



# Verso un Futuro Sostenibile Attraverso la Scienza



**La Chimica per la salvaguardia del pianeta**

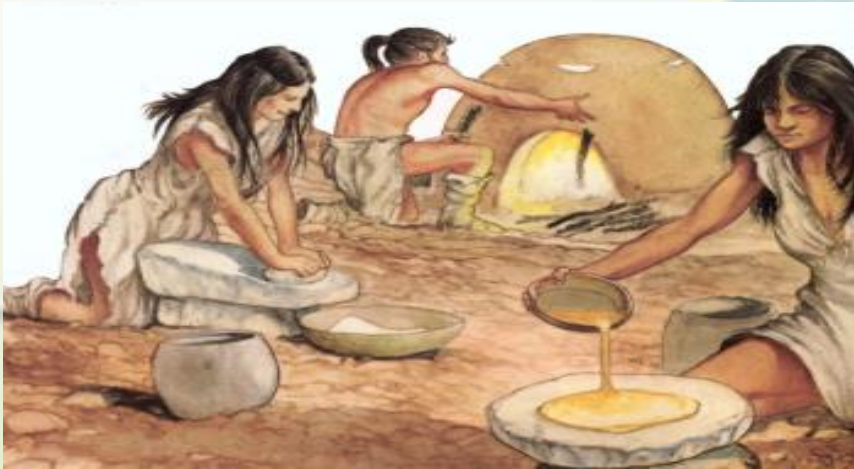
**Utilizzo di materiali non convenzionali per la depurazione**

***Gruppo di lavoro:***

***Dr. Marco Ginepro, Dr.ssa Giulia Costamagna***

# Uomo e l'ambiente

L'uomo fin dagli albori ha sempre cercato di modificare, riversando i prodotti di scarto nei terreni, nelle acque e nell'atmosfera che lo circonda.



# METODI TRADIZIONALI DI DEPURAZIONE



- Depurazione con fanghi attivi in coppia con impianto Nitro-Denitro
- Digestione anaerobica con produzione biogas
- Trattamento con membrane: Ultrafiltrazione e osmosi inversa

Impianti in grande scala non adatti per piccole realtà locali



# Inquinanti:

## Metalli:

Al, Cd, Cu, Cr, Ni, Mn, Pb, Zn

## Anioni metallici:

Cr(VI), As(III), As(V)

Fitofarmaci: Glifosato

Azoto: Nitrati

Ammonio

# Trattamento alternativo:

Biochar

Nanospugne

Zeoliti

# Il Biochar

- Il **biochar** è un materiale vegetale carbonioso ottenuto dalla conversione termochimica della biomassa in presenza di una percentuale nulla o sotto-stechiometrica di ossigeno.
- Le *caratteristiche chimiche e strutturali* del biochar dipendono strettamente da:
  - Biomassa di partenza (legno, erba, scarti di macellazione, ecc.)
  - Tecnica di produzione (pirolisi o pirogassificazione)
  - Condizioni di esercizio (T, P, ecc.)



