

BIOINNOVA

FASI PROGETTUALI E RISULTATI OTTENUTI

SOGGETTO CAPOFILA

- **Fase progettuale 5, Attività 5.1.** In assenza degli impianti di gassificazione e pirolisi (Fase Progettuale 1, 2 e 3), DIPCHIM ha sviluppato un prototipo di pirolisi in scala di laboratorio (**Figura 2**), progettato in modo da massimizzare la capacità di feedstock processabile (fino a 1,6 kg di fanghi al giorno) e minimizzare la quantità di azoto richiesta per operare la pirolisi in condizioni di saturazione di azoto nella camera interna del reattore (**Figura 2B**).



Figura 2 – Vista generale del reattore di pirolisi (A) e particolare dell'elemento di chiusura del reattore (B) dotato di sistema di erogazione a raggiera dell'azoto

- **Fase progettuale 5, Attività 5.2.** Il processo di pirolisi è stato testato attraverso la produzione di biochar, utilizzando come feedstock miscele di fanghi biologici derivanti da due impianti di depurazione gestiti da G.I.D.A. e residui legnosi dal taglio di boschi di latifoglie della Toscana, prevalentemente a base di pioppo e quercia (**Tabella 1**). DIPCHIM si è occupato della caratterizzazione delle proprietà di superficie e della composizione dei materiali prodotti dai processi di pirolisi al fine di identificare i parametri di processo idonei per l'ottenimento dei biochar più performanti come mezzi di filtrazione di acque destinate al consumo umano (Attività 3.1) (**Tabella 2**). Il soggetto inoltre ha monitorato alcuni parametri richiamati dalla normativa UNI EN 12915-1/2009 relativa a materiali destinati al trattamento delle acque, quali

la cessione di IPA e selezionati elementi dai medesimi materiali (Attività 3.2) (**Tabella 3**). Questi risultati evidenziano come nessuna delle condizioni adottate consente di ottenere biochar in linea con gli standard UNI EN 12915-1. Si è quindi deciso di operare un trattamento chimico acido sul materiale, sfruttando una soluzione di risulta da un processo di gassificazione di biomasse legnose brevettato da Romana Maceri Centro Italia (BioDea®). Sul materiale B9, che detiene la maggior percentuale di fango nel feedstock (30%) e l'area superficiale specifica più elevata ($389 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) dopo il lavaggio con BioDea®, è stato applicato un successivo trattamento termico per aumentare la sua area superficiale (+20%) e quindi le sue proprietà adsorbenti.

Tabella 1 – Matrice degli esperimenti di produzione di biochar e valori medi delle rese (n=12, deviazione standard tra parentesi) ottenuti come percentuali della materia prima essiccata. I rifiuti legnosi sono stati principalmente quercia (A) o pioppo (B).

Biochar	Tipologia di rifiuto legnoso	Tipo di fango	Temperatura (°C)	Tempo di contatto (min.)	Percentuale di fango	Resa (%)
B1	A	-	450	120	0	31 (1)
B2	A	-	650	60	0	20 (4)
B3	B	-	850	120	0	18 (2)
B4	B	Calice	450	60	15	34 (4)
B5	A	Vernio	650	120	15	30 (1)
B6	B	Vernio	850	60	15	31 (1)
B7	A	Vernio	450	60	30	37 (2)
B8	B	Calice	650	120	30	31 (6)
B9	A	Calice	850	60	30	34 (8)

Tabella 2 – Composizione elementare dei biochar (%) e pH al punto di zero carica di biochar

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	pHPZC
B1	61.4 (0.4)	2.1 (0.1)	0.42 (0.04)	<0.05(*)	30 (1)	5.8 (0.2)
B2	77.4 (0.2)	1.2 (0.1)	0.31 (0.02)	<0.05(*)	12 (2)	9.6 (0.3)
B3	79.8 (0.4)	0.8 (0.3)	0.18 (0.02)	<0.05(*)	12 (2)	9.7 (0.3)
B4	55.2 (0.2)	1.6 (0.1)	2.1 (0.1)	<0.05(*)	30 (1)	6.9 (0.2)
B5	64.0 (0.6)	1.1 (0.1)	0.94 (0.09)	<0.05(*)	11 (1)	9.5 (0.5)
B6	57 (5)	0.7 (0.4)	0.6 (0.1)	<0.05(*)	15 (6)	9.9 (0.3)
B7	47.5 (0.2)	1.6 (0.1)	2.0 (0.1)	<0.05(*)	20 (1)	6.4 (0.3)
B8	64.1 (0.2)	1.2 (0.2)	1.3 (0.1)	<0.05(*)	10 (2)	9.5 (0.2)
B9	64.9 (0.7)	0.8 (0.3)	0.9 (0.1)	<0.05(*)	6 (2)	10.1 (0.3)

