preceduta da una fase aggiustamento chimico-fisico del refluo. L'ammoniaca in acqua

si trova in equilibrio con il suo ione ammonio, in percentuali che variano secondo il valore della temperatura e del pH della soluzione nella quale sono disciolti. Alti valori di pH spostano l'equilibrio della reazione verso la formazione dell'ammoniaca favorendone il rilascio viceversa, valori nell'intorno della neutralità e inferiori, fanno aumentare la concentrazione del catione ammonio impedendone il rilascio. Il processo di stripping è un'operazione di trasferimento di materia che si realizza in vessel nei quali è insufflata aria generata da giranti. I parametri fondamentali che governano questo processo sono la temperatura del refluo, il pH della soluzione e le caratteristiche del flusso di aria usato per lo stripping [Yoon et al., 2008]. Soluzioni fortemente basiche e alti valori di temperatura favoriscono il processo di desorbimento dell'ammoniaca. La torre di stripping è spesso accompagnata da uno scrubber, una torre di lavaggio che mette a contatto la corrente contenente ammoniacale con un acido, al fine di ottenere la precipitazione di un sale di ammonio. Questa tecnica applicata ai reflui zootecnici mostra numerosi svantaggi:

- A valle dello stripping deve essere sempre prevista una separazione liquido/solida spinta per evitare l'otturazione degli ugelli.
- L'alto contenuto di sostanze organiche del refluo favorisce la formazione di schiuma che può bloccare l'impianto.
- Lo scrubber richiede una soluzione acida per il funzionamento, alla quale sono associati elevati costi di gestione e problematiche ambientali.
- I sali di ammonio hanno un difficile collocamento in ambito agronomo.
- I reflui hanno un elevato potere tamponante. Per aumentare il pH, e di conseguenza l'efficienza del sistema, è necessario utilizzare una grande quantità di reattivo alcalinizzante.

Quando questa tecnologia è applicata su digestati, la maggior parte delle limitazioni sopra elencate viene meno rendendo questo processo interessante. Infatti, la temperatura più elevata del digestato e la possibilità di avere energia termica a disposizione grazie all'impianto di cogenerazione associato al digestore anaerobico, ci permettono di aumentare l'efficienza dello stripping senza dover utilizzare additivi alcalinizzanti.

### **5.2.3 Filtrazione con membrane**

I processi a membrana più utilizzati in questo campo sono l'ultrafiltrazione, la nanofiltrazione e l'osmosi inversa. I primi due metodi sono basati su un meccanismo di

separazione fisica e differiscono soprattutto per le dimensioni dei pori, che sono contenuti nell'intervallo 0,1-0,01  $\mu\text{m}$  per l'ultrafiltrazione e 0,01-0,001  $\mu\text{m}$  per la nanofiltrazione. L'osmosi inversa, invece, si basa su un meccanismo diffusivo e lavora ad alta pressione in modo da vincere l'ostacolo dettato dalla pressione osmotica del sistema. Questa tecnologia permette di ottenere rimozioni maggiori del 90% di azoto totale nel permeato e un conseguente arricchimento in azoto del rigetto [Bodalo et al., 2005; Schoeman and Steyn, 2003]. Gli svantaggi dell'utilizzo delle membrane sono legati principalmente alla formazione di fouling e all'elevato costo del sistema. Inoltre, la corrente in ingresso deve essere pretratta per accrescere la longevità delle membrane, aumentando così i costi operativi e d'investimento del sistema di rimozione. Infine, i processi a membrana producono una corrente di scarto ricca in azoto e in sali che trova una difficile posizione nel mercato.

#### **5.2.4 Scambio ionico**

Il processo di purificazione per scambio ionico consiste in un trasferimento di sostanze azotate in forma ionica dalla soluzione a una matrice solida, che rilascia ioni meno nocivi nella soluzione. Una volta raggiunta la saturazione in ioni azotati del supporto solido, avviene la rigenerazione del sistema con relativo dispendio di energia e reagenti. La rimozione di nitrati e ammoniacca può superare il 95% del contenuto totale nella corrente entrante [Leakovic et al.]. Le prestazioni di questo sistema sono elevate solo se il carico azotato iniziale di azoto è basso e le portate non elevate, in caso contrario si deve prevedere una diluizione della corrente entrante che comporta sostanziali aumenti nei costi capitali e operativi.

#### **5.2.5 Elettrodialisi**

Il processo di elettrodialisi sfrutta l'applicazione di un potenziale elettrico per trasportare gli ioni della soluzione attraverso una membrana semipermeabile, in modo da separarli dalla corrente in ingresso e purificare il refluo. Le membrane possono essere più di una e disposte in serie per aumentare l'efficienza di rimozione di azoto, che in ogni caso è inferiore agli altri metodi [Hell et al., 1998].

#### **5.2.6 Precipitazione della struvite**

La struvite è un solido esaidrato composto di magnesio, fosforo e ammonio, che precipita nella soluzione diminuendo il carico di azoto totale, con efficienze superiori al

95% [6]. La struvite è di colore bianco, insolubile in soluzioni alcaline e solubile in soluzioni acide. La precipitazione è fatta avvenire in costosi reattori e la struvite è recuperata per poi essere riutilizzata come fertilizzante a rilascio lento, come materia prima per le industrie del fosfato, nella produzione di pannelli resistenti al fuoco o nell'industria del cemento. Una delle limitazioni più importanti legate a questa tecnologia è l'eccesso di ammoniaca nel refluo da trattare, che si traduce in un'importante aggiunta di magnesio fosfato per ottenere la precipitazione della struvite. Per risolvere questa problematica è possibile separare lo ione ammonio dalla struvite precipitata e ricircolare il magnesio e il fosforo all'interno del reattore.

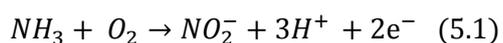
### **5.2.7 Nitrificazione/Denitrificazione Convenzionale**

I sistemi convenzionali di nitrificazione e denitrificazione, ampiamente utilizzati nel trattamento delle acque, ci permettono di avere ottimi risultati di rimozione del substrato azotato anche nel caso di reflui zootecnici o di digestati. Lo step di nitrificazione precede quello di denitrificazione e nella maggior parte delle applicazioni industriali le reazioni hanno luogo in grandi vasche cementizie. I costi di gestione di questo sistema sono molto elevati, sia a causa dell'energia elettrica richiesta per l'ossigenazione delle vasche e gli altri apparati elettrici, che per la necessità di aggiungere composti del carbonio nella fase di denitrificazione.

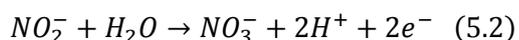
#### **Nitrificazione**

La Nitrificazione è un processo biologico che ci permette di trasformare l'ammoniaca e gli ioni ammonio in nitriti e nitrati. Le reazioni sono mediate da batteri chemiotrofi, che sfruttano l'azoto inorganico per i processi di catabolismo e l'anidride carbonica per soddisfare la richiesta di carbonio. Il primo step di reazione genera i nitriti tramite gli Ammonia Oxidizing Bacteria (AOB), mentre la formazione dei nitrati avviene grazie ai Nitrite Oxidizing Bacteria (NOB).

1. Formazione dei nitriti tramite AOB



2. Formazione dei nitrati tramite NOB



I principali batteri responsabili del processo di ossidazione sono i *Nitrosomonas*, mentre i *Nitrosococcus* e i *Nitrosospira* sono stati trovati meno di rado. Invece, il processo di nitrificazione, è realizzato primariamente dai *Nitrobacter* e in maniera

minore dai *Nitrosococcus* e i *Nitrospira* [EPA, 2002]. I fattori che influenzano la cinetica della reazione sono il contenuto di ossigeno nel refluo, la temperatura, il pH e la concentrazione di metalli pesanti.

- Ossigeno Disciolto: il suo valore è molto importante per ottenere un esito positivo del processo di nitrificazione. In presenza di una elevata quantità di ossigeno disciolto oltre il 90% dell'ammoniaca iniziale viene trasformata in nitrato, con scarsa presenza di nitriti. Invece, utilizzando piccole quantità di ossigeno disciolto, non si ottiene la completa nitrificazione. Anche in questo caso si osserva l'assenza di nitriti, indice del fatto che la formazione dei nitriti è lo step limitato in presenza di piccole quantità di ossigeno disciolto. [Park and Noguera, 2004]
- Temperatura: l'efficienza di rimozione dell'ammoniaca aumenta gradualmente all'aumentare della temperatura fino a trovare il suo massimo nell'intorno dei 35°C, per poi scendere drasticamente quando la temperatura supera questo valore. [Jones and Hood, 1980]
- pH: come si nota dalle reazioni 5.1 e 5.2, il processo è accompagnato dalla produzione di H<sup>+</sup> che abbassano il pH del sistema. Numerosi studi mostrano che il massimo dell'attività batterica si ottiene per valori di pH che vanno da 7 a 8.5, mentre il processo viene fortemente inibito per valori di pH fuori da questo range. [Jones and Hood, 1980]
- Metalli Pesanti: inibiscono il processo di nitrificazione anche a basse concentrazioni. L'effetto inibitorio aumenta con la tossicità del metallo pesante e una presenza simultanea di più metalli non dà luogo a effetti sinergici [You et al., 2009].

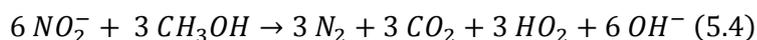
### **Denitrificazione**

La Denitrificazione è un processo biologico che trasforma i nitrati in nitriti e, successivamente, i nitriti in azoto gassoso utilizzando materia organica. Questi batteri possono utilizzare sia ossigeno che nitrati/nitriti come fonte per il metabolismo e per la successiva ossidazione utilizzando una sostanza organica. Inoltre, questi batteri hanno un'affinità maggiore per l'ossigeno, che risulta favorito in una eventuale competizione con i nitriti e i nitrati. Di seguito sono riportate le principali reazioni coinvolte in questo processo [EPA, 2007]:

1. Formazione di nitriti gassoso da nitrati



## 2. Formazione di azoto gassoso da nitriti



Alcuni tra i principali batteri anaerobici facoltativi promotori di queste trasformazioni sono i *Paracoccus Denitrificans*, *Pseudomonads*, *Achromobacter* and *Micrococcus*. I fattori che governano questo processo sono la quantità di sostanza organica, sono il contenuto di ossigeno nel refluo, la temperatura, il pH e la concentrazione di metalli pesanti.

- Sostanza Organica: il processo è limitato dalla presenza di sostanza organica. Infatti, all'aumentare della sua concentrazione, si ottengono maggiori percentuali di rimozione di nitriti e nitrati. [Pfenning and McMahon, 1996]
- Ossigeno Disciolto: i batteri denitrificati preferiscono l'ossigeno ai composti azotati per i loro processi metabolici. Una vicinanza alle condizioni di anaerobiosi favorisce fortemente la conversione di nitriti e nitrati verso azoto gassoso [EPA, 2007]
- Temperatura: il valore ottimale per il processo è tra i 4°C e i 30°C. La denitrificazione diventa più efficace quando la temperatura sale sopra i 16 °C [Amatya et al., 2009; Pfenning and McMahon, 1996]
- pH: il processo dipende fortemente dal valore del pH, che nella pratica è compreso tra 7 e 9. Maggiore è il valore di pH, maggiore è la rimozione di nitriti e nitrati [Glass and Silverstein, 1998]
- Metalli Pesanti: questi metalli, anche in piccole concentrazioni, inibiscono il processo di denitrificazione e sono sostanze altamente tossiche per i batteri.

### 5.2.8 SHARON (Single reactor system for High Ammonia Removal Over Nitrite)

Il sistema SHARON è stato sviluppato dall'Università di Delft in Olanda ed è un processo capace di convertire l'ammoniaca in ingresso in nitriti. Il sistema lavora senza ritenzione della biomassa in un reattore singolo che opera ad una temperatura compresa tra i 30 e i 40 °C con un pH tra 7 e 8 [Hellinga et al., 1998].

Il sistema SHARON cerca di massimizzare la produzione dei nitriti durante la fase di nitrificazione agendo sulle condizioni operative. L'elevata temperatura del processo favorisce la crescita degli Ammonia Oxidizing Bacteria (AOB) a scapito dei Nitrite Oxidizing Bacteria (NOB), il contrario di ciò che avviene durante un processo tradizionale dove la crescita dei NOB è favorita. La figura 5.2 ci mostra che a una

temperatura che supera i 30 °C e per tempi di residenza biologica della biomassa bassi, otteniamo una crescita migliore per i batteri AOB.

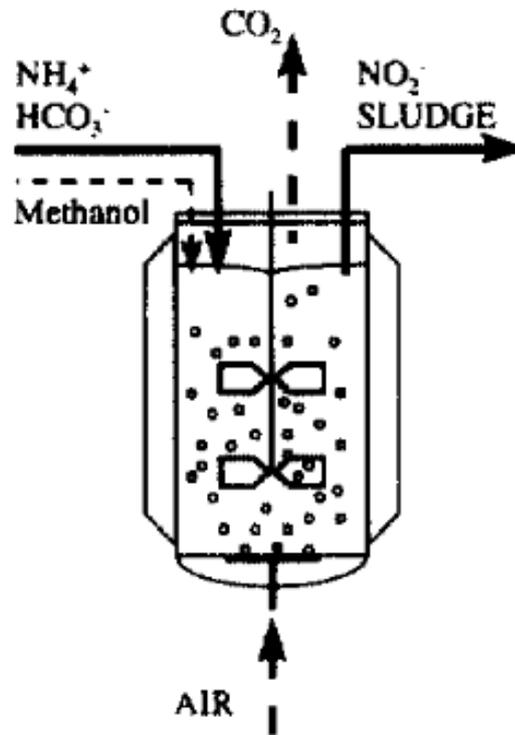


Figura 5.1: Reattore SHARON con agitazione [Hellinga et al., 1998].

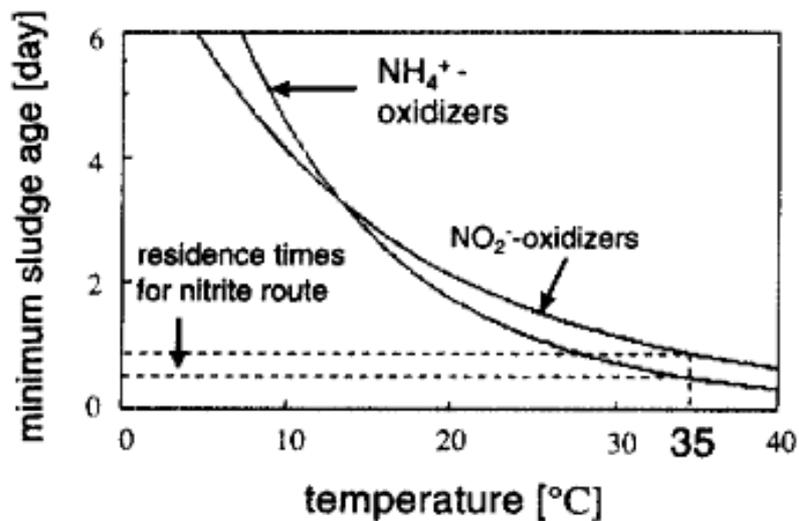
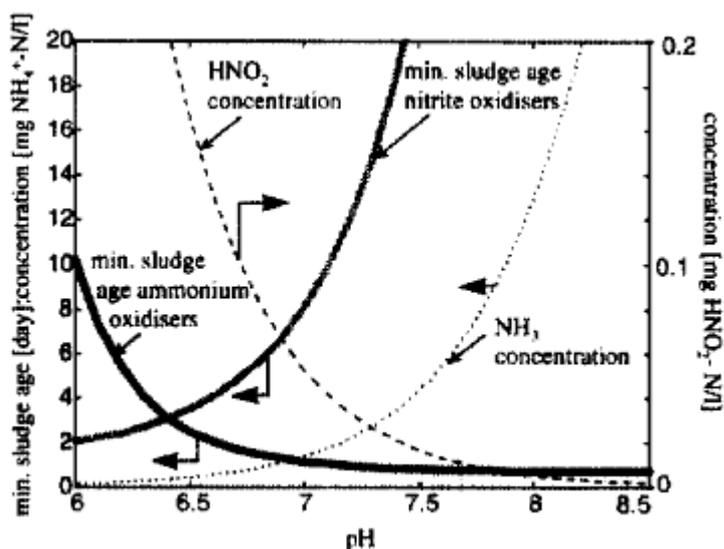


Figura 5.2: Minimo tempo di residenza per gli NOB e gli AOB in funzione della temperatura [Hellinga et al., 1998].

Un altro parametro fondamentale per la crescita degli AOB è il pH del processo. Quando la concentrazione in ingresso di ammoniaca è molto elevata, il Ph può variare anche di un'unità tra il processo di nitrificazione e denitrificazione.



**Figura 5.3: Minimo tempo di residenza per gli NOB e gli AOB in funzione del pH [Hellinga et al., 1998].**

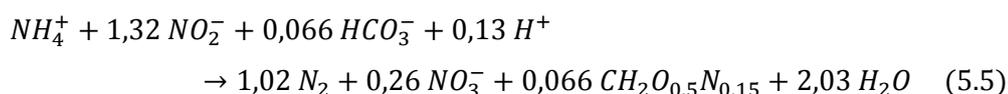
La figura 5.3 ci mostra che per un pH superiore a 7 e per tempi di residenza bassi, la crescita dei batteri AOB è favorita.

Il reattore è mantenuto in continua agitazione, riscaldato nell'intorno dei 35 °C e sottoposto ad una areazione continua dal fondo. Il processo si svolge in cicli di 2 ore composti da 80 minuti di fase aerobica e 40 minuti di fase anaerobica con un tempo di residenza di 1,5 giorni. Per il processo di denitrificazione è necessario introdurre una fonte esterna di carbonio e per il controllo del pH si agisce sullo stripping della  $\text{CO}_2$  prodotta. Il flusso di ossigeno è ottimizzato per la crescita degli AOB che hanno un'affinità maggiore per quest'ultimo rispetto ai NOB [Picioreanu et al., 1997].

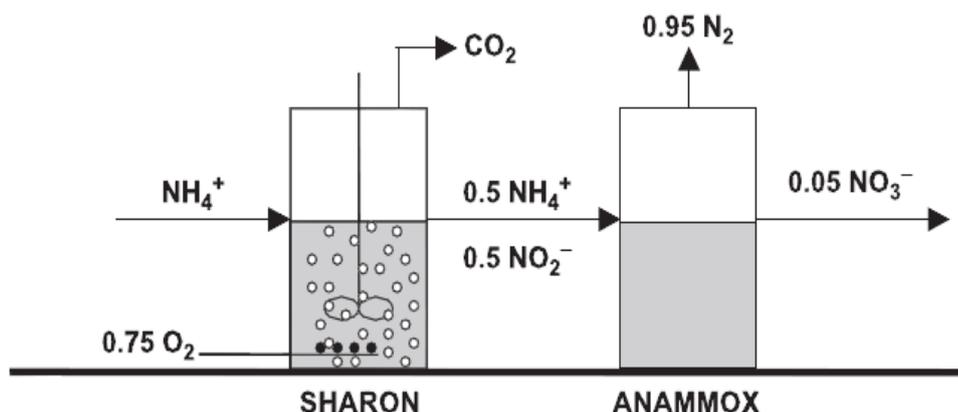
Il reattore a uno stadio con agitazione proposto da Hellinga ha raggiunto una rimozione dell'ammoniaca in ingresso nell'intervallo 80-85% durante i suoi due anni di esercizio. Un'accurata analisi dei costi fissi e operativi del sistema mostra che il non è vantaggioso se si devono trattare reflui con concentrazioni iniziali di ammoniaca basse [Hellinga et al., 1998] . Paragonata alla nitrificazione-denitrificazione tradizionale tramite nitrati, il processo SHARON lavora con il 25% in meno di areazione e il 40% in meno di consumo di carbonio [Khin and Annachatre, 2004].