# Produzione del biochar

**LABORATORIO: 12 essenze legnose**

Abete rosso

Giuggiolo

Fico

Noce

Ciliegio

Gusci di nocciole

Pruno

Gaggia

Sambuco

Nocciolo

Pioppo

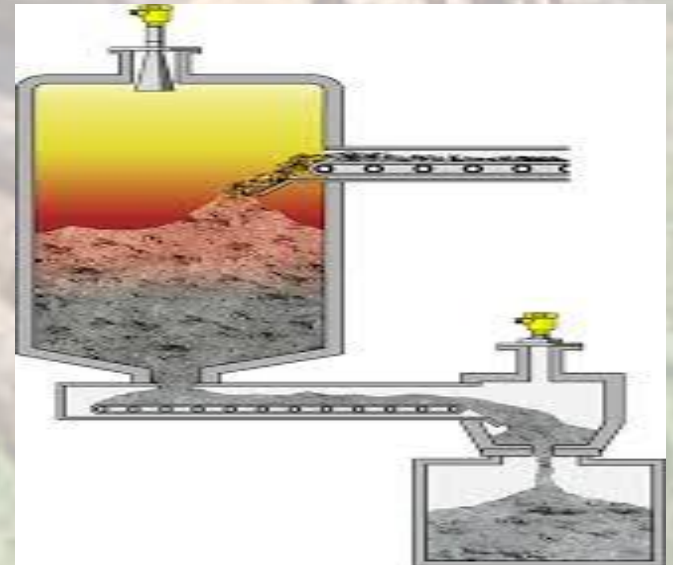
Tutolo di mais



Tre temperature di  
pirolisi:  
550, 800 e 1000 °C

**Biochar industriali:**

- Biochar commerciale da impianto di pirolisi
- Carbone attivo commerciale





# Risultati Biochar: tutte le essenze

Metallo	Abbattimento %
Alluminio	99 - 100
Cadmio	50 - 98
Cromo	55 - 100
Rame	60 - 99
Manganese	40 - 86
Nichel	45 - 96
Piombo	85 - 100
Zinco	50 - 94

## Condizioni operative:

- Concentrazione metalli:  
1 e 2 mg/l
- pH soluzione = 6
- Rapporto biochar/soluzione:  
1:50 (1 g in 50 ml soluzione)
- Tempo di contatto: 72 ore in  
agitazione

*La percentuale di abbattimento varia al variare del tipo di essenza utilizzata per la produzione di biochar e dalla temperatura di pirolisi*

# Risultati Biochar commerciale in matrice salina

Metallo	Abbattimento %
Alluminio	99
Cadmio	99
Cromo	98
Rame	99
Manganese	89
Nichel	67
Piombo	99
Zinco	97

## Condizioni operative:

- Concentrazione metalli: 2 mg/l
- pH soluzione = 8
- Rapporto biochar/soluzione: **1:50** (1 g in 50 ml soluzione)
- Tempo di contatto: 72 ore in agitazione

Percentuale di abbattimento molto buona anche in matrice salina



# Risultati Biochar commerciale

Metallo	Abbattimento %
Alluminio	99
Cadmio	46
Cromo	99
Rame	98
Manganese	2
Nichel	60
Piombo	99
Zinco	67

## Condizioni operative:

- Concentrazione metalli: 2 mg/l
- pH soluzione = 8
- Rapporto biochar/soluzione:  
**1:500** (0,1 g in 50 ml soluzione)
- Tempo di contatto: 72 ore in agitazione

**Percentuale di abbattimento molto buona per quasi tutti i metalli anche con basse quantità di biochar**

# Risultati Biochar: Arsenico

Abbattimento (24h)	pH	As (III)	As (V)
		Media (%)	Media %
<b>Carbone attivo</b>	7,6	61,3	81,8
<b>Biochar Commerciale</b>	8,7	80,3	63,7
<b>Biochar di fico</b>	10,6	<b>96,9</b>	<b>98,3</b>
<b>Biochar di sambuco</b>	10,5	<b>89,3</b>	73,7
<b>Biochar di noce</b>	10,3	<b>90,1</b>	<b>93,8</b>

## **Condizioni operative:**

- pH naturale del biochar
- Concentrazione As(III) o As(V) 1 mg/L
- Rapporto biochar/soluzione: 1:50
- Tempo di contatto: 24 ore in agitazione

# Le Nanospugne

Il termine Nanospugne (NS) si riferisce a una classe di materiali insolubili con porosità nanometrica e elevate proprietà di assorbimento o complessazione