(*) Limite di rilevabilità

Tabella 3 – Contenuto di ceneri (%), concentrazioni di elementi selezionati ($\mu\text{g L}^{-1}$) e idrocarburi policiclici aromatici (IPA, ng L^{-1}) e valori di area superficiale specifica (SSA, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) di biochar. Sono riportati anche i limiti UNI EN 12915-1. In grassetto i valori eccedenti i limiti; n.a. = non applicabile.

	Ceneri	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Sb	Se	IPA	SSA
B1	6.7	0.49	<0.1 *	7.7	<0.1 *	1.9	<1*	0.2 7	<0.1*	164	34.3
B2	8.7	0.14	<0.1 *	33	<0.1 *	0	<1*	0.0 4	<0.1*	108	336
B3	6.9	2.4	<0.1 *	46	<0.1 *	0	<1*	2.2	0.69	19. 9	552
B4	11.8	25	<0.1 *	66	0.11	3.8	<1*	6.2	1.1	136	73.7
B5	22.5	0.69	<0.1 *	34	<0.1 *	0	<1*	1.1	0.38	139	258
B6	27.2	0.94	<0.1 *	18	<0.1 *	0	<1*	3.2	1.6	28	370
B7	29.0	5.1	<0.1 *	19	<0.1 *	1.4	<1*	4.2	2.0	0.4	16.9
B8	23.3	4.5	<0.1 *	59	<0.1 *	0	<1*	2.7	0.43	5.1	270
B9	27.4	0.39	<0.1 *	22	0.8	0	<1*	0.1 6	<0.1*	12	300
UNI EN 12915-1 limits	15	10	0.5	5	0.3	15	5	3	3	20	n.a.

* Limiti di quantificazione

- Fase Progettuale 5, Attività 5.3.** Successivamente, il soggetto ha studiato in acque di scarico reali le cinetiche e le isoterme di adsorbimento dei materiali prodotti mediante pirolisi (in assenza del reattore di gassificazione) nei confronti di selezionate classi di microinquinanti organici (Attività 2.2), quali coloranti e composti farmaceutici. Queste prove sono state condotte impiegando un carbone attivo commerciale, largamente utilizzato per l'affinamento di acque di scarico, come comparatore.
- Coloranti.** È stata studiata la rimozione di Blu di Metilene e Giallo Diretto, due coloranti ampiamente utilizzati nel Distretto Industriale Tessile di Prato. I dati di adsorbimento sono stati fittati impiegando il modello di Langmuir, ricavando così i massimi di adsorbimento (**Tabella 4**). Questi risultati mostrano come i trattamenti eseguiti consentono di ottenere un materiale caratterizzato da una capacità di adsorbimento di blu di metilene solo 2,5 volte inferiore a quella di un carbone attivo commerciale. Da sottolineare che questo risultato è significativamente superiore a quelli finora riportati in letteratura (Fan et al., 2016). Anche per il giallo diretto la capacità di adsorbimento massima da parte del biochar è molto simile a quella del carbone attivo. Trattandosi del primo studio condotto sull'adsorbimento del giallo diretto con biochar, non sono stati trovati dati in letteratura per confrontare le prestazioni del biochar prodotto in questo studio. È da notare che per il Giallo Diretto le capacità di adsorbimento dei due materiali carboniosi testati risultano assai più basse rispetto a quelle determinate per il blu di metilene, probabilmente a causa della dimensione significativamente più grande della prima molecola rispetto alla seconda

Tabella 4 – Massimi di adsorbimento (Qm, mg/g) relativi alla rimozione di blu di metilene e giallo diretto su biochar B9 e carbone attivo.