### 5.2.9 ANAMMOX

L'ossidazione anaerobica dello ione ammonio (ANAMMOX) è stata scoperta da Mulder durante alcuni esperimenti di denitrificazione con un letto fluidizzato di un effluente di un reattore per la produzione di metano. In quell'occasione si osservò una scomparsa consistente dello ione ammonio dal reattore, una diminuzione della concentrazione dei nitrati e un aumento della produzione di azoto gassoso [Mulder et al., 1995]. Le equazioni che governano questo processo sono riportate di seguito [Strous et al., 1998]:



Il processo utilizza i nitriti come accettori di elettroni e il diossido di carbonio come fonte di carbonio. Nel ciclo di rimozione dello ione ammonio si formano l'idrazina e idrossilammina come sostanze intermedie di reazione. L'intervallo di temperatura del processo è compreso tra i 20 e i 43 °C, con un ottimo nell'intorno dei 40 °C. il pH del processo deve essere compreso tra 6,7 e 8,3, con le massime prestazioni a pH 8. In condizioni ottimali la velocità di ossidazione dello ione ammonio è di 55 nmol/min e il processo è inibito da concentrazioni di nitriti e nitrati superiori a 20 mM. Infine, quando i nitriti sono presenti in grande concentrazione per un tempo superiore alle 12 ore, ogni attività legata agli anammox scompare [Jetten et al., 1999].

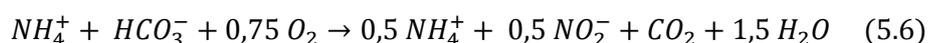


**Figura 5.4: Schema processo combinato SHARON-ANAMMOX [Khin and Annachatre, 2004].**

### 5.2.10 Processo combinato SHARON-ANAMMOX

L'unione del processo SHARON con quello ANAMMOX è stata proposta da Jetten nel 1997 a valle di test in laboratorio su di un effluente di un digestore. Il processo produce nitriti nel reattore SHARON sfruttando il 50% dell'ammonio nella carica iniziale e completa la rimozione in una successiva fase ANAMMOX (Figura 5.4).

Di seguito l'equazione riguardante il reattore SHARON [van Dogen et al., 2001].

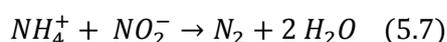


Van Dogen nel 2001 ha dimostrato la fattibilità del processo realizzando un sistema capace di convertire in maniera stabile il 50% l'ammonio in nitriti in un periodo di 240 giorni, come riportato nella tabella 5.1.

**Tabella 5.1: Parametri operativi reattore SHARON [van Dongen et al., 2001].**

Reattore SHARON		
Parametro	Unità	Valore
NH <sub>4</sub> -N in ingresso	kg/m <sup>3</sup>	1,17 ± 0,25
NO <sub>x</sub> in ingresso	kg/m <sup>3</sup>	0
NH <sub>4</sub> -N in uscita	kg/m <sup>3</sup>	0,60 ± 0,20
NO <sub>2</sub> -N in uscita	kg/m <sup>3</sup>	0,55 ± 0,20
NO <sub>3</sub> -N in uscita	kg/m <sup>3</sup>	0
pH	kg/m <sup>3</sup>	6,8 ± 1,2
Conversione NH <sub>4</sub> -N	%	49

Il rapporto ammonio/nitriti è fortemente influenzato dal valore del pH nel reattore, che è stato fatto variare in fase di controllo tra il valore di 6,5 e 7,5. In particolare, aumentando il valore del pH il contenuto di ammonio nell'effluente del reattore diminuisce rapidamente. A valle del reattore SHARON c'è un reattore che permette lo svilupparsi del processo ANAMMOX, che segue la seguente equazione globale semplificata:



I batteri ANAMMOX sono autotrofi e possono convertire i nitriti senza utilizzare il carbonio presente nell'acqua trattata e senza una aggiunta esterna di metanolo. Nella sperimentazione di van Dongen del 2001 è stato utilizzato un reattore SBR per far avvenire il processo ANAMMOX. Il reattore SBR (Sequential Batch Reactor) lavora con cicli composti di cinque attività principali:

1. Il riempimento
2. Lo sviluppo del processo biologico
3. La sedimentazione
4. Lo svuotamento
5. Fase d'inattività

Il reattore SBR per il processo ANAMMOX è stato in esercizio per 110 giorni e i relativi dati di processo sono riportati nella tabella seguente:

**Tabella 5.2: Parametri operativi reattore SBR ANAMMOX [van Dongen et al., 2001].**

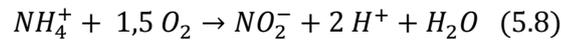
<b>Reattore SBR ANAMMOX</b>		
<b>Parametro</b>	<b>Unità</b>	<b>Valore</b>
NH <sub>4</sub> -N in ingresso	kg/m <sup>3</sup>	0,55 ± 0,10
NO <sub>2</sub> -N in ingresso	kg/m <sup>3</sup>	0,60 ± 0,10
Conversione NH <sub>4</sub> -N	kg/m <sup>3</sup>	0,35 ± 0,08
Conversione NO <sub>2</sub> -N	kg/m <sup>3</sup>	0,36 ± 0,01
NO <sub>2</sub> -N in uscita	kg/m <sup>3</sup>	0

Comparato con la nitrificazione-denitrificazione il processo non richiede l'aggiunta di una fonte di carbonio esterno e utilizza il 50% in meno di areazione per completare il processo. Il processo SHARON-ANAMMOX lavora nell'intervallo di temperatura di 30-37 °C con un pH che varia tra 7,0 e 8,5. Questi intervalli operativi rendono il processo adatto a trattare gli effluenti dei digestori [van Dongen et al., 2001].

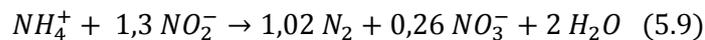
### **5.2.11 CANON (Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite)**

Il processo CANON è stato proposto per la prima volta da Dijkman e Strous nel 1997 e consiste in una conversione autotrofica dell'ammonio in azoto gassoso in condizioni di bassa concentrazione di ossigeno e limitata quantità di carbonio. Alla presenza di un basso contenuto di ossigeno (<0,5% della saturazione) coesistono sia batteri

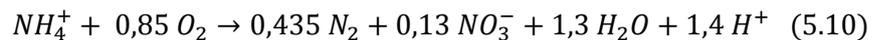
anaerobici sia anerobici, che sono i responsabili del processo CANON. In queste condizioni l'ossidazione a nitriti è condotta da batteri ammonio ossidanti come i *Nitrosomonas* and *Nitrosospira*, mentre la produzione di azoto gassoso è affidata a batteri anammox come i *planctomycete* [Third et al., 2001]. La nitrificazione segue la seguente reazione:



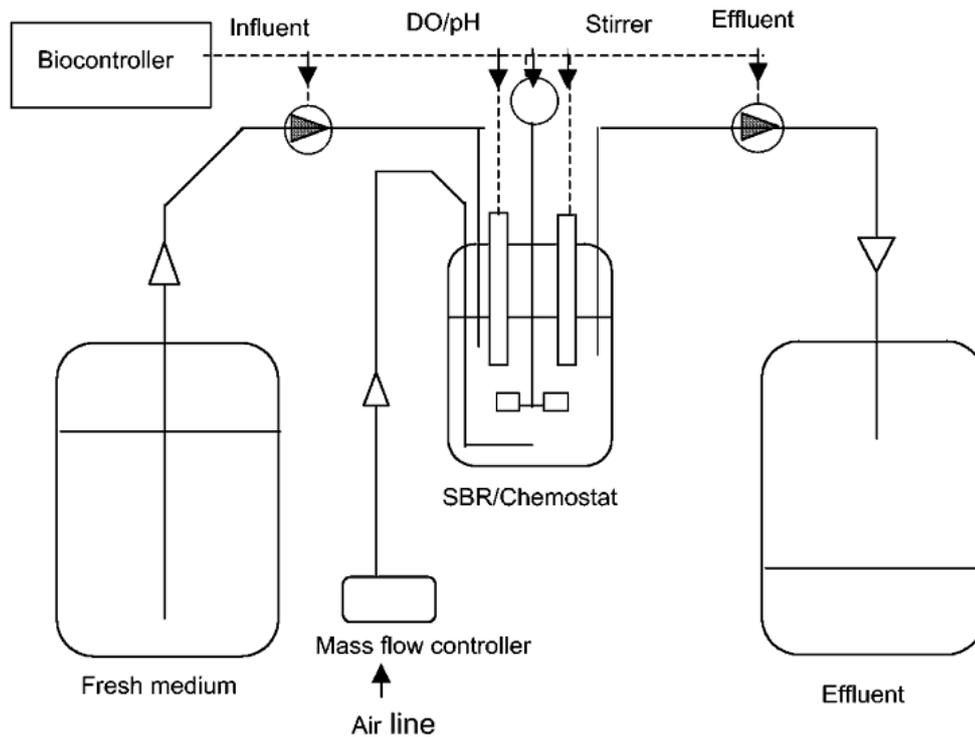
I nitriti prodotti in questa reazione sono poi utilizzati dai batteri anammox per produrre azoto gassoso:



Una parte dei nitriti è utilizzata come donatore di elettroni per la formazione di biomassa da biossido di carbonio. L'unione della 5.8 e della 5.9 ci danno l'equazione generale del processo:



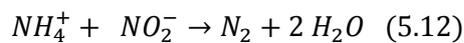
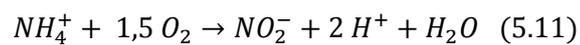
Come mostrato da Third nel 2001, le due fasi del processo sono fatte avvenire in un unico reattore SBR (Figura 5.5). Quando il reattore lavora con un eccesso di ammonio nella corrente in ingresso, la rimozione di azoto è del 36%. Questo valore basso è giustificato dal fatto che con un'elevata concentrazione di ammonio i batteri NOB sono in competizione con i *Nitrosomonas* per l'ossigeno e con i batteri anammox per i nitriti. Quando la concentrazione in ingresso del reattore assume il valore pari a quello della saturazione, la resa in rimozione di azoto è del 92%. In queste condizioni prevalgono gli AOB e gli anammox poiché soggetti a una singola limitazione (concentrazione ossigeno per gli AOB e concentrazione nitrati per gli anammox), mentre i NOB sono completamente surclassati essendo legati a due fattori limitanti (concentrazione ossigeno e nitriti contemporaneamente) . infine, lavorando con basse concentrazioni di ammonio, si ottiene una resa del 57% poiché le reazioni sono limitate dalla quantità di donatori (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e accettori di elettroni (O<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). La velocità di rimozione dell'azoto nel processo CANON è di 0,12 kg N/m<sup>3</sup> giorno, superiore a quella ottenuta con il processo SHARON-ANAMMOX. Nonostante le limitazioni dovute alla concentrazione in ingresso dell'ammonio, il processo CANON potrebbe essere un'ottima soluzione con reflui che contengono un basso contenuto di carbonio.



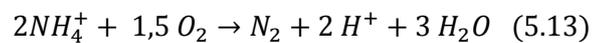
**Figura 5.4: Schema processo CANON [Third et al., 2001].**

### 5.2.12 OLAND (Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification)

La rimozione dell'ammonio nel processo OLAND avviene in due fasi: nella prima si producono nitriti e nella seconda si completano le reazioni di formazione di azoto gassoso. Di seguito le reazioni caratteristiche del sistema [Muller et al., 1995]:

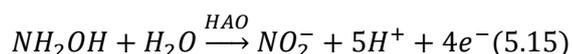
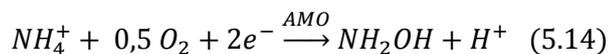


La somma delle due reazioni ci permette di ottenere la reazione globale del sistema:



Kuai e Verstraete hanno dimostrato che, in un reattore in esercizio per 24 h, il consumo di alcalinità è in linea con la stechiometria della reazione solo nelle prime fasi. In particolare, nelle prime 8 ore esercizio del reattore OLAND si consumano 3,6 mg di  $CaCO_3$  per ogni mg di ammonio rimosso dalla soluzione, mentre nelle ore successive si riscontra un picco di 4,1 mg, superiore alla quantità stechiometrica [Kuai and Verstraete, 1998].

Kuai e Verstraete ipotizzano che la rimozione dell'ammonio è catalizzata da uno o più enzimi che possono essere prodotti durante la fase di ossidazione. L'ossidazione avviene in due step che hanno idrossilammina come intermedio di reazione, come illustrato nelle reazioni seguenti:



Il primo step è catalizzato da *ammonia monooxy-genase* (AMO), mentre il secondo step è catalizzato da *hydroxylamine oxidoreductase* (HAO). Un'aggiunta di idrossilammina nella soluzione in ingresso aumenta in maniera significativa la rimozione dell'ammonio [Kuai and Verstraete, 1998]. L'inoculo iniziale del processo può essere facilmente ottenuto dai fanghi attivi e usato direttamente nel reattore senza nessun periodo di adattamento. I vantaggi di questo processo sono che non ha bisogno di un'aggiunta di nitriti e che è capace di trattare soluzioni con un alto contenuto di ammonio.

### **5.3 STATO DELL'ARTE DELLE MFC PER LA RIMOZIONE DELL'AZOTO DAI REFLUI**

Una soluzione alternativa per il trattamento di reflui ad alto contenuto di azoto è quella della tecnologia MFC. Il refluo è trattato nella camera anodica (anaerobica) per ridurre il carico in azoto e carbonio, con conseguente sviluppo di energia elettrica che può essere riutilizzata per autosostenere energeticamente il processo. Nel caso di processi MFC batch la soluzione anodica esausta può essere inviata a lavorazioni successive o allo smaltimento, mentre nei processi continui l'effluente anodico è inviato nella camera catodica prima di subire successive fasi di trattamento.

La configurazione più semplice per un reattore MFC è quella H-Type (Figura 5.5) dove le due celle sono separate da una membrana che permette il passaggio degli ioni  $H^+$ . Min nel 2005 ha realizzato una MFC H-Type in grado di trattare una soluzione ricca in ammonio (198 mg/L) ottenuta da un digestato. La MFC si compone di due bottiglie da 310mL separate da una membrana scambiatrice di  $H^+$  (Nafion 117), da una resistenza esterna di 1000  $\Omega$  che unisce elettricamente le celle e da due elettrodi in grafite a fogli. La MFC è stata alimentata nel compartimento anodico con 250 mL di un digestato diluito con acqua con un rapporto 1:10 e nel compartimento anodico con 250 mL di una soluzione tampone a pH 7. La cella è stata mantenuta in esercizio per svariate

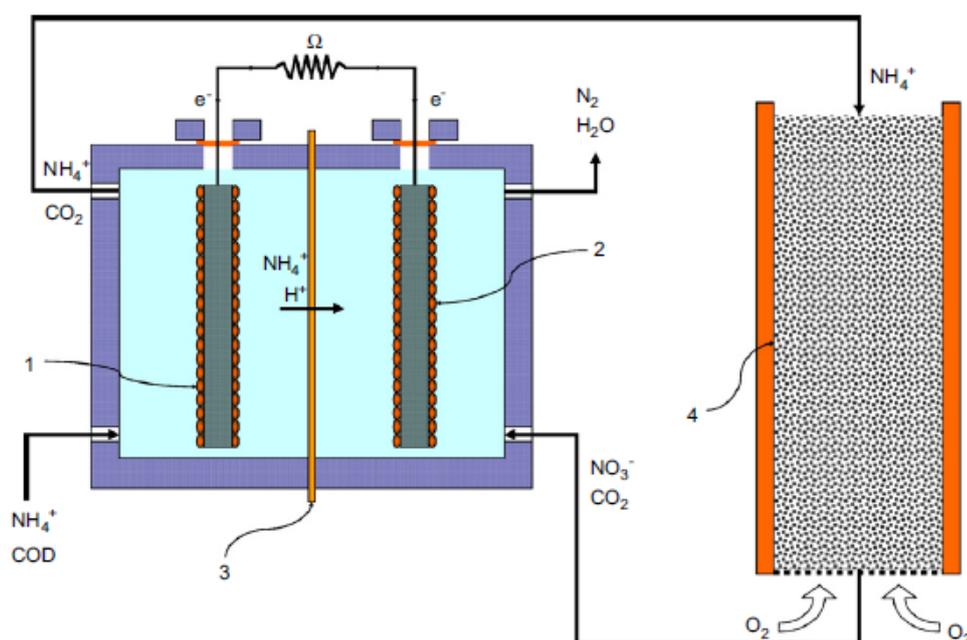
settimane a una temperatura controllata di 30 °C, sostituendola soluzione anodica quando necessario. La rimozione di azoto è pari al 83% in termini di  $\text{NH}_4\text{-N}$ , quella del substrato carbonioso è pari al 86% e la produzione di energia elettrica assume il valore di  $45 \text{ mW/m}^2$  quando le due celle sono chiuse su di una resistenza di  $1000 \Omega$  [Min et al., 2005 A].