## NS a base Ciclodestrinica

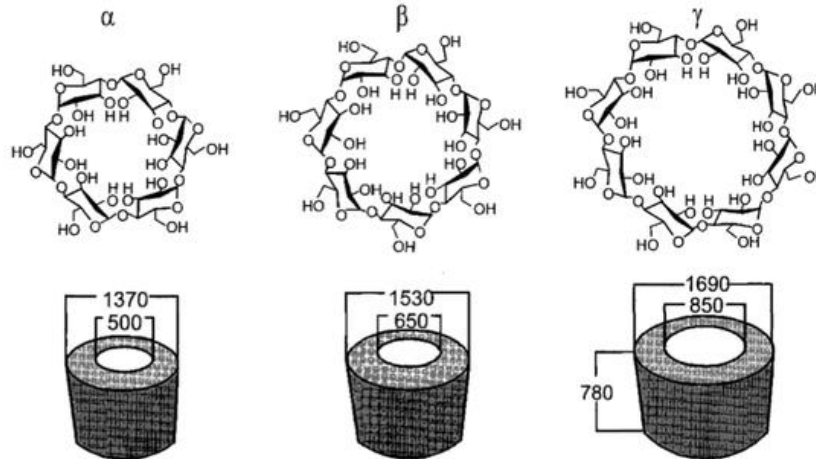
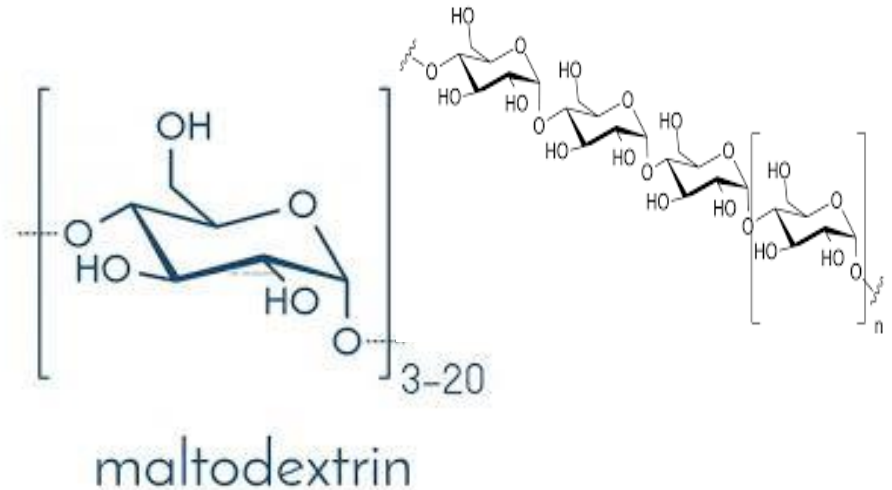


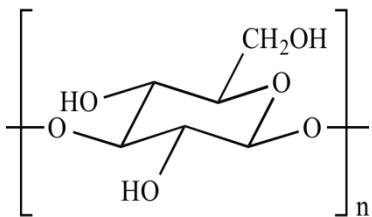
Figure 1. Structure of cyclodextrins (dimensions in pm).

## NS a base Maltodestrinica



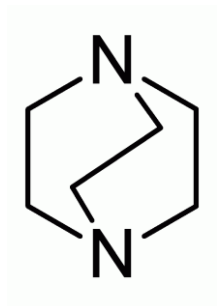
# Sintesi

Unità base



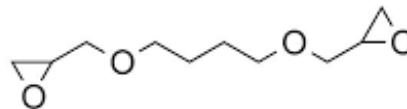
Maltodestrine

Iniziatore



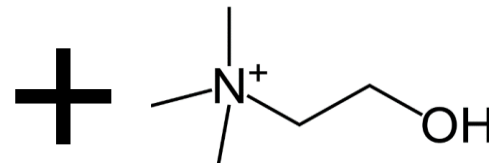
DABCO  
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