Materiale	Qm Blu di Metilene			Qm Giallo Diretto		
	Media	SD	RSD	Media	SD	RSD
Biochar B9	62	4	6,5	5,2	0,6	11,5
Carbone attivo	153	1	0.7	12	1	8,3

- **Antibiotici.** Sono stati selezionati sei antibiotici che risultano tra i più impiegati come farmaci ad uso umano e che sono riportati nelle Watch List di monitoraggio europeo 2018/840/EU e 2020/1161/CE (**Tabella 4**). Preliminarmente allo studio della rimozione di queste molecole mediante il biochar, è stato messo a punto un metodo analitico dedicato alla determinazione di 34 principi attivi appartenenti a varie classi farmacologiche (Renai et al. J. Chromatogr. A 1649 (2021) 462225). I dati di adsorbimento sono stati fittati utilizzando il modello di Langmuir, ricavando i massimi di adsorbimento riportati nella **Tabella 5**.

Tabella 5 – Massimi di adsorbimento (Qm, mg/g) relativi alla rimozione di antibiotici su biochar B9 e carbone attivo. n.d.= non disponibile

Materiale	Biochar B9			Carbone attivo		
	Media	SD	RSD	Media	SD	RSD
Amoxicillina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Levofloxacina	0,57	0,02	3,1	1,27	0,23	17,8
Ciprofloxacina	2,22	0,18	8,0	3,55	0,15	4,27
Azitromicina	0,34	0,02	4,81	0,29	0,02	6,35
Eritromicina	0,13	0,06	44,4	0,09	0,04	43,6
Claritromicina	0,65	0,05	7,7	0,26	0,05	19,56

Da questi dati si evince l'elevata efficienza del B9, che risulta comparabile con quella del carbone attivo commerciale. Il massimo di adsorbimento del biochar è sempre superiore a quello del carbone attivo, eccetto per LVF e CIP il cui Qm è rispettivamente 2,2 e 1,6 volte inferiore al carbone attivo. Si noti che gli esperimenti di adsorbimento isoterma di antibiotici sono stati condotti a concentrazioni di antibiotici molto più basse (1-100 µg L⁻¹) rispetto a quanto riscontrato in letteratura (5-200 mg L⁻¹) [*inter alias* Yang et al. Journal of Cleaner Production 375 (2022) 134149; Li et al. Environmental Science and Pollution Research 27 (2020) 22806–22817]. Queste condizioni sperimentali sono state scelte tenendo conto della concentrazione effettiva degli antibiotici rilevata nelle acque di scarico reali (2.1-5.7 µg/L). Ciò ha consentito di valutare in una matrice quanto più simile al caso reale la capacità di

adsorbimento degli antibiotici, seppur impedendo un confronto di quest'ultima con quella di altri materiali sviluppati in letteratura.

- Sistemi di fitodepurazione a flusso verticale in scala di laboratorio, in assenza e in presenza di piante emergenti (*Phragmites australis*), sono stati implementati con il biochar B9 come mezzo di filtrazione, investigando macroparametri di qualità dell'acqua (solidi sospesi, azoto e fosforo, assorbanza a 254 e 420 nm). Questo studio è stato effettuato in parallelo in sistemi aventi come substrato ghiaia, utilizzata in tradizionali sistemi di fitodepurazione. L'efficienza di trattamento di acque reflue è stata valutata su un periodo complessivo di otto mesi, monitorando nei flussi in entrata e in uscita dagli impianti la domanda chimica di ossigeno (COD), i cicli di azoto e fosforo, e l'assorbanza a 254 e 420 nm (parametri indicativi della presenza di microinquinanti organici) (vedi **Figure 3-4**).