**Figura 5.5: MFC H-Type [Min et al., 2005 B]**

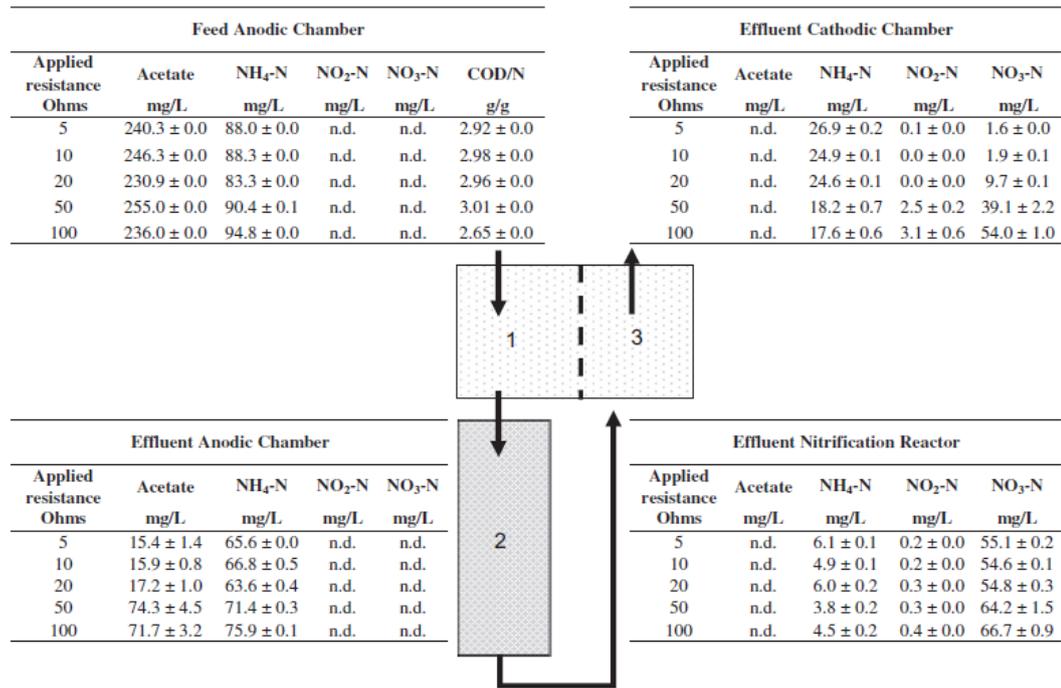
Durante l'esercizio della MFC, Min ha riscontrato un aumento della concentrazione di nitriti da 0,4 a 2,9 mg/L di  $\text{NO}_2\text{-N}$  e di nitrati da 3,8 a 7,5 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$ , probabilmente generati dalla diffusione dell'ossigeno dal compartimento catodico al compartimento anodico. Oltre all'ossidazione dell'ammonio, l'ossigeno nella camera anodica penalizza il valore dell'efficienza Coulombica consumando il COD della soluzione altrimenti destinato ai batteri. Il basso valore dell'efficienza Coulombica (8%) e la presenza di nitrati/nitriti, suggeriscono che l'azoto sia stato rimosso attraverso numerosi meccanismi tra cui gli anammox [Min et al., 2005 A].

Viridis et al. nel 2008 hanno proposto un reattore continuo basato sulla tecnologia MFC (Figura 5.6) capace di ridurre il carico di carbonio e la concentrazione di azoto di un'acqua reflua. Il reattore è composto da una camera anodica, una camera catodica, una membrana scambiatrice di protoni situata tra le due celle e un piccolo reattore nitrificante. I due elettrodi sono composti da due fogli di polimetilmetacrilato chiusi su resistenze di 5, 10, 20, 50 e 100  $\Omega$ . La cella anodica è stata riempita con una soluzione contenente acetato e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ed è stata inoculata con una biomassa proveniente da una MFC in esercizio da un anno.



**Figura 5.6: Reattore MFC continuo per la rimozione di azoto e carbonio. 1 camera anodica, 2 camera catodica, 3 membrana, 4 zona di nitrificazione [Viridis et al., 2008]**

Un flusso continuo entra nella camera anodica, dove avvengono le reazioni di degradazione biologica e la simultanea produzione di elettroni. Gli elettroni si muovono nel circuito esterno, gli  $\text{H}^+$  prodotti attraversano la membrana per raggiungere la camera catodica e l'effluente della camera anodica si dirige verso la zona di nitrificazione. Nella zona di nitrificazione la soluzione è sottoposta ad una intensa ossigenazione controcorrente che consente la trasformazione dell'ammonio residuo in nitrati e la completa rimozione dell'acetato. La soluzione è infine inviata alla camera catodica, dove i nitrati sono convertiti in azoto gassoso.

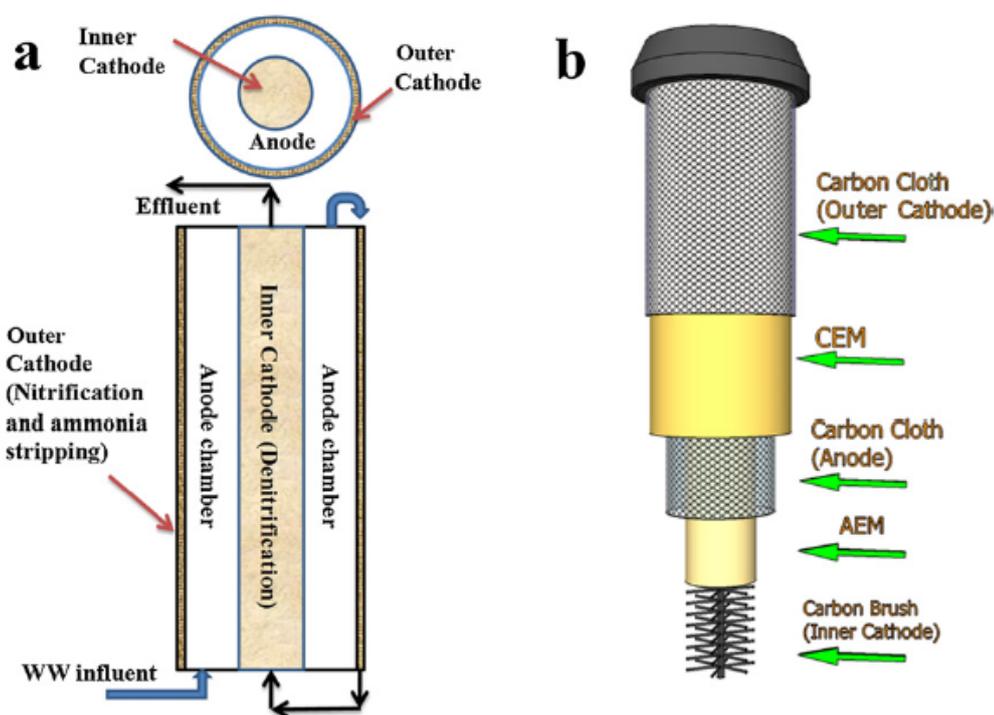


**Figura 5.7: Concentrazione dei componenti principali nelle diverse zone del reattore MFC continuo [Viridis et al., 2008]**

Nell'effluente della camera anodica la concentrazione dell'ammonio aumenta, questo perché la membrana utilizzata in questa sperimentazione permette il passaggio dell'ammonio nella camera catodica. In questo processo, come in altri continui che utilizzano la tecnologia MFC, si preferisce rimuovere l'azoto nella camera catodica e produrre energia con la degradazione del carbonio nella camera anodica. La massima potenza raggiunta dal reattore di Viridis è di 34,6 W/m<sup>3</sup> quando la resistenza esterna è pari a 20 Ω.

Un altro esempio di reattore continuo è quello proposto da Zhang ed He nel 2012. Il reattore è tubolare e prevede uno primo catodo esterno in fogli di carbonio, una membrana scambiatrice protonica (CEM), un anodo in fogli di carbonio, una membrana scambiatrice di anioni (AEM) e un catodo interno di carbonio a spazzola (Figura 5.8). Il reattore è stato alimentato con un terreno al quale sono stati aggiunti 2 g/L di acetato di sodio e 50 mg/L di cloruro di ammonio. La cella è stata inoculata con un miscela composta da un fango attivo e da un digestato. Dopo un periodo batch di start-up, il reattore è stato messo in esercizio in continuo inviando la soluzione prima nella camera anodica, poi nella camera catodica esterna e infine nella catodica interna. Nella camera anodica la riduzione di azoto è dovuta al suo trasferimento nella camera

catodica esterna. La camera catodica esterna è soggetta ad areazione e favorisce la trasformazione dell'ammonio in nitrati. L'effluente della camera catodica esterna è inviato in quella interna, dove avvengono le reazioni finali che porta alla formazione di azoto gassoso. Dopo 10 ore di esercizio, tutto l'ammonio in ingresso è trasformato per il 94% in azoto gassoso, 4% in nitrati e 2% in nitriti. Il COD iniziale è stato ridotto del 98,9% e la potenza della cella raggiunge il valore di  $2,9 \text{ W/m}^3$ .



**Figura 5.8: Reattore tubolare MFC [Zhang ed He, 2012]**

Le sperimentazioni proposte ci mostrano la fattibilità del processo di rimozione dell'azoto utilizzando la tecnologia MFC e aprono la strada a molteplici utilizzi futuri nell'ambito della rimozione dell'azoto. I processi si dividono in due tipi: quelli batch che rimuovono il carbonio e l'azoto direttamente nella camera anodica e quelli continui che rimuovono l'azoto nella camera catodica. Tuttavia, la produzione di energia elettrica resta legata alla degradazione del substrato carbonioso e non sembra esserci un contributo legato alla rimozione dell'azoto [Kim et al., 2008].

### ***RIMOZIONE DELL'AZOTO UTILIZZANDO LA TECNOLOGIA MFC***

I limiti sempre più stringenti sulla quantità massima di azoto nei reflui o nei sottoprodotti liquidi destinati allo spargimento sui terreni, dettati dalla normativa europea, lanciano una nuova sfida tecnologica ambientale e accendono l'interesse su nuovi processi a basso impatto ambientale e basso consumo energetico. Tra questi spiccano quelli che utilizzano le MFC, sistemi capaci di rimuovere il substrato azotato ed organico e di produrre energia elettrica simultaneamente. Il design semplice dei reattori, la capacità di riutilizzare l'energia elettrica prodotta per autosostenere energeticamente gli apparati elettrici e le alte efficienze di rimozione, aprono le porte a questa tecnologia e ne esaltano la versatilità applicativa nel campo del trattamento delle acque.

Nei capitoli precedenti sono stati illustrati le caratteristiche tecniche delle MFC e numerosi studi che dimostrano l'efficacia di questi sistemi per la rimozione dell'azoto. Di seguito sarà illustrata un'applicazione di questa tecnologia a un digestato (sottoprodotto della digestione anaerobica) avente un alto contenuto di sostanza organica e azotata.

#### ***6.1 SPERIMENTAZIONE INIZIALE***

Lo scopo ultimo di questo lavoro è quello di ottenere una MFC capace di ridurre il carico di azoto e carbonio di un digestato proveniente da un digestore anaerobico alimentato con effluenti zootecnici, culture dedicate e scarti agroalimentari. Tuttavia, si è pensato di studiare la configurazione ottimale della cella realizzando MFC alimentate con un terreno di coltura e inoculate con *geobacter*. L'obiettivo di questa sperimentazione iniziale è quello di massimizzare sia la rimozione degli inquinanti, sia la produzione di energia elettrica della cella, per poi passare all'utilizzo del digestato come alimentazione. Basandoci sui dati estrapolati dalla letteratura si è deciso di utilizzare delle MFC H-type, che sono dei semplici reattori costituiti da due bottiglie di vetro collegate tra loro tramite una membrana e un tubo di silicone (Figura 6.1).



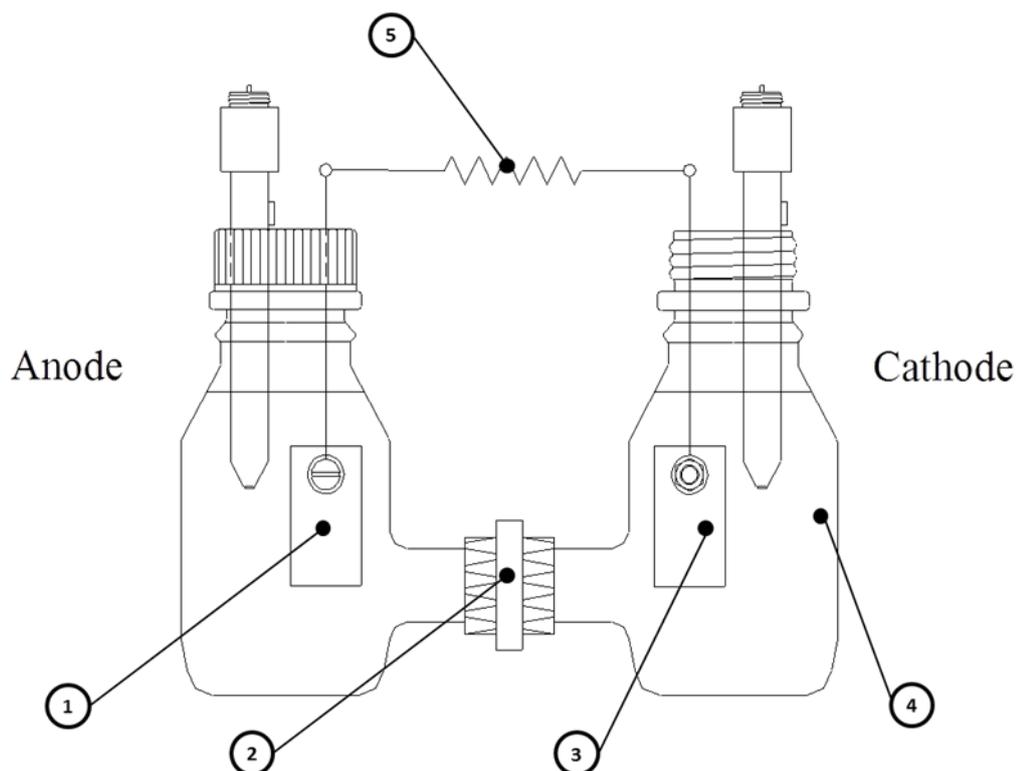
**Figura 6.1: MFC H-Type con membrana di 0,5 cm<sup>2</sup> ed elettrodi con grafite siliconata.**

La membrana (Nafion R 117, Sigma UK) ha una dimensione di 0,5 cm<sup>2</sup> ed è stata fissata tra le celle utilizzando una colla bifase (Extreme) caratterizzata da ottima elasticità, resistenza alle vibrazioni, all'acqua e alle variazioni di temperatura. Per questa sperimentazione sono stati utilizzati elettrodi di grafite siliconata delle dimensioni di delle dimensioni di 2,5 X 5 X 0,05 cm (Goodfellow Cambridge Ltd, UK) e una resistenza esterna di 180  $\Omega$  per chiudere il circuito esterno. La cella è composta da due camere: una anodica e una catodica. La camera anodica è in condizioni anaerobiche e contiene i batteri *Geobacter Sulfureducens* alimentati con un terreno di coltura dalle seguenti caratteristiche per litro: KCl, 0.1 g; NH<sub>4</sub>Cl, 1,5 g; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,6 g; NaHCO<sub>3</sub>, 2,5 g; Na-acetate, 0,82 g; vitamin solution 10 mL (SIGMA cat), trace element solution, 10 mL. Invece, la camera catodica è esposta all'aria e continuamente attraversata da un flusso di aria proveniente da un diffusore posto sul fondo.

Le MFC così realizzate sono state mantenute in esercizio per 7 settimane sostituendo a cadenza settimanale l'alimentazione delle celle. Durante questo periodo si è ottenuta una rimozione del substrato carbonioso sempre superiore al 70% per ogni ciclo di alimentazione, ma non si è rilevata nessuna produzione di energia elettrica.

### 6.1.1 Riduzione delle sovratensioni

Si è deciso di agire sulla configurazione della cella per diminuirne le sovratensioni in modo da ottenere un output elettrico migliore. Come prima cosa il design della cella è stato modificato, aumentando la superficie della membrana fino a  $7\text{ cm}^2$  e riducendo la distanza tra i due elettrodi. La tipologia di MFC è rimasta la stessa ma con dimensioni diverse, come mostrato nella figura 6.2.



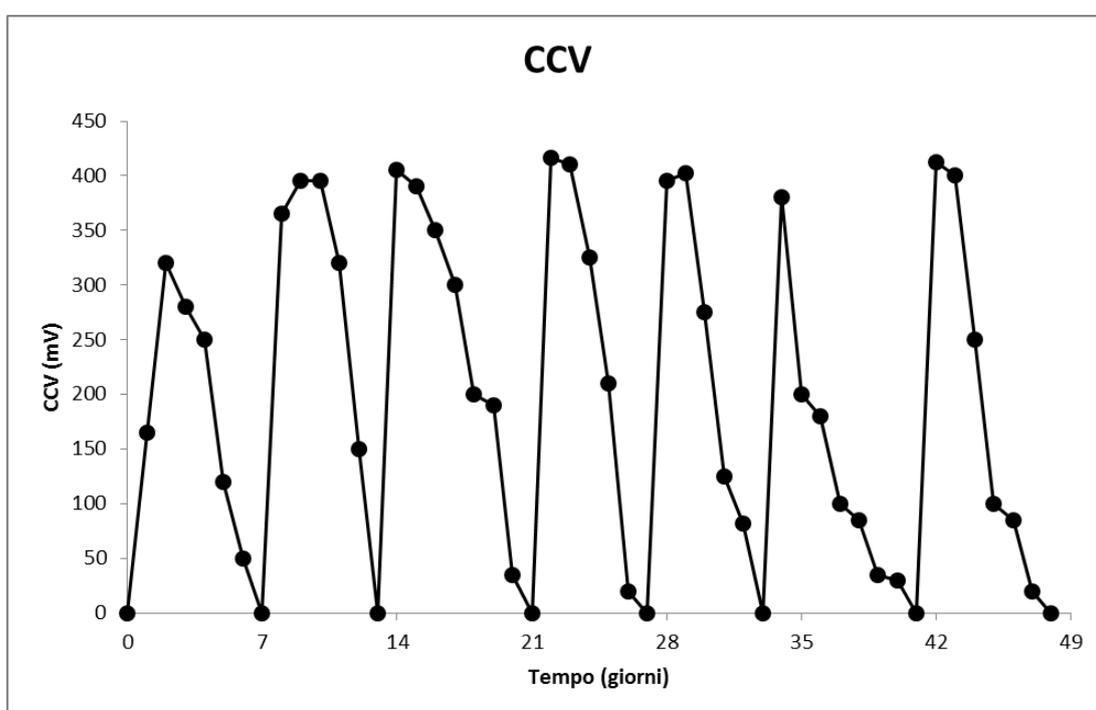
**Figura 6.2: Schema MFC H-Type**

Lista dei componenti

- 1 Elettrodo in grafite siliconata anodico
- 2 Giunto filettato con membrana interna
- 3 Elettrodo in grafite siliconata catodico
- 4 Camera in vetro
- 5 Resistenza esterna  $180\ \Omega$

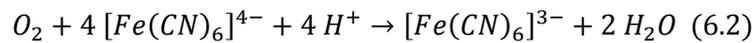
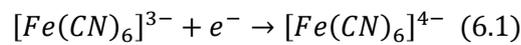
Come indicato nel paragrafo 4.3.2, le cadute ohmiche possono essere minimizzate agendo sulla membrana scambiatrice protonica e sulla distanza tra gli elettrodi. La sovratensione può essere attenuata cambiando le dimensioni della membrana, infatti

un aumento della superficie della membrana del 87% in una MFC H-type fa diminuire la resistenza interna ed aumenta la potenza erogata del 420% [Oh and Logan, 2006]. Riducendo la distanza tra l'elettrodo catodico, diminuisce la distanza che i protoni devono percorrere e le perdite dovute a questo trasporto. Una diminuzione dello spazio da 4 a 2 cm riduce la resistenza ohmica ed aumenta del 67% la potenza erogata dalla MFC [Liu et al., 2005]. Tuttavia, se si avvicina troppo l'elettrodo catodico alla membrana, si potrebbe avere una diffusione di ossigeno nella camera catodica che inibisce la respirazione anaerobica a favore dell'aerobica. Anche questa seconda sperimentazione è stata protratta per sette settimane nelle stesse condizioni di alimentazione e inoculo batterico della precedente. I risultati di rimozione sono stati gli stessi della prima sperimentazione ma con un lieve miglioramento delle caratteristiche elettriche. Ci siamo dedicati quindi alle sovratensioni per concentrazione sostituendo il materiale dell'elettrodo, in quanto molti studi mostrano che la forma e il materiale dell'elettrodo influenza le caratteristiche elettriche della cella nella misura in cui fanno diminuire le sovratensioni per concentrazione. In letteratura sono stati provati elettrodi con diverse caratteristiche di spessore, composizione, geometria e area superficiale, ma in questo momento non esistono dei criteri ben precisi di dimensionamento per la diminuzione delle perdite per concentrazione.