Epossido  
Cross linker



BDE  
1,4-Butanediol  
diglycidyl ether

Funzionalizzazione  
con carica positiva

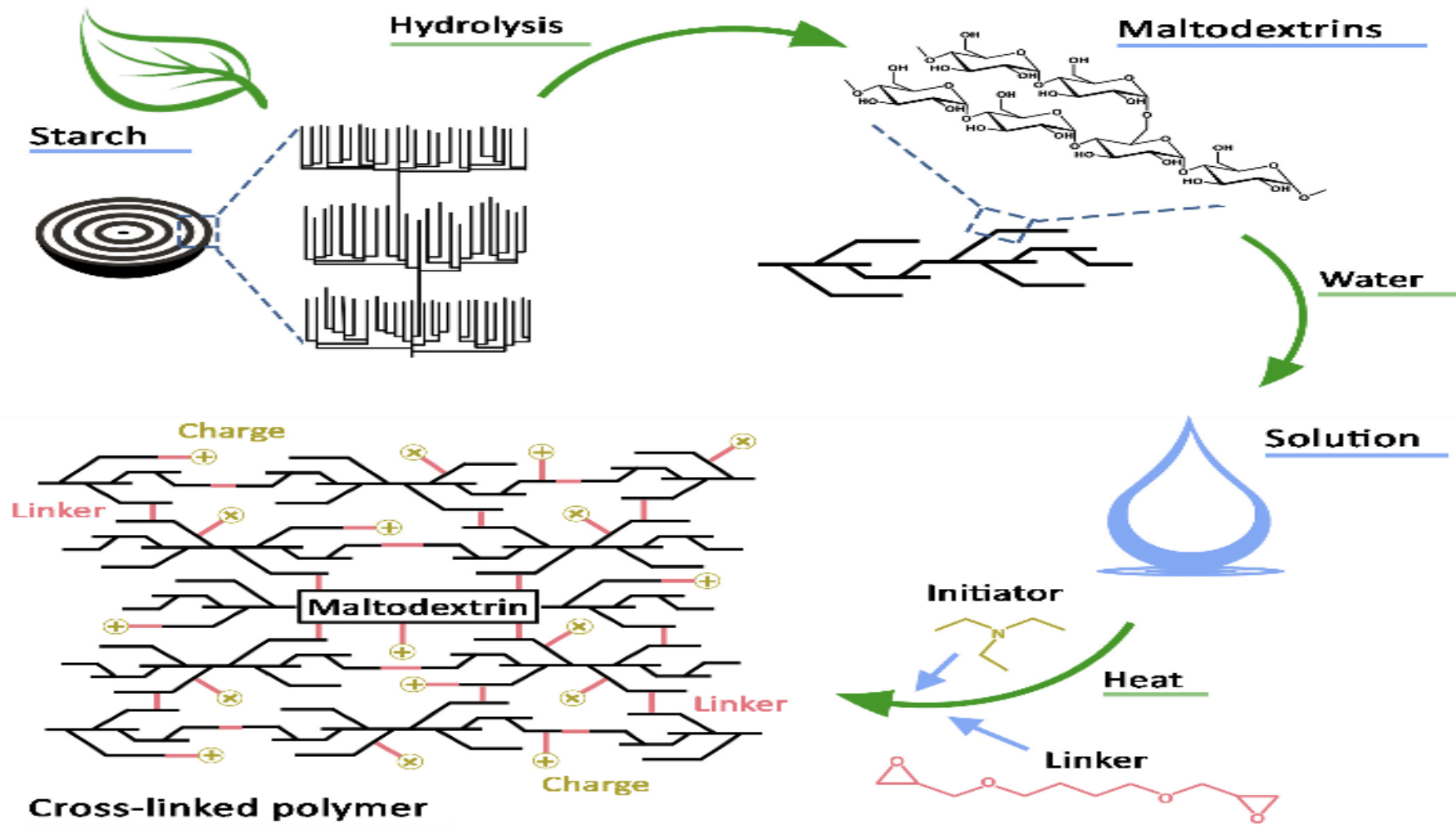


Choline

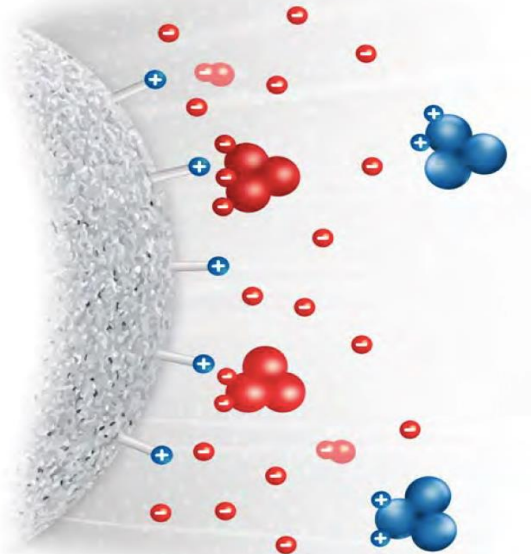
Si utilizza come maltodestrina il GLUCIDEX® (Roquette®) che si ottiene dall'amido di mais ed è utilizzato in diverse preparazioni alimentari

*Sono state sintetizzate **sei** diversi tipi di nanospugne con caratteristiche diverse*