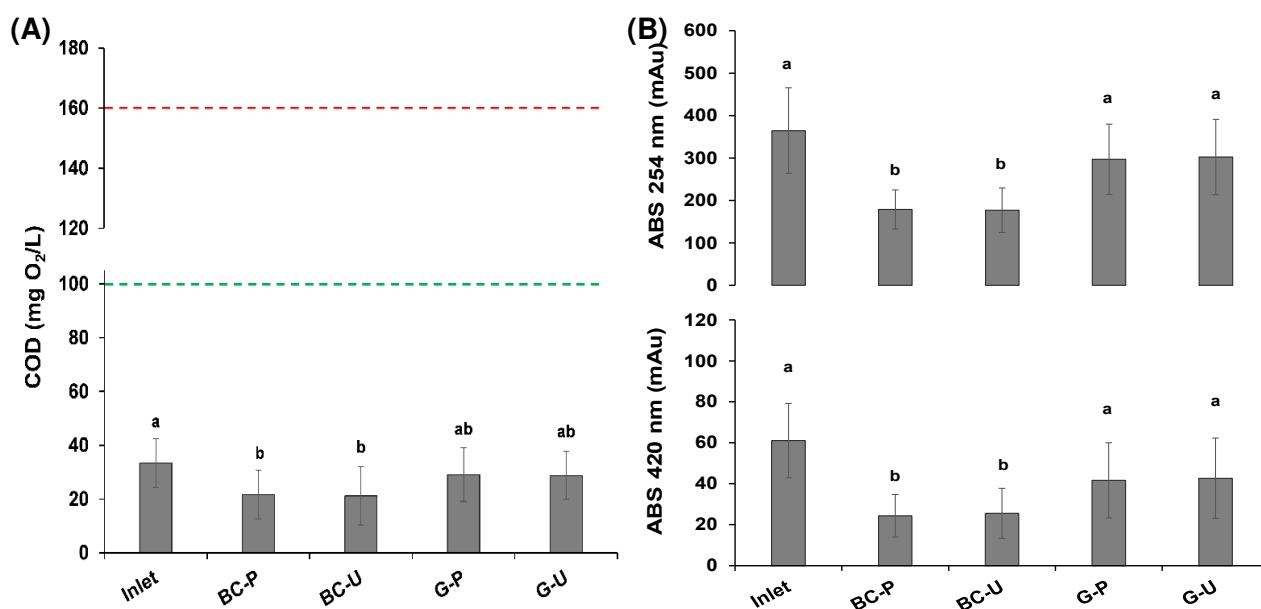


Figura 3 (A) - Concentrazioni medie COD (mg O₂/L). Le linee tratteggiate rosse e verdi indicano rispettivamente i limiti a livello italiano e comunitario per il rilascio di acque di scarico trattate in acque superficiali (D. Lgs 152/2006) e per il riuso in agricoltura di reflui trattati (D.M. 185/2003). **(B) – Valori di assorbanza medi misurati a 254 e 420 nm.** In ordine, si riportano i valori in entrata (Inlet) e in uscita nei sistemi con biochar (BC) o ghiaia (G), con piante (P) o in assenza di piante (U). Le barre di errore si riferiscono alla deviazione standard. Barre con lettere diverse sono statisticamente diverse secondo il test di Games-Howell per il confronto tra medie ($P < 0.05$).