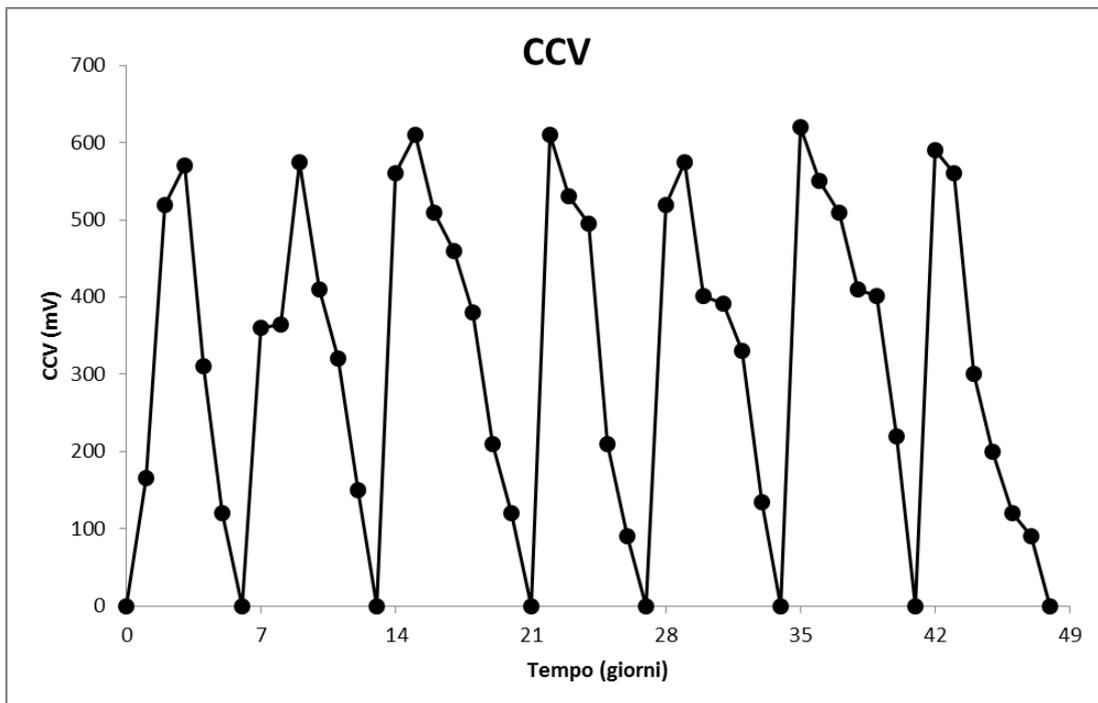


**Figura 6.3: Andamento della CCV con MFC nella sperimentazione con elettrodo a fogli di grafite**

Per la sperimentazione in questione, gli elettrodi in grafite siliconata sono stati sostituiti da semplici fogli di grafite delle stesse dimensioni. Come per le prove precedenti, le celle sono state mantenute in esercizio per sette settimane alimentate con terreno di coltura e inoculate con *Geobacter Sulfureducens*. In questa terza sperimentazione abbiamo ottenuto i primi risultati dal punto di vista elettrico raggiungendo una differenza di potenziale massima di 416 mV (Figura 6.3) e una potenza di 385 mW/m<sup>2</sup>. Alla luce di questi risultati si è pensato di ridurre le sovratensioni per attivazione, che sono governate principalmente dalla cinetica delle reazioni di riduzione dell'ossigeno sulla superficie dell'elettrodo. Per fare questo si è eliminato il diffusore di ossigeno e si è inserita nella camera catodica una soluzione 50 mM di ferricianide K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Di seguito sono riportate le reazioni che coinvolgono la ferricianide:



L'uso della Ferricianide nel comparto catodico ci permette di incrementare la potenza della MFC di un valore compreso tra il 50% e 80% [Oh et al., 2004]. Nel nostro caso la potenza della cella è variata da 385 a 854 mW/m<sup>2</sup>, con un incremento del 55%.



**Figura 6.4:** Andamento della CCV con MFC nella sperimentazione con elettrodo a fogli di grafite e ferricianide

Il valore massimo della CCV che si ottiene è di 620 mV (Figura 6.4), contro i 416 mV ottenuti senza l'utilizzo di ferricianide. Anche la rimozione del substrato a base di carbonio è aumentata in questa ultima sperimentazione, risultando sempre al di sopra dell'80% per tutte le prove effettuate.

Queste test preliminari ci hanno permesso di stabilire il design ottimale della cella e le migliori condizioni operative per ottenere la massima rimozione di substrato e la maggior produzione di energia elettrica. La tabella seguente riassume le caratteristiche di ogni sperimentazione:

**Tabella 6.1: Condizioni operative test delle MFC**

Test	Materiale elettrodo	Superficie membrana (cm <sup>2</sup> )	Soluzione Catodica	Rimozione Carbonio (%)	CCV (mV)	Potenza (mW/m <sup>2</sup> )
1	Grafite Siliconata	0,5	Soluzione Salina	> 70	0	0
2	Grafite Siliconata	7	Soluzione Salina	> 70	55	6,7
3	Foglio Grafite	7	Soluzione Salina	> 75	416	385
4	Foglio Grafite	7	Ferricianide	> 80	620	854

## 6.2 SPERIMENTAZIONE CON DIGESTATO

Questo lavoro si pone come obiettivo la valutazione delle prestazioni di due MFC alimentate in parte con un digestato proveniente da un digestore anaerobico alimentato con effluenti zootecnici, culture dedicate e scarti agroalimentari. Sono state valutate le caratteristiche elettriche delle MFC e la loro capacità di rimuovere il contenuto di azoto e carbonio della carica iniziale. Le due MFC lavorano con la stessa configurazione e le stesse condizioni operative, ma differiscono solamente per la natura dell'elettrodo posizionato nella camera anodica. In un caso l'elettrodo è totalmente sterile e la MFC viene detta non condizionata (MFC-U), mentre nell'altra configurazione l'elettrodo è stato pre-condizionato con *Geobacter sulfurreducens* e la MFC è chiamata condizionata (MFC-C). Questa famiglia di batteri è capace di produrre elettroni durante la metabolizzazione di prodotti come acetato, etanolo, propionato, butirato ed altri composti [Srikanth et al., 2008]. Come illustrato nel Capitolo 4, i *Geobacter*

*sulfurreducenti*, come altre comunità batteriche, sono in grado di trasferire gli elettroni prodotti durante la degradazione delle sostanze agli elettrodi delle MFC, rendendoli disponibili per essere utilizzati da un dispositivo esterno.

In entrambe le MFC, il digestato è stato introdotto con un rapporto 1:10 con un terreno di coltura specifico per *Geobacter*, in modo da favorire la selezione e lo sviluppo delle comunità batteriche elettro-attive. Questa alimentazione è stata ripetuta durante tutto il periodo della sperimentazione, senza sostituire gli elettrodi e rimuovendo la totalità della soluzione esausta. Durante ogni ciclo sono state monitorate le caratteristiche elettriche delle MFC e le quantità di azoto e carbonio rimosse.

### **6.3 MATERIALI E METODI**

#### **6.3.1 Digestato**

Il digestato utilizzato per le prove di rimozione proviene da un digestore anaerobico che tratta scarti agricoli e liquami zootecnici. Per la sperimentazione è stata utilizzata una fase prevalentemente liquida, ottenuta tramite il passaggio del digestato iniziale in un setaccio con una maglia da 2.36 mm. Il digestato finale presenta un contenuto di solidi inferiore al 1% e la fase liquida è caratterizzata dai seguenti valori:

*Tabella 6.2: Caratteristiche digestato*

<b>Parametro</b>	<b>pH</b>	<b>COD g/l di O</b>	<b>TKN g/l di N</b>	<b>Nitrati ppm</b>	<b>Nitriti ppm</b>
<b>Valore</b>	7.95	22,4	4,9	257	< 5

Aliquote di digestato da 1 litro sono state immagazzinate a 4°C e utilizzate nel primo mese di sperimentazione, mentre altre aliquote sono state congelate e utilizzate nei mesi successivi.

#### **6.3.2 Reattore: configurazione e operazione**

Tutti gli esperimenti sono stati effettuati utilizzando due MFC H-Type, come mostrato nella Figura 6.1. Le MFC sono composte da due bottiglie di vetro pyrex da 250 ml ognuna (camera anodica e catodica), collegate da un tubo di vetro con al suo interno una membrana scambiatrice di protoni di 7 cm<sup>2</sup> Nafion R 117 (Sigma UK). Due elettrodi in grafite (Goodfellow Cambridge Ltd, UK), delle dimensioni di 2,5 X 5 X 0,05 cm, sono stati posizionati esattamente al centro di ogni bottiglia di vetro pyrex. Le condizioni anaerobiche della camera anodica sono state mantenute con un flusso di azoto al

suo interno, la temperatura in operazione delle MFC è pari a quella ambientale e le celle sono state chiuse su di una resistenza esterna di 180  $\Omega$ .

La camera anodica è stata riempita con 200ml di una soluzione contenente digestato, mentre una soluzione tampone a base di solfato di potassio (100 mM a pH 7,5) contenente 50 mM di ferricianide  $K_3Fe(CN)_6$  è stata sistemata nella camera catodica. La soluzione che alimenta la camera anodica è composta dal 10% di digestato e dal 90% di un terreno di coltura per *Geobacter* con le seguenti caratteristiche per litro: KCl, 0.1 g;  $NH_4Cl$ , 1,5 g;  $NaH_2PO_4$ , 0,6 g;  $NaHCO_3$ , 2,5 g; Na-acetate, 0,82 g; vitamin solution 10 mL (SIGMA cat), trace element solution, 10 mL.



**Figura 6.5: MFC H-Type utilizzata per la sperimentazione**

Le due MFC sono state poi messe in esercizio con le stesse caratteristiche operative, ad eccezione della camera anodica. Infatti, quest'ultima in un caso contiene un anodo in grafite sterile (MFC-U), ed in un altro contiene un anodo pre-colonizzato da *Geobacter sulfurreducens* (MFC-C). Prima di essere utilizzato nella sperimentazione con digestato, l'anodo condizionato è stato messo in esercizio in una MFC alimentata con lo stesso terreno di coltura specifico per *Geobacter sulfurreducens* ed inoculato con batteri provenienti da German Collection of Microorganisms and Cell Cultures (DSMZ, Braunschweig, Germany).

### 6.3.3 pH

Il pH è stato misurato utilizzando un GPL 42 instrument della Crison e l'ossigeno disciolto è stato valutato con un misuratore di ossigeno 913 OXY della Mettler-Toledo.

### 6.3.4 COD

Il COD della parte liquida del digestato è stato determinato con il metodo IRSA-CNR 5130 illustrato di seguito:

#### *Reagenti*

- Acqua
- Acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [96%]
- Dicromato di potassio K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,25 N
- Solfato di ammonio e ferro (II) FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25 N
- Solfato di mercurio (II) HgSO<sub>4</sub> in cristalli
- Solfato di argento Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in cristalli
- Indicatore fenantrolina

#### *Apparecchiature*

- Beuta da 500 mL
- Burette di precisione
- Vetrino ad orologio (per coprire la beuta)
- Bilancia analitica, in grado di pesate precise a 0,01g
- Agitatore magnetico riscaldante
- Palline di vetro

#### *Procedimento*

Inseriamo in un recipiente di vetro da 500 mL un campione di 50 mL (nel caso di digestati con un valore di COD > di 900 mg/L inseriamo un'aliquota diluita a 50 mL con acqua distillata). Si aggiungono una quantità di solfato di mercurio (II) sufficiente a inibire i cloruri presenti nella soluzione, 5 mL di solforico concentrato e delle sferette in vetro per favorire l'ebollizione. Dopo aver raffreddato il recipiente si introducono 50 mg di solfato di argento e 25 mL di dicromato di potassio 0,25 N. Successivamente, versare 70 mL di acido solforico e riscaldare a temperatura di ebollizione per 2 ore. Passato il tempo di ebollizione si lascia raffreddare e si diluisce il contenuto del recipiente fino ad un volume di 350-400 mL. Si aggiunge la soluzione indicatrice di fenantrolina e si titola l'eccesso di dicromato con la soluzione di solfato di ammonio e

ferro (II) 0,25 N fino al viraggio del colore da blu-verde a rosso-bruno. In parallelo si esegue una prova in bianco utilizzando 50 mL di acqua distillata in sostituzione del campione. Una volta terminata la titolazione è possibile ricavare il valore del COD utilizzando la formula seguente:

$$COD = \frac{(m_1 - m_2) \cdot N \cdot 8000}{V} \quad (6.3)$$

Dove *COD* è la domanda chimica di ossigeno espressa in mg/L di ossigeno,  $m_1$  sono i mL utilizzati nella titolazione con il bianco,  $m_2$  sono i mL utilizzati nella titolazione con il campione,  $N$  è la normalità della soluzione di solfato di ammonio e ferro (II), 8000 è il peso equivalente dell'ossigeno moltiplicato per 1000 e  $V$  è il volume in mL del campione utilizzato nella prova.

### 6.3.5 Azoto Totale Kjeldahl (TKN)

L'azoto totale Kjeldahl (TKN), in altre parole la somma dell'azoto organico e dell'azoto ammoniacale, è stato determinato dopo la trasformazione in azoto ammoniacale di tutto l'azoto organico con il metodo IRSA-CNR 5030 illustrato di seguito:

#### *Reagenti*

- Acqua
- Acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [96%]
- Solfato di potassio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Solfato di rame (CuSO<sub>4</sub>)
- Idrossido di sodio (NaOH)

#### *Apparecchiature*

- Pallone Kjeldahl e sistema per distillazione
- Burette di precisione
- Bilancia analitica, in grado di pesate precise a 0,01g
- Becco di Bunsen
- Treppiedi e relativa attrezzatura
- Palline di vetro

#### *Procedimento*

Nel pallone si inserisce una quantità nota di campione, le palline di vetro per favorire l'ebollizione, solfato di rame come catalizzatore, solfato di potassio e acido solforico

concentrato. Il pallone è posto successivamente su di un treppiedi e lo si pone a contatto con una fiamma generata da un becco di Bunsen. Si riscalda tutto fino ad ebollizione ad una temperatura compresa tra 345-370 °C. La temperatura non deve superare i 382°C per evitare perdite di azoto. Dopo il raffreddamento la soluzione viene diluita con acqua e portata ad un pH alcalino con una soluzione di idrossido di sodio, quindi si distilla raccogliendo il distillato per la determinazione dell'ammoniaca con il reattivo di Nessler, Questa tecnica spettrofotometrica è illustrata nel metodo IRSA-CNR 4030 come di seguito:

#### *Reagenti*

- Acqua
- Reattivo di Nessler
- Soluzione EDTA

#### *Apparecchiature*

- Buretta di precisione
- Beuta 100 mL
- Spettrofotometro UV/Vis della PG instruments Ltd

#### *Procedimento*

Si prelevano 50 mL di distillato e si introducono in una beuta da 100 mL aggiungendo 1 goccia di EDTA. Successivamente, si aggiungono 2 gocce di reattivo di Nessler e si attendono 15 minuti. Infine, si misura l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 420 nm. Questo valore viene confrontato con una retta di taratura precedentemente realizzata e ci permette di estrapolare la concentrazione dell'ammoniaca nella soluzione.

### **6.3.6 Nitriti e Nitrati**

Nitriti e nitrati sono determinati per via cromatografica utilizzando un cromatografo ionico DX 120 della Dionex. Nella soluzione 1:10 digestato-terreno i nitriti iniziali sono minori di 0,5 ppm, mentre i nitrati sono pari a 25,7 ppm

### **6.3.7 Misure elettrochimiche**

Le misure del voltaggio a circuito aperto (OCV) ed il voltaggio a circuito chiuso (CCV) su di una resistenza esterna di 180  $\Omega$  ( $R_{est}$ ) sono state effettuate usando un potenziostato/galvanostato multicanale VSP (Biological Sas) ad intervalli regolari di 30 minuti. La corrente ( $I$ ) è stata misurata utilizzando lo stesso strumento in modalità

“crono-amperometrica” e l'Efficienza Coulombica (CE) è stata calcolata con la seguente equazione [Logan et al., 2006]:

$$CE = \frac{M \int_0^t Idt}{F \cdot b \cdot V_{an} \cdot \Delta COD} \quad (6.4)$$

Dove M è il peso molecolare dell'ossigeno (32) , F è la costante di Faraday (96485,3365 C/mol), b è il numero di elettroni scambiato per una mole di ossigeno (4),  $V_{an}$  è il volume di liquido nella camera anodica e  $\Delta COD$  è la variazione di COD nell'intervallo. La potenza della cella è stata calcolata con la seguente equazione:

$$P = CCV \cdot I = R_{est} \cdot I^2 = \frac{CCV^2}{R_{est}} \quad (6.5)$$

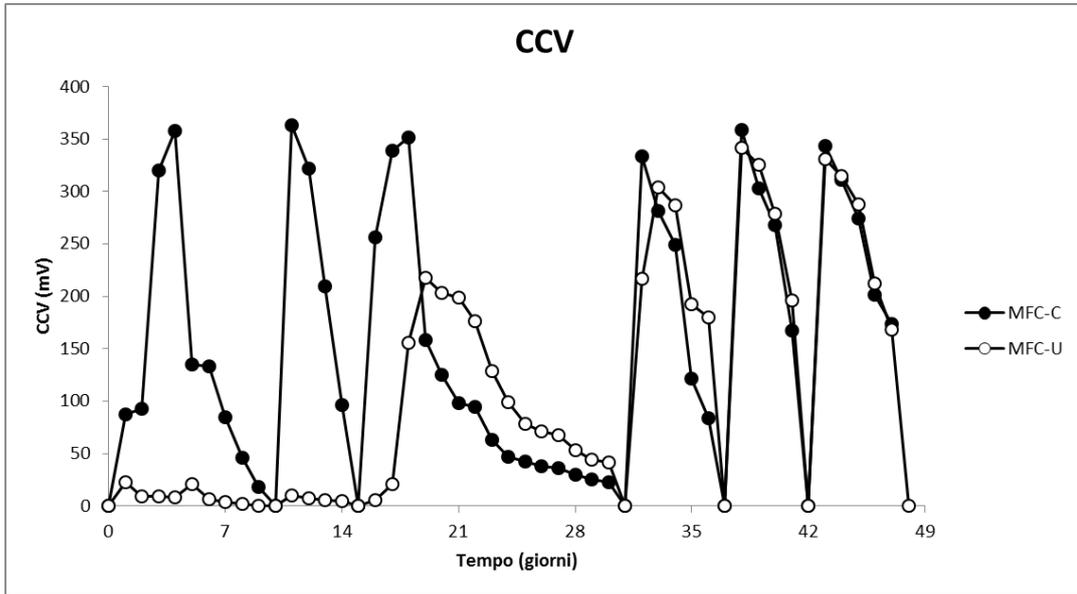
Si è ricavato poi il valore della densità di potenza per superficie, dividendo il valore della potenza assoluta per la superficie di un elettrodo. Infine, la resistenza interna delle MFC ( $R_{int}$ ) è stata determinata con il teorema della massima potenza trasferita. Questo teorema sancisce che la resistenza interna è uguale a quella esterna in condizioni di massima potenza consumata.