# Le Nanospugne come scambiatore ionico



Anioni: Nitrati, solfati, fosfati

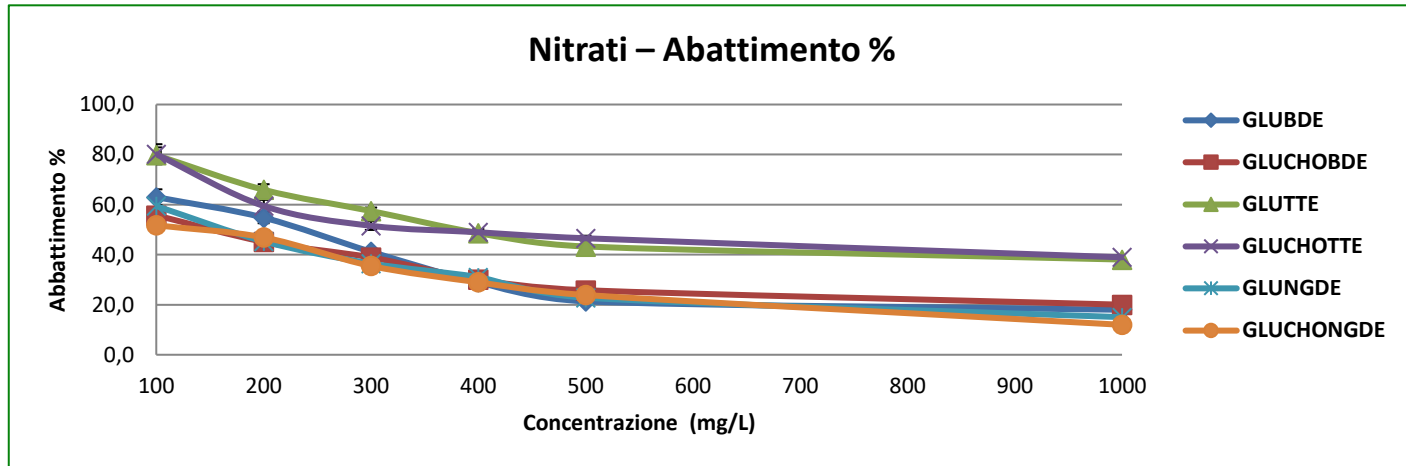
Anioni metallici: Cr(VI), As(III), As(V)

Fitofarmaci: Glifosato

# Resultati: Nitrati

Concentrazione di partenza	100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L	400 mg/L	500 mg/L	1000 mg/L
<b>Abbattimento</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
GLUCHOTTE	80,1	59,5	51,6	49,0	46,6	39,0
GLUTTE	79,7	65,9	57,4	48,6	43,2	38,0
GLUCHOBDE	55,6	45,1	38,9	30,0	25,8	20,0
GLUBDE	62,9	44,7	41,1	29,0	21,4	18,0
GLUNGDE	59,4	45,3	36,4	31,0	22,8	15,0
GLUCHONGDE	51,7	46,9	35,5	29,0	23,9	12,0

1 gr di materiale + 100 ml di soluzione, agitazione per 24h.  
*Quantità assoluta assorbita:*  
*8 - 39 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/g NS*



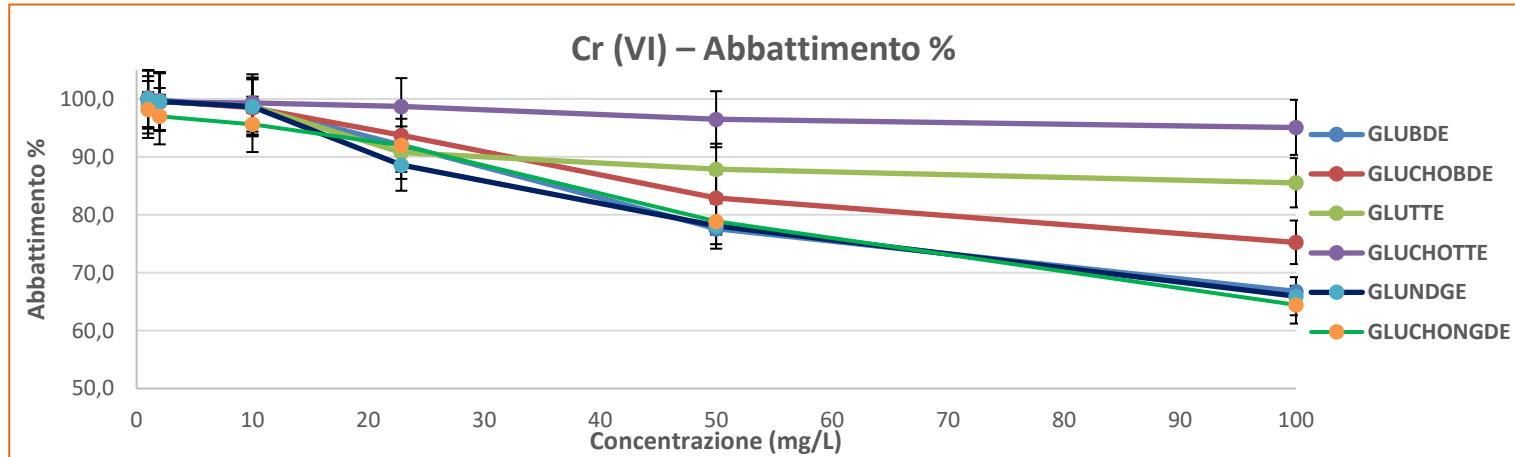
# Risultati: Cr (VI)