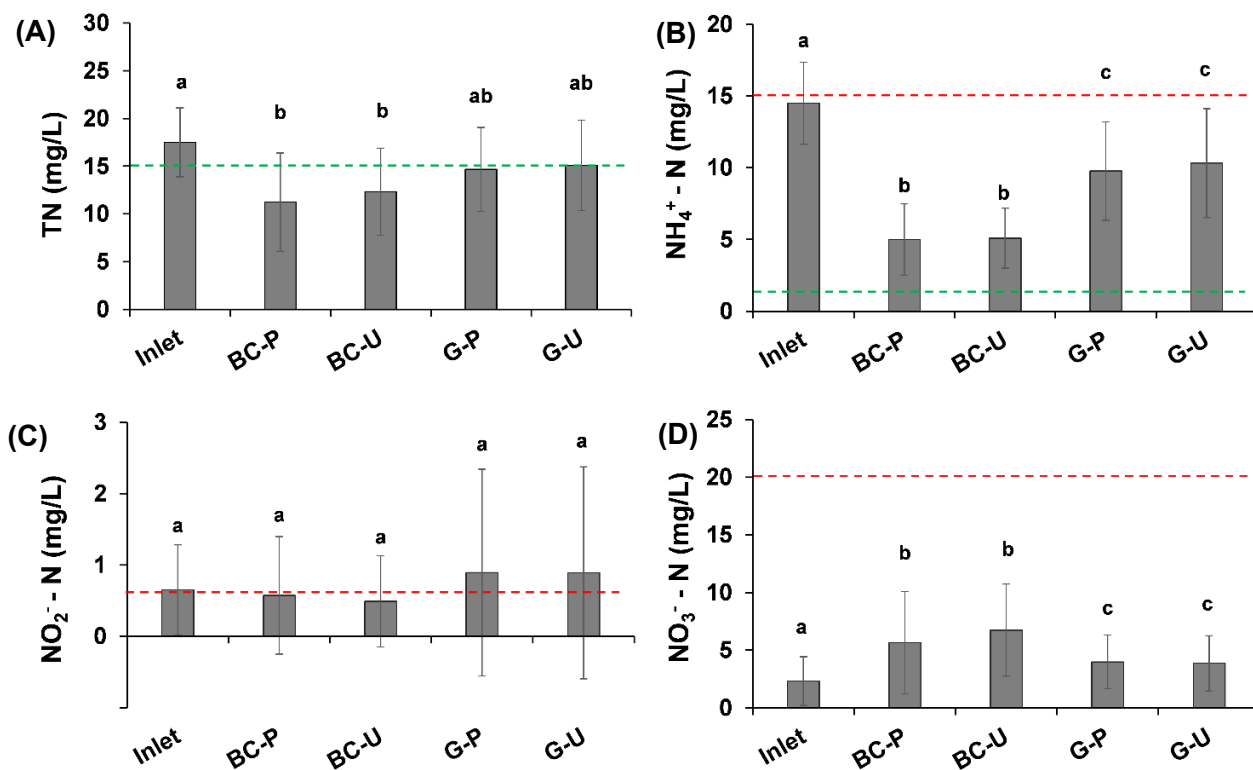


Figura 4 – Concentrazioni medie (mg/L) di azoto totale (A), azoto ammoniacale (B), azoto nitroso (C), e azoto nitrico (D). Le linee tratteggiate rosse e verdi indicano rispettivamente i limiti a livello italiano e comunitario per il rilascio di acque di scarico trattate in acque superficiali (D. Lgs 152/2006) e per il riuso in agricoltura di reflui trattati (D.M. 185/2003). In ordine, si riportano i valori in entrata (Inlet) e in uscita nei sistemi con biochar (BC) o ghiaia (G), con piante (P) o in assenza di piante (U). Le barre di errore si riferiscono alla deviazione standard. Barre con lettere diverse sono statisticamente diverse secondo il test di Games-Howell per il confronto tra medie ($P < 0.05$).

Nei sistemi integrati con il biochar si osserva un miglioramento statisticamente significativo del refluo in termini di riduzione di COD ($\Delta \approx 22\%$), di azoto ammoniacale ($\Delta \approx 35\%$) e di assorbanze a 254 e 420 nm (rispettivamente, $\Delta \approx 32-34\%$ e $\Delta \approx 28\%$), a confronto con i sistemi con ghiaia. La rimozione del fosforo (in forma di ortofosfato) si è rivelata essere maggiore nei sistemi con piante, sebbene non si siano evidenziate differenze statisticamente significative. La maggiore rimozione di materia organica, misurata come COD e assorbanza all'UV-Vis, può essere attribuita principalmente alle note proprietà adsorbenti del biochar, mentre per l'azoto i meccanismi di rimozione biologica sembrano prevalere. Complessivamente i risultati ottenuti per la rimozione di macroparametri indicano che l'integrazione dei sistemi di fitodepurazione con biochar può essere una valida soluzione per il miglioramento della qualità degli effluenti.

- Composti farmaceutici. È stata valutata l'efficienza depurativa dei sistemi integrati con biochar per la rimozione di microinquinanti organici emergenti ricercando 39 molecole (composti farmaceutici ed estrogeni presenti nelle watch list dal 2015 al 2020), nelle acque in ingresso e in uscita dagli impianti investigati. Dieci di questi composti (diclofenac, carbamazepina, atenololo, O-desmetilvenlafaxina, venlafaxina, fluconazolo, bisoprololo, levofloxacin, claritromicina, sulfametossazolo) sono stati determinati al di sopra dei limiti di quantificazione

con una certa continuità e sono stati scelti come molecole modello per studiare il comportamento degli impianti nella rimozione di questa tipologia di microinquinanti. È stato condotto uno studio dell'efficienza depurativa dei diversi microcosmi rispetto al tempo di lavoro dell'impianto e al carico idraulico complessivo. Per tutte le molecole investigate, indipendentemente dalla loro carica superficiale e dal loro indice di idrofobicità, gli impianti integrati con biochar mostrano una rimozione immediata pressoché quantitativa (85-100%). Il biochar, sfruttando il meccanismo di adsorbimento tipico dei materiali carboniosi dotati di una certa porosità, consente di rimuovere efficacemente microinquinanti organici fin dal primo giorno di utilizzo, cosa che non risulta possibile affidandosi esclusivamente ai processi di rimozione biologica.