## **6.4 SPERIMENTAZIONE E RISULTATI**

### **6.4.1 Start-up delle MFC alimentate con digestato**

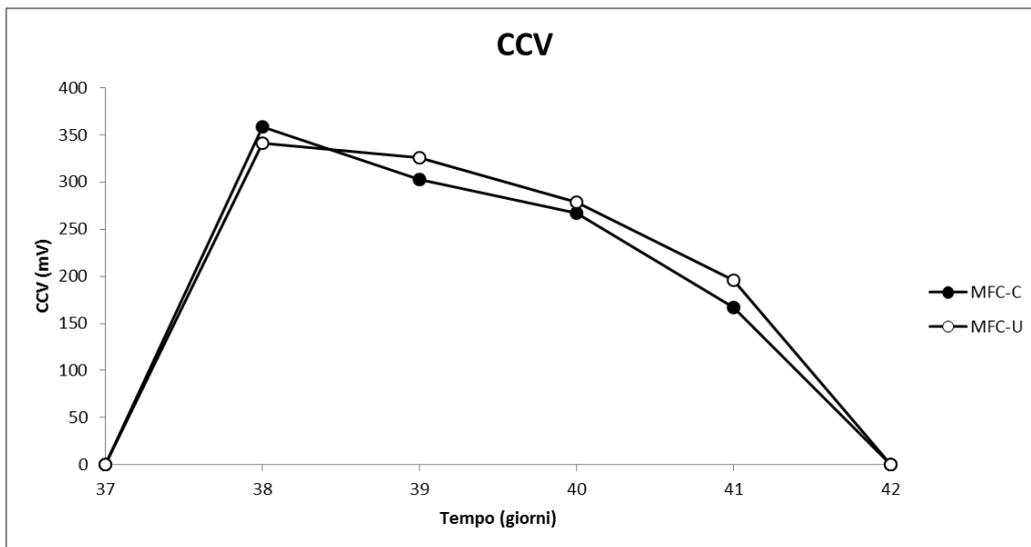
Le MFC H-type sono state allestite separando le due camere in vetro pirex con una membrana scambiatrice di protoni fissata da un giunto, come illustrato in Figura 6.2. In ognuna delle camere è stato inserito un elettrodo in grafite e il circuito è stato chiuso su di una resistenza di 180  $\Omega$ . L'elettrodo inserito nella camera anodica della MFC-C è stato preventivamente pre-condizionato con *Geobacter sulfurreducens* , a differenza di tutti gli altri utilizzati che sono completamente sterili. La camera anodica è stata prima riempita con una soluzione 1:10 di digestato e terreno rispettivamente, come illustrano nei materiali e metodi, e poi flussata con azoto per raggiungere le condizioni di anaerobiosi eliminando l'ossigeno nella cella. Nella camera catodica è stata inserita una soluzione tampone a base di solfato di potassio (100 mM a pH 7,5) contenente 50 mM di ferricianide  $K_3Fe(CN)_6$ . Le due MFC sono state in esercizio per 48 giorni per un totale di 6 cicli di produzione di energia elettrica . La totalità del liquido nella camera anodica è stato rimpiazzato ogni volta che la CCV ha raggiunto il valore nullo. Come mostrato in Figura 6.6, nelle prime quattro settimane osserviamo una produzione di

energia elettrica differente tra le due MFC, per poi allinearsi nelle ultime tre settimane di sperimentazione.



**Figura 6.6: Andamento della CCV prodotta dalle due MFC durante il periodo di 49 giorni della sperimentazione**

La risposta della MFC condizionata si dimostra ottima dalla prima settimana, mentre quella non condizionata esibisce valori prossimi allo zero nello stesso intervallo di tempo. Ogni ciclo è caratterizzato da un andamento caratteristico di produzione di energia elettrica, con un picco subito dopo l'alimentazione che decresce con il passare dei giorni (Figura 6.7).



**Figura 6.7: Andamento della CCV prodotta dalle due MFC durante l'ultimo ciclo della sperimentazione**

**Tabella 6.3: Dati elettrici relativi alla MFC-C**

MFC non condizionata – MFC-C						
Giorno	CCV (mV)	CCV/Sup. (V/m <sup>2</sup> )	I (mA)	I/Sup. (A/m <sup>2</sup> )	P (mW)	P/Sup. (W/m <sup>2</sup> )
0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,00
1	87,3	34,9	0,49	0,19	0,04	0,02
2	92,6	37,0	0,51	0,21	0,05	0,02
3	319,8	127,9	1,78	0,71	0,57	0,23
4	357,8	143,1	1,99	0,80	0,71	0,28
5	134,7	53,9	0,75	0,30	0,10	0,04
6	133,3	53,3	0,74	0,30	0,10	0,04
7	84,3	33,7	0,47	0,19	0,04	0,02
8	45,8	18,3	0,25	0,10	0,01	0,00
9	18,0	0,10	0,04	7,2	0,00	0,00
10	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
11	363,7	145,5	2,02	0,81	0,73	0,29
12	322,2	128,9	1,79	0,72	0,58	0,23
13	209,6	83,8	1,16	0,47	0,24	0,10
14	96,5	38,6	0,54	0,21	0,05	0,02
15	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
16	256,6	102,6	1,43	0,57	0,37	0,15
17	339,3	135,7	1,89	0,75	0,64	0,26
18	351,2	140,5	1,95	0,78	0,69	0,27
19	158,3	63,3	0,88	0,35	0,14	0,06
20	125,2	50,1	0,70	0,28	0,09	0,03
21	98,3	39,3	0,55	0,22	0,05	0,02
22	94,6	37,8	0,53	0,21	0,05	0,02
23	63,2	25,3	0,35	0,14	0,02	0,01
24	46,8	18,7	0,26	0,10	0,01	0,00
25	42,6	17,0	0,24	0,09	0,01	0,00
26	38,4	15,4	0,21	0,09	0,01	0,00
27	36,5	14,6	0,20	0,08	0,01	0,00
28	30,2	12,1	0,17	0,07	0,01	0,00
29	25,6	10,3	0,14	0,06	0,00	0,00
30	22,9	9,2	0,13	0,05	0,00	0,00
31	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
32	333,6	133,4	1,85	0,74	0,62	0,25
33	281,3	112,5	1,56	0,63	0,44	0,18
34	249,3	99,7	1,39	0,55	0,35	0,14
35	121,6	48,6	0,68	0,27	0,08	0,03
36	83,7	33,5	0,47	0,19	0,04	0,02
37	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
38	358,4	143,4	1,99	0,80	0,71	0,29
39	302,8	121,1	1,68	0,67	0,51	0,20
40	267,6	107,0	1,49	0,59	0,40	0,16
41	167,2	66,9	0,93	0,37	0,16	0,06
42	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
43	343,2	137,3	1,91	0,76	0,65	0,26
44	311,6	124,6	1,73	0,69	0,54	0,22
45	274,6	109,8	1,53	0,61	0,42	0,17
46	201,3	80,5	1,12	0,45	0,23	0,09
47	173,7	69,5	0,97	0,39	0,17	0,07
48	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00

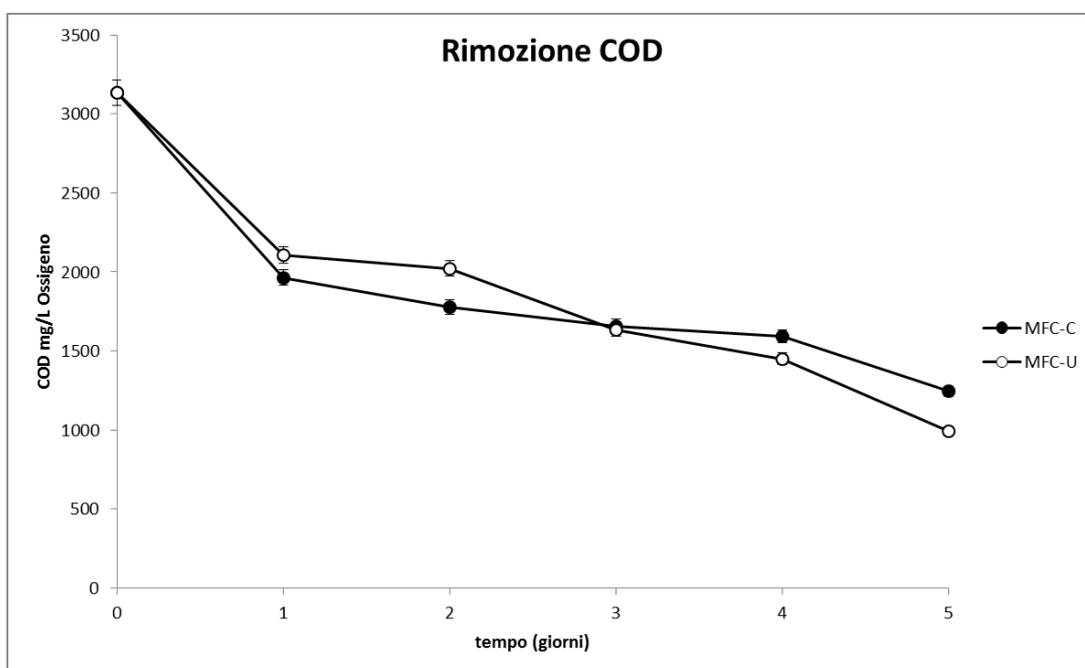
**Tabella 6.4: Dati elettrici relativi alla MFC-U**

MFC non condizionata – MFC-U						
Giorno	CCV (mV)	CCV/Sup. (V/m <sup>2</sup> )	I (mA)	I/Sup. (A/m <sup>2</sup> )	P (mW)	P/Sup. (W/m <sup>2</sup> )
0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,00
1	22,7	9,1	0,13	0,05	9,1	0,00
2	9,0	3,6	0,05	0,02	3,6	0,00
3	9,2	3,7	0,05	0,02	3,7	0,00
4	8,6	3,4	0,05	0,02	3,4	0,00
5	20,6	8,2	0,11	0,05	8,2	0,00
6	6,6	2,6	0,04	0,01	2,6	0,00
7	4,2	1,7	0,02	0,01	1,7	0,00
8	2,1	0,8	0,01	0,00	0,8	0,00
9	0,45	0,2	0,00	0,00	0,2	0,00
10	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,00
11	9,9	4,0	0,06	0,02	4,0	0,00
12	7,1	2,8	0,04	0,02	2,8	0,00
13	5,8	2,3	0,03	0,01	2,3	0,00
14	4,9	2,0	0,03	0,01	2,0	0,00
15	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,00
16	5,6	2,2	0,03	0,01	2,2	0,00
17	21,3	8,5	0,12	0,05	8,5	0,00
18	155,3	62,1	0,86	0,35	62,1	0,13
19	218,1	87,2	1,21	0,48	87,2	0,26
20	203,5	81,4	1,13	0,45	81,4	0,23
21	198,7	79,5	1,10	0,44	79,5	0,22
22	176,5	70,6	0,98	0,39	70,6	0,17
23	128,5	51,4	0,71	0,29	51,4	0,09
24	98,7	39,5	0,55	0,22	39,5	0,05
25	78,3	31,3	0,44	0,17	31,3	0,03
26	71,4	28,6	0,40	0,16	28,6	0,03
27	67,6	27,0	0,38	0,15	27,0	0,03
28	53,7	21,5	0,30	0,12	21,5	0,02
29	44,5	17,8	0,25	0,10	17,8	0,01
30	41,4	16,6	0,23	0,09	16,6	0,01
31	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,00
32	216,9	86,8	1,21	0,48	86,8	0,26
33	303,7	121,5	1,69	0,67	121,5	0,51
34	286,9	114,8	1,59	0,64	114,8	0,46
35	192,8	77,1	1,07	0,43	77,1	0,21
36	180,1	72,0	1,00	0,40	72,0	0,18
37	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,00
38	341,3	136,5	1,90	0,76	136,5	0,65
39	325,9	130,4	1,81	0,72	130,4	0,59
40	278,8	111,5	1,55	0,62	111,5	0,43
41	196,3	78,5	1,09	0,44	78,5	0,21
42	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,00
43	331,0	132,4	1,84	0,74	132,4	0,61
44	314,6	125,8	1,75	0,70	125,8	0,55
45	287,5	115,0	1,60	0,64	115,0	0,46
46	212,4	85,0	1,18	0,47	85,0	0,25
47	168,7	67,5	0,94	0,37	67,5	0,16
48	0,0	0,0	0,00	0,00	0,0	0,00

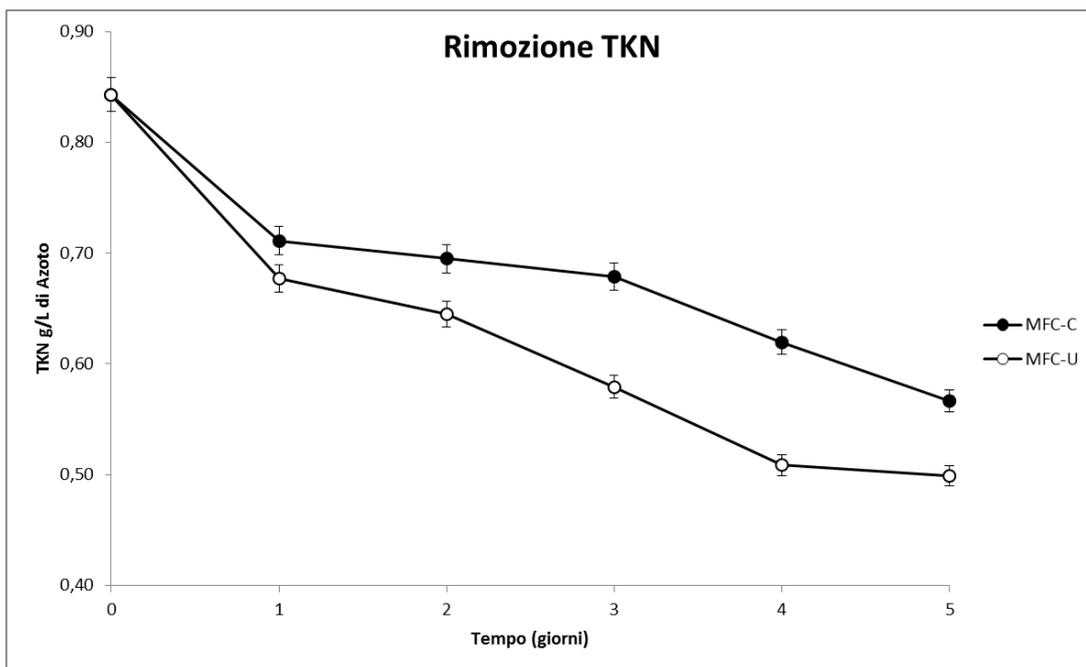
#### 6.4.2 Rimozione del Substrato

Durante il periodo della sperimentazione le due MFC hanno mostrato caratteristiche simili di rimozione del substrato organico e azotato, come mostrato nelle Figure 6.8 e 6.9. Queste si riferiscono al quinto ciclo di funzionamento delle MFC, ovvero al periodo compreso tra il 37 giorno e il 43 giorno. La riduzione in termini di concentrazione della domanda chimica d'ossigeno dovuta alla degradazione della componente organica della soluzione è di 1889 mg/L di O per la MFC condizionata e di 2140 mg/L di O per quella non condizionata.

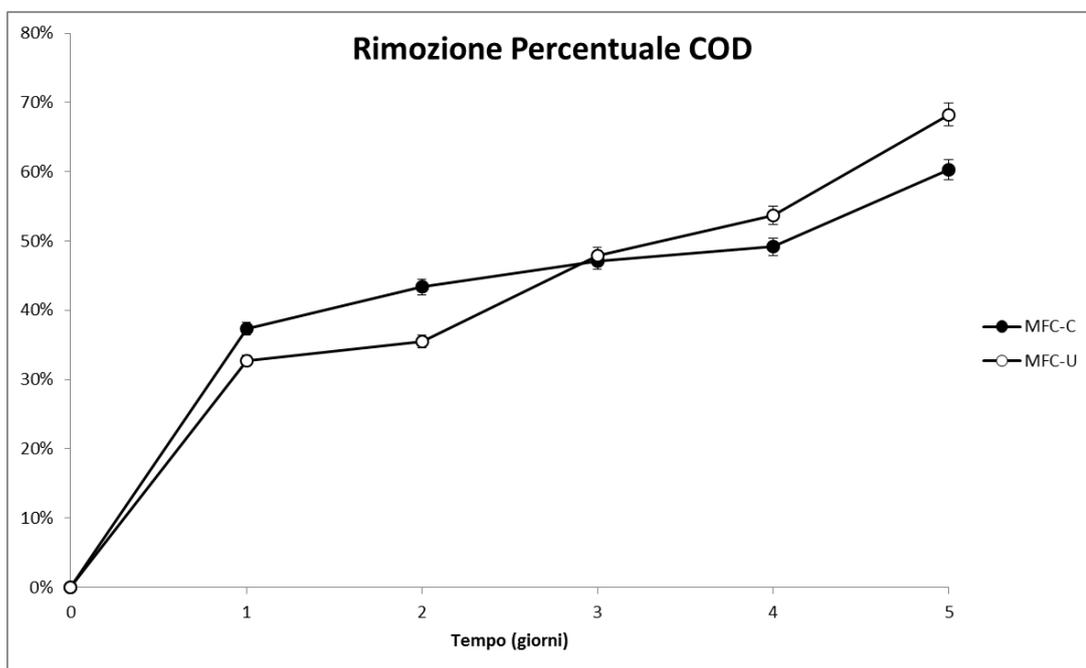
Le prestazioni di rimozione della parte azotata sono state monitorate riferendoci alla variazione del valore di TKN, ossia la somma dell'azoto ammoniacale e organico. In questo caso la differenza nelle prestazioni di rimozione tra le due MFC è più marcata, mostrando una maggiore efficienza per la MFC non condizionata. I valori finali di concentrazione di TKN sono di 0,57 g/L di N per la MFC condizionata e 0,50 g/L di N per quella non condizionata. I nitriti e nitrati sono stati determinanti solamente all'inizio e alla fine del quinto ciclo e i risultati sono mostrati nelle Tabelle 6.9 e 6.10. Infine, le Figure 6.10 e 6.11 evidenziano la rimozione dal punto di vista dell'efficienza percentuale. Per il substrato organico la MFC-C rimuove il 60,3% e la MFC-U il 68,3%, mentre per quello azotato la MFC-C rimuove il 32,1% e la MFC-U il 40,8%.