Per la quasi totalità delle molecole la rimozione dei sistemi integrati con biochar è mantenuta a livelli soddisfacenti ($\geq 70\%$) fino alla decima settimana di funzionamento, ovvero dopo il trattamento di circa 850 L di acqua di scarico, dopodiché subisce una diminuzione che risulta essere di entità diversa in funzione della molecola considerata.

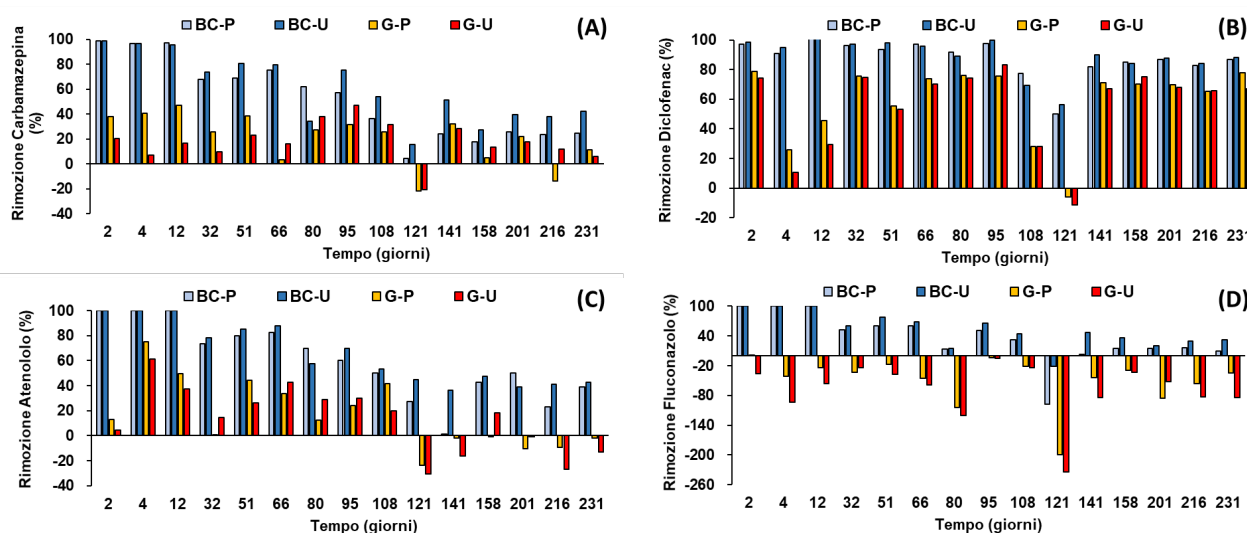


Figura 5 – Percentuali di rimozione in funzione dei giorni di funzionamento dell'impianto di quattro molecole rappresentative.

Negli impianti integrati con biochar: (A) la carbamazepina, nelle prime dieci settimane, mantiene una rimozione superiore al 75% mentre, alla ventesima settimana, mostra una rimozione pari al 27%; (B) il diclofenac esibisce percentuali di rimozione superiori al 80% per tutta la durata del trattamento; (C) l'atenololo mostra un andamento decrescente della rimozione rispetto al tempo, pur mantenendo valori superiori al 30%; (D) il fluconazolo mostra una rimozione pari solo al 15% dopo circa 80 giorni dall'avvio dell'impianto ed evidenzia rimozioni negative prevalentemente nei sistemi con ghiaia.