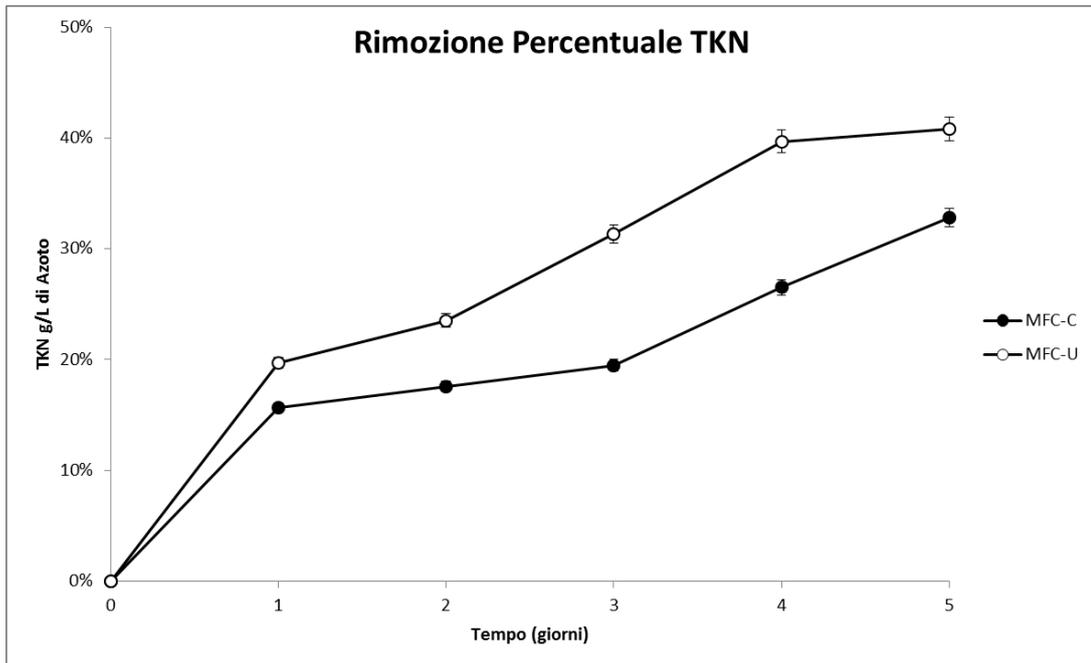
**Figura 6.8: Andamento della rimozione del COD nel quinto ciclo**



**Figura 6.9: Andamento della rimozione del TKN nel quinto ciclo**



**Figura 6.10: Andamento della rimozione percentuale del COD nel quinto ciclo**



**Figura 6.11: Andamento della rimozione percentuale del TKN nel quinto ciclo**

**Tabella 6.5: Dati rimozione COD relativi alla MFC-C**

Rimozione COD – MFC-C			
Giorno	COD (mg/L O)	$\Delta$ COD (mg/L O)	% COD (mg/L O)
0	3134	0	0,0
1	1965	1169	37,3
2	1775	1359	43,3
3	1659	1475	47,1
4	1593	1541	49,2
5	1245	1889	60,3

**Tabella 6.6: Dati rimozione COD relativi alla MFC-U**

<b>Rimozione COD – MFC-U</b>			
<b>Giorno</b>	<b>COD (mg/L O)</b>	<b><math>\Delta</math>COD (mg/L O)</b>	<b>% COD (mg/L O)</b>
0	3134	0	0,0
1	2108	1026	32,7
2	2022	1112	35,5
3	1635	1499	47,8
4	1450	1684	53,7
5	994	2140	68,3

**Tabella 6.7: Dati rimozione del TKN relativi alla MFC-C**

<b>Rimozione TKN – MFC-C</b>			
<b>Giorno</b>	<b>TKN (g/L N)</b>	<b><math>\Delta</math>TKN (g/L N)</b>	<b>% TKN (mg/L N)</b>
0	0,84	0,00	0,0
1	0,71	0,13	15,7
2	0,69	0,15	17,6
3	0,68	0,16	19,5
4	0,62	0,22	26,5
5	0,57	0,27	32,1

**Tabella 6.8: Dati rimozione del TKN relativi alla MFC-U**

<b>Rimozione TKN – MFC-U</b>			
<b>Giorno</b>	<b>TKN (g/L N)</b>	<b><math>\Delta</math>TKN (g/L N)</b>	<b>% TKN (mg/L N)</b>
0	0,84	0,00	0,0
1	0,68	0,17	19,7
2	0,64	0,20	23,5
3	0,58	0,26	31,3
4	0,51	0,33	39,7
5	0,50	0,34	40,8

**Tabella 6.9: Dati rimozione dei Nitrati e dei Nitriti relativi alla MFC-C**

Nitriti e Nitrati – MFC-C				
Giorno	Nitriti ppm	Δ Nitriti ppm	Nitrati ppm	Δ Nitrati ppm
0	10	N/A	25,7	0,0
5	< 0,5	N/A	18,2	7,5

**Tabella 6.10: Dati rimozione dei Nitrati e dei Nitriti relativi alla MFC-U**

Nitriti e Nitrati – MFC-U				
Giorno	Nitriti ppm	Δ Nitriti ppm	Nitrati ppm	Δ Nitrati ppm
0	10	N/A	25,7	0,0
5	< 0,5	N/A	16,6	9,1

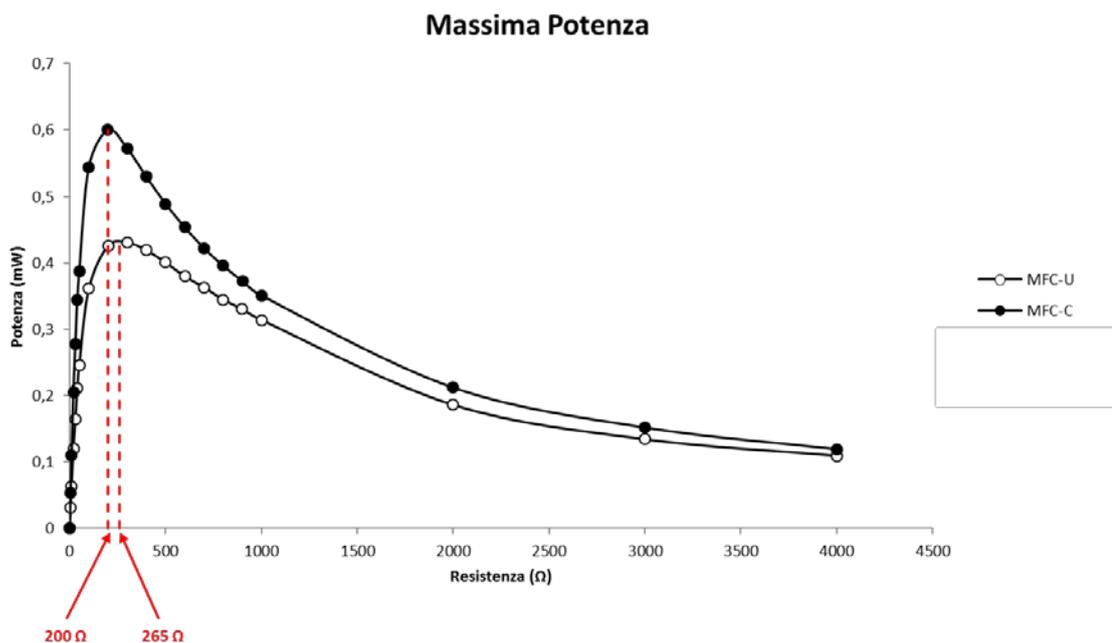
#### 6.4.3 Prestazioni elettrochimiche

Le prestazioni elettrochimiche della cella sono state valutate durante il sesto ciclo di sperimentazione batch, in corrispondenza della stabilizzazione delle prestazioni. La cella è stata collegata su di una resistenza esterna variabile capace di modificare il suo valore in un intervallo che parte da 0 ed arriva a 4 kΩ. Durante il test si è fatta variare la resistenza a intervalli regolari ed è stata misurata la differenza di potenziale ai capi di quest'ultima. Con questi due valori è stato possibile valutare la corrente e la potenza della cella in corrispondenza di ogni valore assunto dalla resistenza esterna, come illustrato dalle equazioni seguenti:

$$I = \frac{CCV}{R_{est}}$$

$$P = CCV \cdot I = R_{est} \cdot I^2 = \frac{CCV^2}{R_{est}} \quad (6.6)$$

Per il teorema della massima potenza trasferita sancisce l'uguaglianza tra resistenza interna ed esterna in corrispondenza del massimo carico di potenza della MFC. È possibile quindi ricavare il valore della resistenza riportando in un grafico i valori ricavati dal test come mostrato nel grafico seguente:



**Figura 6.12: Curve di massima potenza**

**Tabella 6.11: Dati elettrici al variare della resistenza esterna per la MFC-C**

MFC condizionata – MFC-C				
N° misura	$R_{est}$ (Ω)	CCV (mV)	I (mA)	P (mW)
1	0	0	0	0
2	5	16,4	3,28	0,05
3	10	33,2	3,32	0,11
4	20	64	3,2	0,20
5	30	91,3	3,04	0,28
6	40	117,7	2,9	0,34
7	50	139,3	2,79	0,39
8	100	233,2	2,33	0,54
9	200	346,8	1,73	0,6
10	300	414,4	1,38	0,57
11	400	460,5	1,15	0,53
12	500	494,7	0,98	0,49
13	600	521,8	0,86	0,45
14	700	543,9	0,78	0,42
15	800	562,7	0,7	0,39
16	900	579,3	0,64	0,37
17	1000	592,2	0,59	0,35
18	2000	651,3	0,32	0,21
19	3000	675,2	0,22	0,15
20	4000	691,2	0,17	0,12
21	∞	729	0	0

**Tabella 6.12: Dati elettrici al variare della resistenza esterna per la MFC-U**

MFC non condizionata – MFC-U				
N° misura	R <sub>est</sub> (Ω)	CCV (mV)	I (mA)	P (mW)
1	0	0	0	0
2	5	12,5	2,5	0,03
3	10	25,2	2,52	0,06
4	20	49	2,45	0,12
5	30	70,1	2,33	0,16
6	40	91,8	2,29	0,21
7	50	110,9	2,22	0,24
8	100	190,2	1,90	0,36
9	200	292,2	1,46	0,42
10	300	359,4	1,2	0,43
11	400	409,4	1,02	0,42
12	500	447,7	0,89	0,4
13	600	477,5	0,79	0,38
14	700	504,3	0,72	0,36
15	800	525,3	0,65	0,35
16	900	545,4	0,6	0,33
17	1000	560,4	0,56	0,31
18	2000	610,1	0,3	0,18
19	3000	634,9	0,21	0,13
20	4000	661,5	0,16	0,11
21	∞	729	0	0

Dal grafico 6.12 si evince il valore della resistenza interna, pari a 200 Ω per la MFC-C e 265 Ω per la MFC-U. Anche questi dati confermano le migliori prestazioni elettriche della MFC-U, infatti il massimo valore di potenza si raggiunge quando il valore della resistenza interna è uguale a quello della resistenza esterna (180 Ω).

La curva di polarizzazione in Figura 6.13 ci permette di estrapolare informazioni sulle perdite per attivazione, ohmiche e di trasporto di materia (o concentrazione). La polarizzazione è un fenomeno che fa diminuire l'efficienza di una MFC generando cadute di potenziale elettrico e rallentando le reazioni agli elettrodi. Queste perdite di potenziale sono dette sovratensioni e sono pari alla differenza di potenziale tra le condizioni attuali e le condizioni all'equilibrio. Queste sovratensioni sono descritte nel paragrafo 4.2 e sono rappresentate dalla seguente equazione:

$$(\eta_{att} + \eta_{ohm} + \eta_{conc})_{cat} + (\eta_{att} + \eta_{ohm} + \eta_{conc})_{an} = CCV - E_{ideale} \quad (6.7)$$

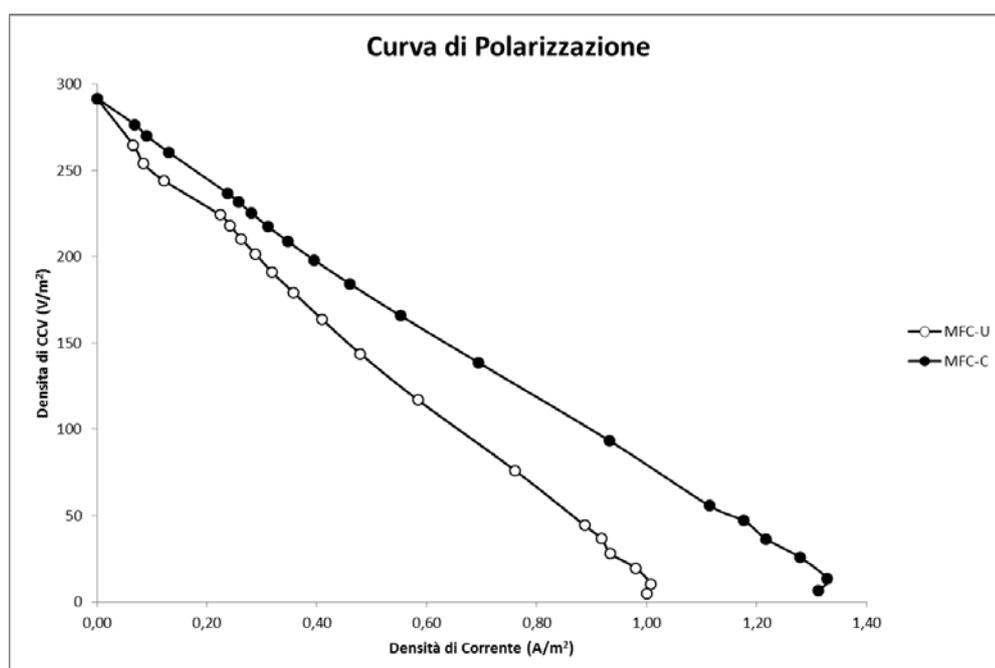
Dove CCV è il voltaggio a circuito chiuso, I è la corrente che circola nella nostra MFC (A),  $\eta_{att}$  sono le perdite per attivazione (V),  $\eta_{ohm}$  sono le perdite ohmiche (V) e  $\eta_{conc}$  sono le perdite per concentrazione (V). Il potenziale teorico ideale ( $E_{ideale}$ ) è dato dalla seguente equazione, come già illustrato nel paragrafo 4.2:

$$E_{ideale} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \quad (6.8)$$

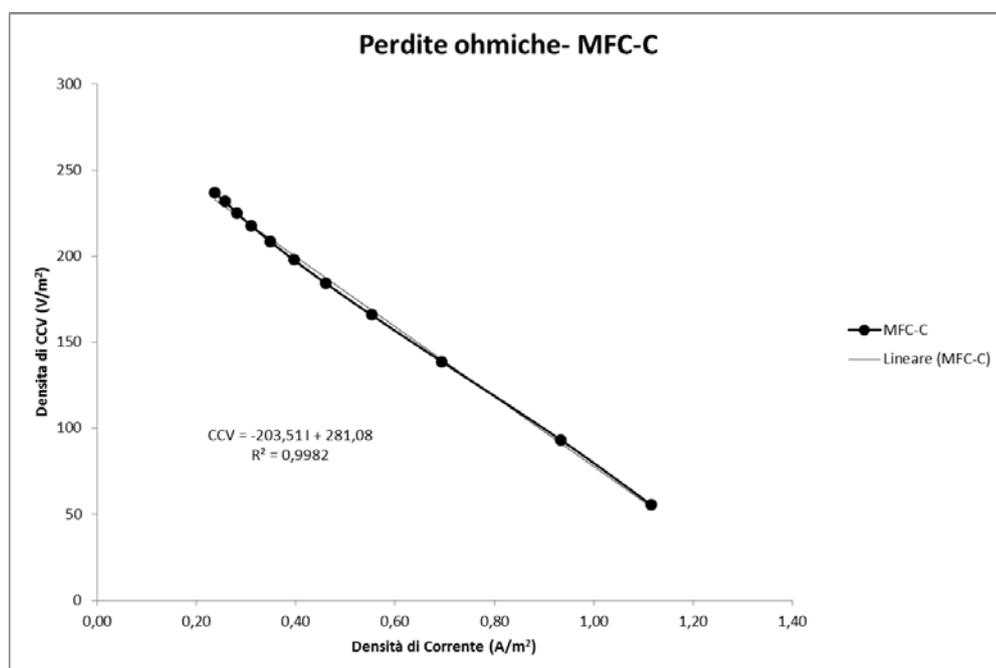
Dove  $E^0$  è il potenziale standard della cella in V, R è la costante ideale dei gas, T è la temperatura, n è il numero di elettroni trasferiti, F è la costante di Faraday e  $\Pi$  è l'attività dei prodotti divisa quella dei reagenti (adimensionale). Le Figure 6.14 e 6.15 mostrano la parte lineare della curva di polarizzazione, in altre parole la zona che descrive l'andamento delle perdite di natura ohmica. Dall'analisi di questa retta è possibile ricavare il valore della resistenza ohmica utilizzando la seguente equazione:

$$OCV = CCV - R_{ohm} \cdot I \quad (6.9)$$

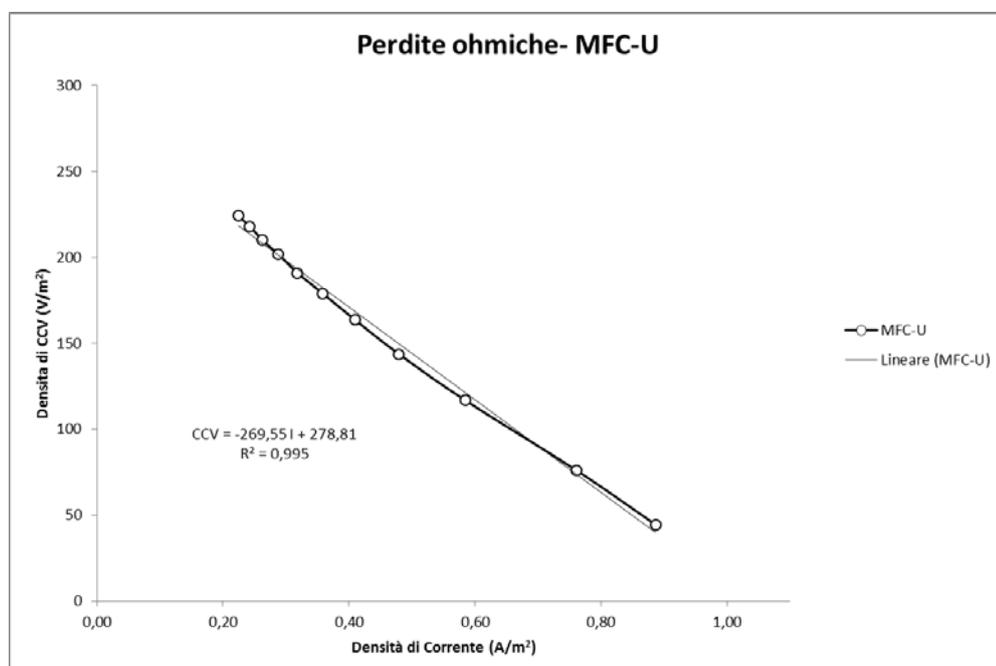
Dove OCV è il voltaggio a circuito aperto e  $R_{ohm}$  è la resistenza ohmica. Riferendoci sempre alle Figure 6.10 e 6.11, le equazioni della linea di tendenza che interpola i dati sperimentali ci permettono di ottenere direttamente il valore di resistenza ohmica, che è pari a 203,5  $\Omega$  per la MFC-C e 269,6  $\Omega$  per la MFC-U. La MFC condizionata mostra un valore di resistenza ohmica inferiore a quella non condizionata, che si traduce in una minor perdita di tensione e in una maggior produzione di potenza. Le tabelle 6.12 e 6.13 contengono i dati elettrici utilizzati per la realizzazione delle curve di polarizzazione, normalizzati al valore della superficie dell'elettrodo in grafite che è pari a 0,0025 m<sup>2</sup>.



**Figura 6.13: Curve di polarizzazione**



**Figura 6.14: Perdite ohmiche MFC non condizionata**



**Figura 6.15: Perdite ohmiche MFC non condizionata**

**Tabella 6.13: Densità di Potenza, Corrente e CCV al variare della resistenza esterna**

MFC condizionata – MFC-C				
N° misura	R <sub>est</sub> (Ω)	CCV (V/m <sup>2</sup> )	I (A/m <sup>2</sup> )	P (W/m <sup>2</sup> )
1	0	0	0	0
2	5	7	1,31	0,022
3	10	13	1,33	0,044
4	20	26	1,28	0,082
5	30	37	1,22	0,111
6	40	47	1,18	0,139
7	50	56	1,11	0,155
8	100	93	0,93	0,218
9	200	139	0,69	0,241
10	300	166	0,55	0,229
11	400	184	0,46	0,212
12	500	198	0,40	0,196
13	600	209	0,35	0,182
14	700	218	0,31	0,169
15	800	225	0,28	0,158
16	900	232	0,26	0,149
17	1000	237	0,24	0,140
18	2000	261	0,13	0,085
19	3000	270	0,09	0,061
20	4000	276	0,07	0,048
21	∞	292	0,00	0,000

**Tabella 6.14: Densità di Potenza, Corrente e CCV al variare della resistenza esterna**

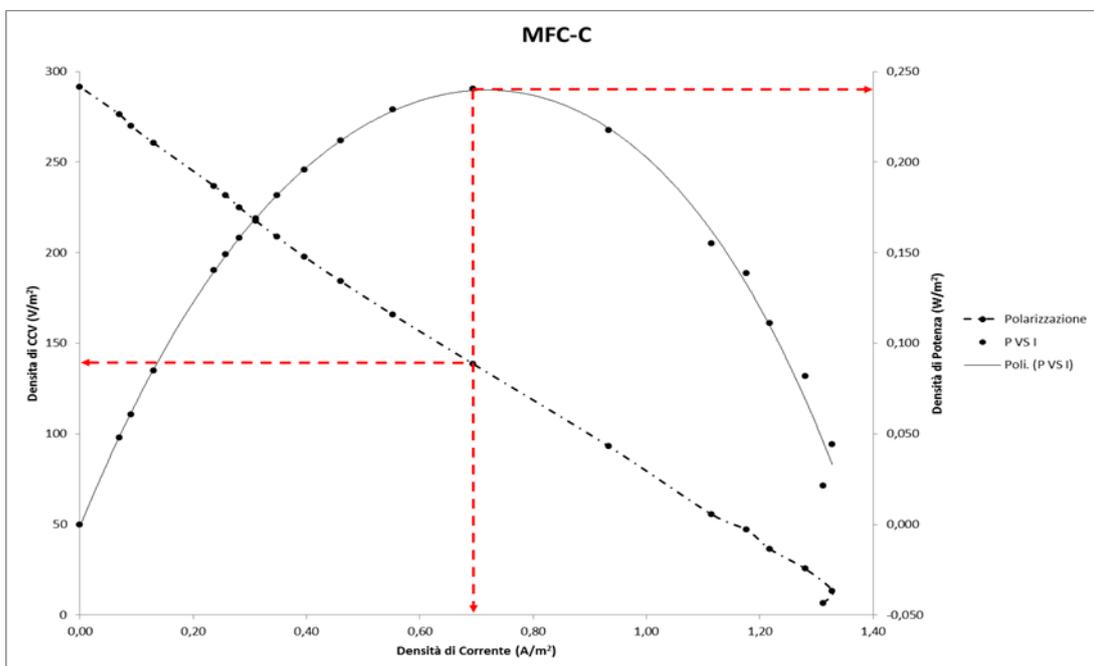
MFC non condizionata – MFC-U				
N° misura	R <sub>est</sub> (Ω)	CCV (V/m <sup>2</sup> )	I (A/m <sup>2</sup> )	P (W/m <sup>2</sup> )
1	0	0	0,00	0,000
2	5	5	1,00	0,013
3	10	10	1,01	0,025
4	20	20	0,98	0,048
5	30	28	0,93	0,066
6	40	37	0,92	0,084
7	50	44	0,89	0,098
8	100	76	0,76	0,145
9	200	117	0,58	0,171
10	300	144	0,48	0,172
11	400	164	0,41	0,168
12	500	179	0,36	0,160
13	600	191	0,32	0,152
14	700	202	0,29	0,145
15	800	210	0,26	0,138
16	900	218	0,24	0,132
17	1000	224	0,22	0,126
18	2000	244	0,12	0,074
19	3000	254	0,08	0,054
20	4000	265	0,07	0,044
21	∞	292	0,00	0,000

Le figure 6.16 e 6.17 mostrano le curve di polarizzazione associate alle tipiche curve Potenza VS Corrente. L'incrocio di queste curve ci permette di estrapolare i valori massimi di Potenza, Corrente e CCV, come riassunto nella seguente tabella:

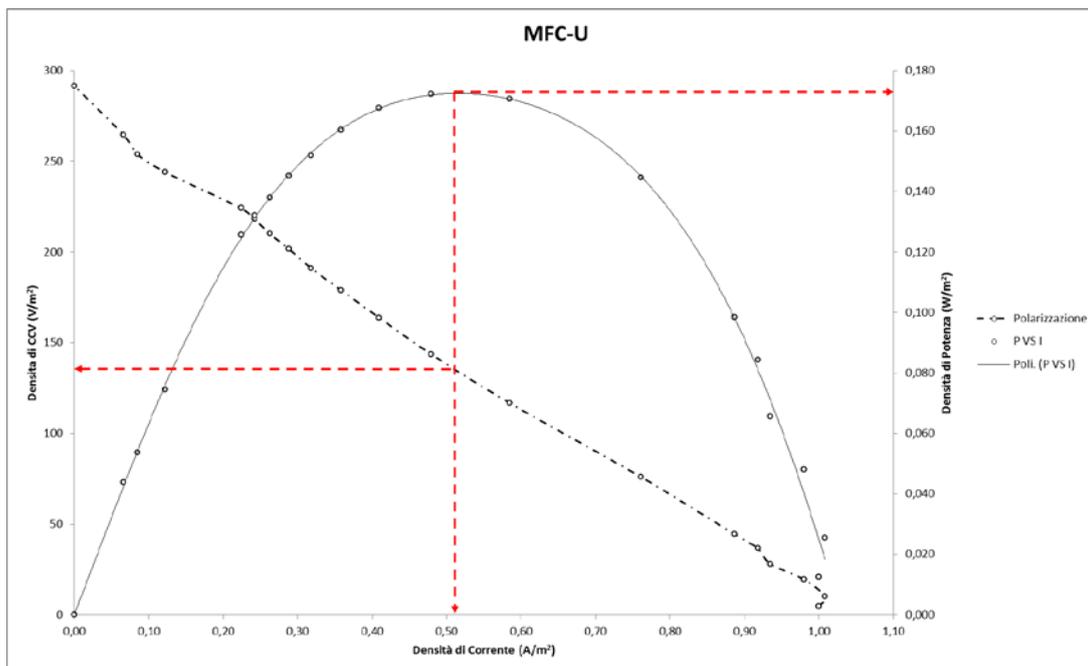
**Tabella 6.15: Prestazioni massime della cella**

MFC	CCV (V/m <sup>2</sup> )	I (A/m <sup>2</sup> )	P (W/m <sup>2</sup> )	R <sub>int</sub> (Ω)
MFC-C	139	0,69	0,241	202
MFC-U	136	0,51	0,174	267

Utilizzando l'equazione 6.3 è possibile estrapolare il valore della resistenza interna, anch'esso presente nella tabella 6.12. Questo valore è in linea con quello trovato sia utilizzando il teorema della massima potenza e con il valore della resistenza ohmica. Infatti, come indicato nel paragrafo 4.3, la resistenza ohmica è anche detta resistenza interna. La tabella 6.13 mostra i valori della resistenza interna calcolati con i diversi metodi illustrati in precedenza. Si nota subito che i valori discostano tra di loro di qualche punto percentuale, con un valore medio di 201,8 per la MFC-C e 267,2 per la MFC-U.



**Figura 6.16: Curva di polarizzazione e curva Potenza VS Corrente (P VS I) per la MFC condizionata**



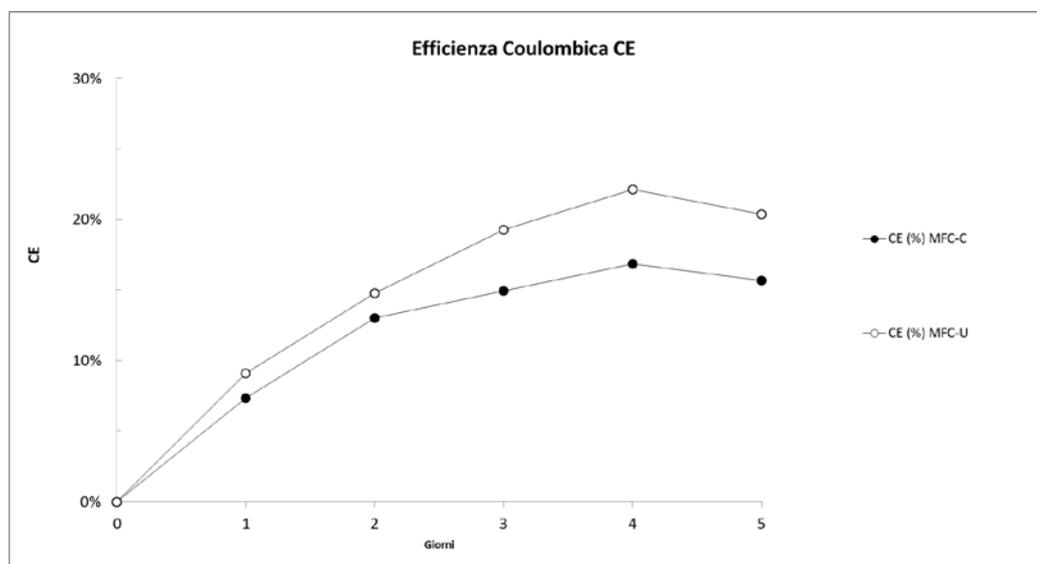
**Figura 6.17: Curva di polarizzazione e curva Potenza VS Corrente (P VS I) per la MFC non condizionata**

**Tabella 6.16: Valori della resistenza interna calcolati con il teorema della massima potenza, con la curva di polarizzazione e con la curva Potenza VS Corrente**

Resistenza interna				
MFC	Teorema massima potenza	Curva di polarizzazione	Curva Potenza VS Corrente	Valore Medio
Condizionata	200 $\Omega$	203,5 $\Omega$	202 $\Omega$	201,8 $\Omega$
Non condizionata	265 $\Omega$	269,6 $\Omega$	267 $\Omega$	267,2 $\Omega$

Un altro parametro importante sia per la caratterizzazione elettrica della cella sia per valutarne le prestazioni della MFC è l'efficienza Coulombica, che è pari al rapporto tra i Coulomb scambiati durante il processo e la quantità massima ottenibile dalla degradazione della componente organica.. Basandoci sui dati di rimozione monitorati nel 5 ciclo e sulle relative prestazioni elettriche, è possibile calcolare il valore di questa

efficienza con l'equazione 6.4. L'andamento dell'efficienza per il 5 ciclo è mostrato nella Figura 6.18.



**Figura 6.18: Efficienza Coulombica della MFC condizionata e della MFC non condizionata**

Le tabelle 6.17 e 6.18 compare il valore di Q che è pari all'integrale della carica nel tempo:

$$Q = \int_0^t I dt \quad (6.2)$$

**Tabella 6.17: Efficienza Coulombica MFC-C**

Efficienza Coulombica – MFC-C				
Giorni	Q (C)	$\Delta Q$ (C)	$\Delta COD$ (mg/L O)	CE (%)
0	0	0	0	0,0
1	256	256	1169	9,1
2	485	228	1359	14,8
3	686	201	1475	19,3
4	823	137	1541	22,1
5	929	106	1889	20,4

**Tabella 6.18: Efficienza Coulombica MFC-C**

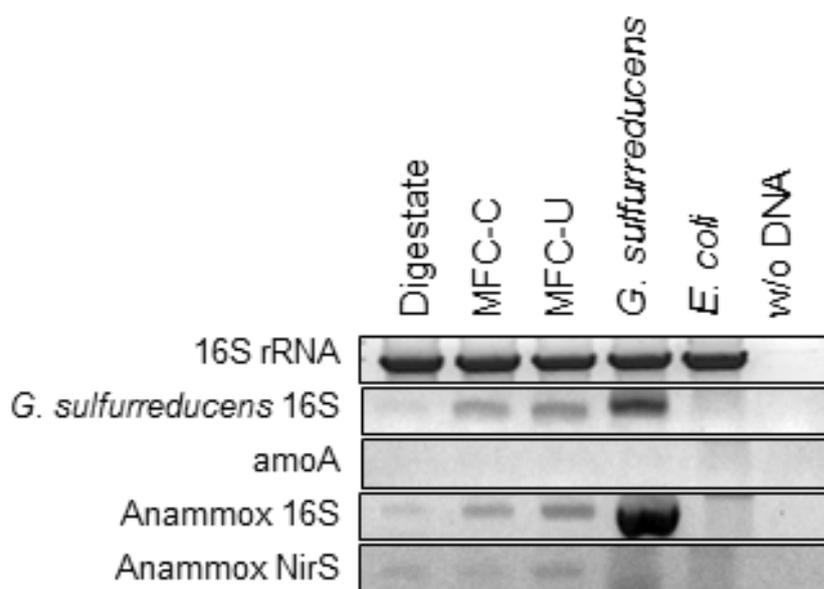
<b>Efficienza Coulombica – MFC-U</b>				
<b>Giorni</b>	<b>Q (C)</b>	<b><math>\Delta Q</math> (C)</b>	<b><math>\Delta COD</math> (mg/L O)</b>	<b>CE (%)</b>
0	0	0	0	0,0
1	182	182	1026	7,3
2	349	349	1112	13,0
3	539	539	1499	14,9
4	684	684	1684	16,8
5	809	809	2140	15,7

### **6.5 DISCUSSIONE**

Le due MFC sono state mantenute in esercizio per 48 giorni consecutivi rimpiazzando la soluzione anodica ogni volta che la differenza di potenziale ai capi dei due elettrodi ha raggiunto un valore prossimo allo zero. La MFC-U mostra da subito caratteristiche elettriche migliori riuscendo a produrre una differenza di potenziale accettabile già dal primo ciclo di funzionamento, mentre la MFC-C raggiunge il regime di funzionamento soltanto durante il quarto ciclo di funzionamento. In corrispondenza del quinto ciclo di funzionamento, una volta raggiunta una stabilità nella produzione dell'energia elettrica, sono state eseguite le analisi relative al consumo di COD e azoto totale delle MFC. La rimozione del COD è pari al 60,3% per la MFC-C e 68,3% per la MFC-U, mentre l'efficienza Coulombica è pari a 20,4% per la MFC-C e 15,7% per la MFC-U. L'assenza di gas nella camera anodica esclude la metanogenesi come causa principale del basso valore dell'efficienza Coulombica. Tuttavia, questa percentuale non altissima può essere attribuita alla presenza di nitrati, solfati e altri accettori di elettroni presenti nel digestato [Liu et al., 2004].

Durante il quinto ciclo di esercizio, l'azoto nella camera anodica è stato ridotto del 32,1% per la MFC-C e del 40,8% per la MFC-U. Nel compartimento catodico non sono state rilevate tracce di ammoniaca, nitrati e nitriti, avvalorando la tesi che l'azoto sia stato effettivamente trasformato nel compartimento anodico e che non sia diffuso attraverso la membrana scambiatrice di protoni. Un eventuale stripping dell'ammoniaca nel compartimento catodico è da escludere poiché non è stato utilizzato nessun flusso di aria. Questo consumo di azoto è quindi da attribuire sia alla formazione della nuova biomassa sia ad altri meccanismi di rimozione. In accordo con la letteratura, il consumo di azoto nella MFC può essere spiegato secondo numerosi meccanismi quali la

nitrificazione-denitrificazione, il processo anammox, la riduzione attraverso batteri litotrofi ossidanti o tramite processi di ossidazione dell'ammonio. Essendo il contenuto di ossigeno nel compartimento catodico sempre sotto il valore di 0,05 mg/l, la concentrazione dei nitrati diminuita nel tempo e il contenuto di nitriti nullo alla fine del processo, è ragionevole pensare che uno dei meccanismi responsabili della rimozione dell'azoto sia quello dell'ANAMMOX. Tuttavia sono necessari successivi esperimenti per stabilire quali siano gli altri meccanismi di rimozione coinvolti. Questa ipotesi è avvalorata da alcuni test condotti sul DNA comunità batteriche presenti nelle due MFC. Come mostrato nella figura 6.16, le bande indicano la presenza di batteri anammox sia nella MFC-C che nella MFC-U.

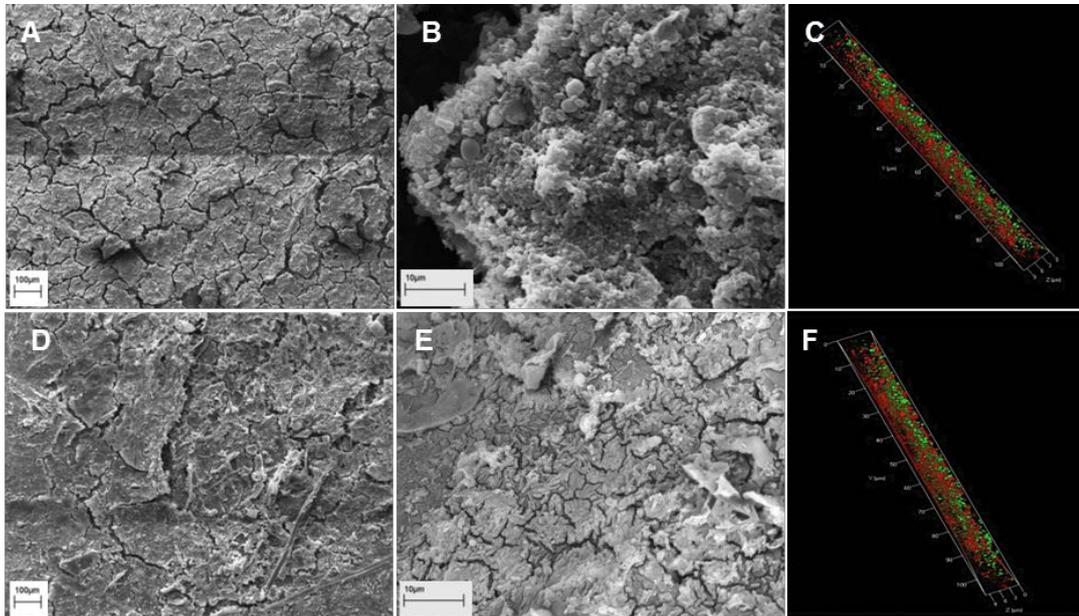


**Figura 6.19: PCR amplificata**

La morfologia del biofilm cresciuto su gli elettrodi è stata analizzata utilizzando un microscopio elettronico (SEM) con una tecnica a fluorescenza. I campioni dell'anodo delle dimensioni di 1 x 2 cm sono stati prelevati il giorno dopo l'alimentazione quando le celle hanno raggiunto il massimo della produzione dell'energia elettrica.