Tuttavia, nonostante l'andamento tendenzialmente decrescente dell'efficienza del biochar nella rimozione dei farmaci, l'utilizzo di questo substrato risulta decisamente conveniente se

paragonato alla ghiaia, dove è evidente un andamento randomico delle rimozioni, come per la carbamazepina e l'atenololo (**Figura 5**). Si notano inoltre delle rimozioni di valore negativo, che spesso sono osservate per i farmaci anche negli impianti di depurazione convenzionali, le quali sono state determinate, in questa ricerca, principalmente nei sistemi con ghiaia (valori più grandi in valore assoluto e frequenza di osservazione più elevata). Al contrario, nei sistemi integrati con biochar le rimozioni negative si sono verificate solo occasionalmente (**Figura 5D**). Le rimozioni negative sono probabilmente dovute all'ingresso negli impianti di particellato su cui sono adsorbite alcune delle molecole investigate. Queste durante il periodo di saturazione idraulica si solubilizzano e possono andare incontro a due diversi destini: essere adsorbite dal substrato (nel caso degli impianti con biochar) o rimanere in soluzione (nel caso della ghiaia). È opportuno evidenziare che nell'ambito dei sistemi integrati con biochar non emergono evidenze nette sulla rimozione di questi parametri tra i microcosmi piantumati e quelli privi di piante. L'effetto positivo del biochar nella rimozione dei farmaci risulta quindi molto maggiore rispetto al contributo dei processi di rimozione biologica, tipicamente più abbondanti nei sistemi piantumati rispetto ai non piantumati. La sinergia tra l'effetto adsorbente del biochar e di sostegno ai processi biologici operanti nei sistemi di fitodepurazione, accoppiato con l'assimilazione diretta da parte delle piante vegetali acquatiche, sembra massimizzare la resa di depurazione del refluo che attraversa l'impianto. Inoltre, nell'ambito del riutilizzo a fini agricoli delle acque di scarico, la riduzione della concentrazione di microinquinanti emergenti, come i farmaci, potrebbe rappresentare un importante punto di svolta e consentire l'effettivo riuso delle acque, limitando nettamente gli sprechi di questa fondamentale risorsa ambientale.

- Infine, con il supporto di Gestione Impianti Depurazione Acque S.p.A., DIPCHIM si è occupata di monitorare la rimozione di microinquinanti organici da parte dei materiali prodotti mediante pirolisi (in assenza del reattore di gassificazione) in esperimenti in colonna (Attività 2.3). L'andamento in **Figura 6** mostra una rimozione quantitativa di Blu di metilene per circa i primi 8 L di acqua filtrata (circa 11,8 mg per g di biochar). Quindi le concentrazioni salgono fino a raggiungere la concentrazione iniziale di circa 52 mg L⁻¹ per i successivi 10 L di acqua di scarico. Complessivamente la rimozione totale nelle colonne è stata di circa 21 mg per g di biochar, che è in ottimo accordo con il valore di Q_m determinato con gli esperimenti di adsorbimento isoterma

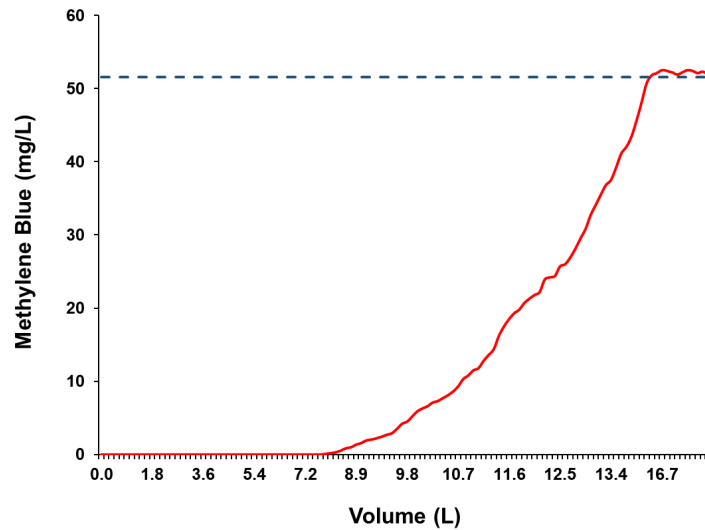


Figure 6 – Andamento della concentrazione di Blu di Metilene durante la filtrazione di circa 18 L di acqua di scarico fortificata con $51,6 \text{ mg L}^{-1}$ di Blu di Metilene. La linea tratteggiata indica la concentrazione iniziale di colorante nell'acqua di scarico fortificata.

- In maniera analoga, in collaborazione con Publiacqua S.p.A., l'impianto in colonna è stato implementato anche per lo studio in acque potabili dell'adsorbimento di prodotti laterali della disinfezione (ione clorito e materiale organico naturale) in acque potabili reali (Attività 3.3).
[Attività in fase di attuazione].