Le immagini del SEM ci mostrano che per tutti e due i reattori si è formato un biofilm sull'anodo (Figura 6.17 A e D) e lo spessore è simile ed è compreso tra il valore di  $141 \pm 30 \mu\text{m}$  to  $66 \pm 1 \mu\text{m}$ . Gli ingrandimenti proposti delle immagini B ed E mettono in risalto le differenze tra i due biofilm: la MFC condizionata è composta da una struttura multistrato, mentre quella non condizionata è composta da zone lisce e zone ruvide posizionate sulla superficie della matrice. La differenza di morfologia tra i due biofilm,

più essere dovuta alla pre-colonizzazione dell'anodo della MFC condizionata tramite una cultura pura di *Geobacter Sulfurreducens*.



**Figura 6.20: Immagini del Biofilm ottenute con il SEM: A e B si riferiscono alla MFC condizionata, mentre D ed E a quella non condizionata. La figura C mostra i batteri vivi (verde) e morti (rossi) della MFC condizionata, mentre la figura F riguarda la non condizionata.**

Le figure C e F mostrano la quantità di batteri viventi sulla superficie dell'anodo. Non si rilevano particolari differenze tra i due campioni, infatti, in tutte e due i casi i batteri viventi sono localizzati sullo strato più esterno del biofilm, forse a causa della maggior disponibilità di substrato in quella zona. Un'analisi quantitativa dei segnali rossi e verdi, ci permette di stabilire che il 30% dei batteri su i due anodi sono organismi viventi.

---

## CONCLUSIONI

In principio la tecnologia MFC è stata utilizzata per produrre energia elettrica dalla degradazione di sostanze organiche ma, alla luce di recenti studi, si dimostra valida anche nella rimozione di sostanze azotate diventando, di fatto, un'interessante alternativa ai processi consolidati di rimozione dell'azoto di reflui ad alto contenuto di ammoniaca. Quando si lavora con culture pure di *Geobacter Sulfureducens* e si usa acetato come substrato, la rimozione del carbonio nella camera anodica raggiunge anche il 100% [Bond and Lovely, 2003]. La produzione di energia elettrica dipende dalla quantità di sostanza organica trasformata e, di conseguenza, anche l'efficienza e le prestazioni. Infatti, l'efficienza Coulombica non è altro che il rapporto tra la quantità di elettroni generati e il consumo di carbonio espresso come variazione di COD, ovvero, la quantità di ossigeno necessaria all'ossidazione dei composti organici e inorganici presenti nell'acqua. Il valore di questa efficienza dipende anche dal tipo di substrato utilizzato, infatti, con l'acetato si raggiungono valori di CE compresi tra il 65 e 84%, con il glucosio tra il 14 e il 20% e con i reflui intorno al 8% [Lee et al., 2008]. Quando si utilizzano reflui industriali o agricoli, il valore dell'efficienza Coulombica diminuisce a causa della presenza di molti composti non organici, che fanno aumentare il valore del COD e non sono utili dal punto di vista della produzione di energia elettrica. Nel lavoro proposto, il valore iniziale del COD dell'alimentazione è di 3134 mg/L di ossigeno, di cui il 71% proviene dal digestato e il 29% proviene dal terreno per i *Geobacter* a base di acetato. La rimozione massima del COD è stata del 60,3% per la MFC-C e del 68,3% per la MFC-C, mentre l'efficienza Coulombica è stata del 20,4% per la MFC-C e del 15,7% per la MFCU. L'aggiunta di una soluzione contenente acetato all'alimentazione fa sì che il valore della CE sia più alto di quello trovato in letteratura. Invece, la rimozione dell'azoto, è stata del 32,1% per la MFC-C e del 40,8% per la MFC-U.

L'azoto rimosso è stato completamente rielaborato nei processi metabolici dei batteri e non c'è stato nessun passaggio di ammoniaca nella camera catodica. Infatti, dalle analisi effettuate nel compartimento anodico non si rilevano tracce di nitriti, nitrati e ammoniaca. Un eventuale stripping dell'ammoniaca è da escludere in quanto non sussistono le condizioni ottimali e non vi è presenza di areazione nel compartimento catodico. Tuttora non si conosce la totalità dei meccanismi coinvolti nella trasformazione dell'azoto nella camera anodica, ma dalle analisi microbiologiche si

evinces che il processo ANAMMOX sia uno dei responsabili della rimozione. Ulteriori studi si rendono necessari per stabilire quali siano gli altri meccanismi e consorzi batterici coinvolti nella rimozione dell'azoto.

Questo lavoro è uno studio batch preliminare che pone le basi per una futura applicazione del processo in ambito industriale. Infatti, si potrebbe realizzare un reattore di dimensioni contenute che lavori in continuo rimuovendo contemporaneamente azoto e carbonio. Questo reattore potrebbe essere una soluzione valida ed economica per tutte quelle realtà agricole che utilizzando impianti di cogenerazione con digestore anaerobico. Infatti, il reattore dal semplice design si potrebbe inserire direttamente a valle del digestore anaerobico e sarebbe in grado di lavorare direttamente con il digestato in uscita o con la sua frazione liquida.

---

## BIBLIOGRAFIA

- Aldrovandi A., Marsili E., Stante L., Paganin P., Tabacchioni S., Giordano A., 2009, “Sustainable power production in a membrane-less and mediator-less synthetic wastewater microbial fuel cell”, *Bioresource Technology* 100 (2009) 3252–3260
- Amatya I.M., Kansakar B. R., Tare V., Fiksdal L., 2009, “Impact of temperature on biological denitrification process”, *Journal of the Institute of Engineering*, Vol. 7, No. 1, pp. 1-6
- Baunthiyal M., Ranghar S., 2013. “Accumulation of fluoride by plants: potential for phytoremediation”. *Clean – Soil, Air, Water*, 41 (9999), 1–6
- Bodalo A., Gomeza J.L., Gomeza E., Leon G., Tejera M., 2005, “Ammonium removal from aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes”, *Desalination* 184, 149–155
- Buykx S.E., van den Hoop M.A., de Joode P., 2004, “Simultaneous extraction of bromide, chloride, fluoride and sulfate from soils, waste- and building materials.”, *J. Environ. Monit.*, 6, 552
- Cheng S, Liu H., Logan B.E. , 2006, “Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure”, *Electrochemistry Communications* 8 489–494
- D.M. 293/99, “Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo”, G.U. n. 185 del 21/10/99.
- Di Palma L., Gonzini O., Mecozzi R., 2011. “Use of different chelating agents for heavy metal extraction from contaminated harbour sediment” *Chem. Ecol*, 27:97–106
- Di Palma L., Mancini D., Petrucci E., 2012A. “Experimental assessment of chromium mobilization from polluted soil by washing” *Chem. Eng. Trans.*, 28:145-150
- Di Palma L., Verdone N., 2012B. “Metals extraction from contaminated soils: model validation and parameters estimation”, *Chem. Eng. Trans.*, 28:193-198.
- Dijkman H, Strous M. “Process for ammonia removal from wastewater”. Patent 1999; PCT/NL99/00446
- Du Z., Li H., Gu T. 2007, “A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy”, *Biotechnology Advances* 25 (2007) 464–482
- Environmental Protection Agency (EPA), 1999, “Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$ , values”
- Environmental Protection Agency (EPA), 2002, “Nitrification”
- Environmental Protection Agency (EPA), 2007, “Denitrifying Filters”

- Glass C. and Silverstein J., “*Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrate accumulation*”, *Wat. Res.* Vol. 32, No. 3, pp. 831±839
- Haidouti C., 1995, “*Effects of fluoride pollution on the mobilization and leaching of aluminum in soils*”, *The Science of the Total Environment* 166 , 157-160
- Hamby D.M. 1996. “*Site remediation techniques supporting environmental restoration activities—a review*”. *Science of The Total Environment*, 203-224, 191
- Harrington L. F., Cooper E. M., and Vasudevan D., 2003, “*Fluoride Sorption and associated aluminum release in variable charge*”, *Journal of Colloid and Interface Science* 267, 302–313
- Hell F., Lahnsteiner J., Frischherz H., Baumgartner G., 1998, “*Experience with full-scale electrodialysis for nitrate and hardness removal*”, *Desalination* 117 , 173-180
- Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., Van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. 1998, “*The sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water*”, *Water Science and Technol*, Vol. 37, Issue 9, 135-142
- Jang M., Hwang J.S., Choi S., Park J.K., 2005 “*Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents*”. *Chemosphere* 60, 344–354
- Jetten M.S.M., Horn SJ, van Loosdrecht MCM. 1997 “*Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system*”. *Water Sci Technol* , 35:171– 80.
- Jetten M.S.M., Strous M, van de Pas-Schoonen KT, Schalk J, van Dongen UGJM, van de Graaf AA, Logemann S., Muyzer G., van Loosdrecht M.C.M., Kuenen J.G. 1999, “*The anaerobic oxidation of ammonium*”. *FEMS Microbiol Rev* , 22:421– 37
- Jones R.D. and Hood M.A., 1980, “*Effects of Temperature, pH, Salinity, and Inorganic Nitrogen on the Rate of Ammonium Oxidation by Nitrifiers Isolated from Wetland Environments*”, *Microb. Ecol.* 6:339-347
- Karthikeyan M., Elango K.P., 2009. “*Removal of fluoride from water using aluminium containing compounds. Journal of Environmental Sciences*”, 21, 1513–1518
- Khin T. and Annachhatre A.P., 2004 “*Novel microbial nitrogen removal processes*”, *Biotechnology Advances* 22 , 519–532
- Kim J.R. , Zuo Y., Regan J.M., Logan B.E., 2008 “*Analysis of Ammonia Loss Mechanisms in Microbial Fuel Cells Treating Animal Wastewater*”, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 99, No 5
- Kuai L. and Verstraete W. , 1998 “*Ammonium Removal by the Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification System*”, *Applied and Environmental Microbiology*, 4500-4506
- Leakovic S., Mijatovic I., Cerjan-Stefanovic S., and Hodzic E., 2000, “*Nitrogen Removal From Fertilizer Wastewater by Ion Exchange*”, *Wat. Res.* Vol. 34, No. 1, pp. 185-190,

- Lee Y., Oa S. W., 2012, “*Desorption Kinetics and Removal Characteristics of Pb-Contaminated Soil by the Soil Washing Method: Mixing Ratios and Particle Sizes*”, Environmental Engineering Research 17(3) , 145-150
- Liu, C., Evett, J.B., 2002. “Soil properties, Testing, Measurement, and Evaluation” (5th ed.). Prentice-Hall, New York, USA.
- Liu H. and Logan B.E, 2004, “*Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane*”, Environ. Sci. Technol., 38, 4040-4046
- Liu H., Ramnarayanan R., Logan B.E., 2004, “*Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell*”, Environ. Sci. Technol., 38, 2281-2285
- Liu H., Cheng S., Logan B., 2005, “*Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration*”, Environ. Sci. Technol., 39, 5488-5493
- Logan B.E., Hamelers B. , Rozendal R., Schröder U., Keller J., Freguia S., Alterman P., Verstraete W., Rabaey K., 2006, “*Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology*”, Environmental Science & Technology, Vol. 40, No. 17.
- Logan B.E., Cheng S. , Watson V., Estadt G., 2007, “*Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells*”, Environ. Sci. Technol. 41, 3341-3346
- McQuaker N.R., Gurney M., 1977. Determination of Total Fluoride in Soil and Vegetation Using an Alkali Fusion-Selective Ion Electrode Technique. Anal. Chem. , 49 (1), pp 53–56
- Min B., Cheng S., Logana B.E., 2005 B “*Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells*”. Water Research 39, 1675-1686
- Mirsal ., 2004, “*Pollution Mechanisms and Soil-Pollutants Interaction*”, Springer
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., Protonotarios, V., 2006. “*Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities.*” Chemosphere, 63, 1632–1640
- Mulder A, van de Graaf AA, Robertson LA, Kuenen JG. 1995 “*Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor*”. FEMS Microbiol Ecol , 16:177– 84.
- Muller, E. B., A. H. Stouthamer, and H. W. van Verseveld. 1995 “*Simultaneous NH<sub>3</sub> oxidation and N<sub>2</sub> production at reduced O<sub>2</sub> tensions by sewage sludge subcultured with chemolithotrophic medium*”. Biodegradation 6:339–349.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. “*Remediation technologies for metal – contaminated soils and groundwater: an evaluation.*” Eng. Geol., 60, 193-201

- Oh S.E., Min B., Logan B.E., 2004, “*Cathode Performance as a Factor in Electricity Generation in Microbial Fuel Cells*”, Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 4900-4904
- Oh S.E and Logan B.E., 2006, “*Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells*”, Appl. Microbiol. Biotechnol. 70 – 162-169
- Park H.D., Noguera D. R., 2004, “*Evaluating the effect of dissolved oxygen on ammonia-oxidizing bacterial communities in activated sludge*”, Wat. Res. Vol. 34, No. 1, pp. 185-190,
- Pfenning K.S. and McMahon P.B. 1996, “*Effect of nitrate, organic carbon, and temperature on potential denitrification rates in nitrate-rich riverbed sediments*”, Journal of Hydrology 187 , 283-295
- Picioreanu C., Van Loosdrecht M.C.M. Heijnen J.J., “*Modelling the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm air suspension reactor*”, Wat.Sci. Tech., Vol 36, No 1, 147-156
- Polomski J., Flühler H. and Blaser P., 1982, “*Fluoride-Induced Mobilization and Leaching of Organic Matter, Iron, and Aluminum*”, Journal of Environmental Quality Vol.11 No. 3 , 452-456
- Rismani-Yazdi H., Carver S.M., Christy A.D., Tuovinen O. H., 2008, “*Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview*”, Journal of Power Sources 180, 683–694
- Saini P., Khan S., Baunthiyal M., Sharma V., 2012. “*Organ-wise accumulation of fluoride in Prosopis juliflora and its potential for phytoremediation of fluoride contaminated soil*”. Chemosphere, 633-635, 89.
- Schoeman J.J., Steyn A., 2003, “*Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa*”, Desalination 155 , 15–26
- Seifert K., Domka F., 2005, “*Inhibiting Effect of Surfactants and Heavy Metal Ions on the Denitrification Process*”, Polish Journal of Environmental Studies Vol. 14, No. 1 , 87-93
- Sposito G., 2008, “*The Chemistry of Soils*”, Second edition
- S.M., Ignjatovic L.M., Stevic M.C., Dordevic A., 2011. “*A comparison of sample extraction procedures for the determination of inorganic anions in soil by ion chromatography*”. J. Serb. Chem. Soc. 76 (5) 769–780 (2011)
- Strous M, Heijnen JJ, Kuenen JG, Jetten MSM, 1998. “*The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms*”. Appl Microbiol Biotechnol;50:589–96
- Third K, Sliemers OA, Kuenen JG, Jetten MSM. 2001 , “*The CANON system (completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria*”. Syst Appl Microbiol, 24:588– 96.

- Tsang D.C.W., Yip T.C.M., Lo I.M.C., 2001, “*Conceptual model and sensitivity analysis for simulating the extraction kinetics of soil washing*”, *Journal Soils Sediments* 11, 1221-1233
- Turner B. D., Binning P.J., Sloan S.W., 2008. “*A calcite permeable reactive barrier for the remediation of fluoride from spent potliner (SPL) contaminated groundwater. Journal of Contaminant Hydrology*”, 110-120, 95
- Uludag-Demirer S., Demirer G.N., Chen S., 2005, “*Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation*”, *Process Biochemistry* 40, 3667–3674
- van Dongen U, Jetten MSM, van Loosdrecht MCM., 2001 “*The SHARON-ANAMMOX process for treatment of ammonium rich wastewater*”. *Water Sci Technol* , 44:153– 60.
- Virdis B., Rabaey K., Yuan Z., Keller J. 2008, “*Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal*”, *Water Research* 42 , 3013 – 3024
- Virkutyte J., Sillanpää M., Latostenmaa P., 2002. “*Electrokinetic soil remediation - critical overview*”. *The Science of the Total Environment*, 289, 97-121
- Wang W., Li R., Tan J., Luo K., Yang L., Li H., Li y., 2002 “*Adsorption and Leaching of fluoride in soils of China*”, *Fluoride* Vol. 35 No. 2, 122-129
- World Health Organization (WHO), 2006, “*Fluoride in Drinking-Water*”
- Yang R., Luo C., Zhang G., Li X., Shen Z., 2012. “*Extraction of heavy metals from e-waste contaminated soils using EDDS*” *Journal of Environmental Sciences*, 24(11) 1985-1994
- Yoon H., Lim J.H., and Chung H.K., 2008, “*Ammonia Removal Model Based on the Equilibrium and Mass Transfer Principles*”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 29, No. 3
- You S.J., Tsai Y.P., Huang R.Y., 2009 “*Effect of heavy metals on nitrification performance in different activated sludge processes*”, *Journal of Hazardous Materials* 165, 987–994
- Zhang F. and He., 2012 “*Integrated organic and nitrogen removal with electricity generation in a tubular dual-cathode microbial fuel cell*”, *Process Biochemistry* 47, 2146–2151
- Zhang J.N., Zhao Q.L., Alterman P., You S.J., Jiang J.Q., 2006, “*Electricity generation in a microbial fuel cell with a microbially catalyzed cathode*”, *Biotechnol Lett* 30:1771–1776
- Zhang W., Lo I.M.C., 2006. “*EDTA enhanced washing for remediation of Pb- and/or Zn-contaminated soils.*” *J. Environ. Eng. ASCE*, 132, 1282-1288.
- Zhao F., Harnisch F., Schröder U., Scholz F., Bogdanoff P., Herrmann I., 2006, “*Challenges and Constraints of Using Oxygen Cathodes in Microbial Fuel Cells*”, Vol. 40, No. 17, *Environmental Science & Technology*

Zhou M., Zhu S., Liu Y., Wang H., 2013. “*Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil using approaching cathodes.*” *Clean – Soil, Air, Water*, 41(9999) 1-5

Zuo Y., Cheng S., Call D., Logan B. E. ., 2007, “*Tubular Membrane Cathodes for Scalable Power Generation in Microbial Fuel Cells*”, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3347-3353