Concentrazione di partenza	1 mg/L	2 mg/L	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	100 mg/L
<b>Abbattimento</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
GLUCHOTTE	99,9	99,5	99,3	98,7	96,5	95,1
GLUTTE	99,0	99,5	98,8	90,8	87,9	85,5
GLUCHOBDE	99,9	99,7	98,5	93,7	82,9	75,2
GLUBDE	99,9	99,8	98,7	92,0	77,6	66,7
GLUNGDE	99,9	99,6	98,7	91,6	76,1	65,9
GLUCHONGDE	98,2	97,0	95,6	92,0	76,9	64,4

1 gr di materiale + 100 ml di soluzione, agitazione per 24h.

Analisi in (ICP-OES).

**LOD ICP-OES: 10 ppb**



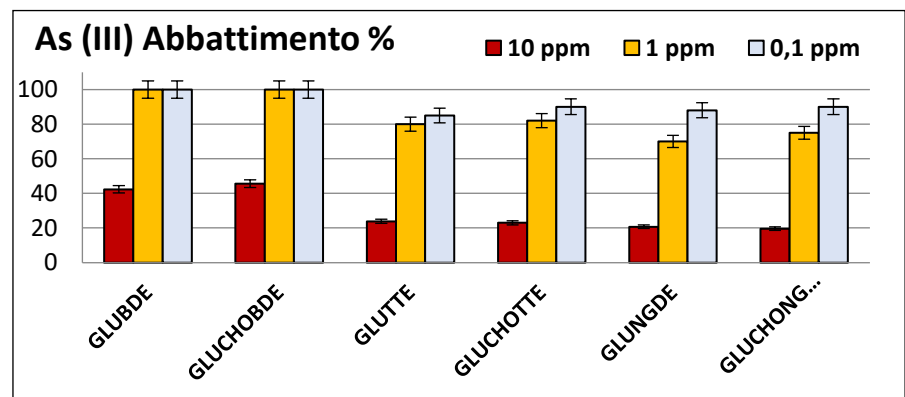
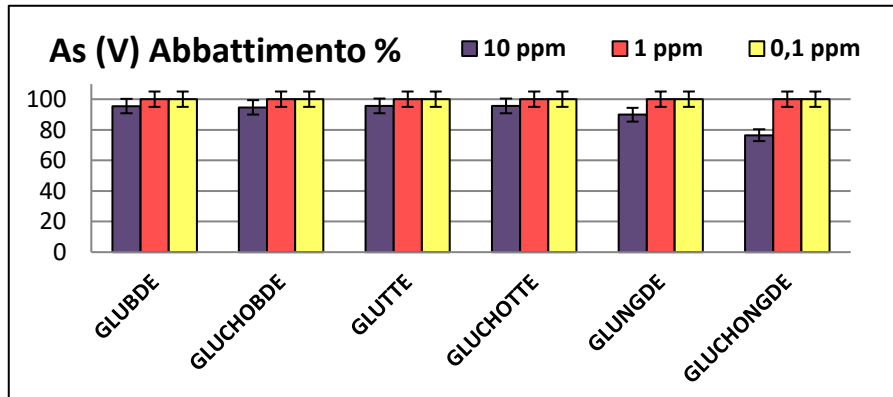


# Risultati Nanospugne: As (V) e As (III)

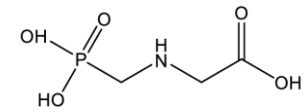
1 gr di materiale + 100 ml di soluzione, agitazione per 24h. Analisi in (ICP-OES). **LOD ICP-OES: 10 ppb**

As(V)	10 mg/L	1 mg/L	0,1 mg/L
<b>Abbattimento</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
GLUBDE	96	99,9	99,9
GLUCHOBDE	95	99,9	99,9
GLUTTE	96	99,9	99,9
GLUCHOTTE	96	99,9	99,9
GLUNGDE	90	99,9	99,9
GLUCHONGDE	76	99,9	99,9

As(III)	10 mg/L	1 mg/L	0,1 mg/L
<b>Abbattimento</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
GLUBDE	42	99,9	99,9
GLUCHOBDE	46	99,9	99,9
GLUTTE	24	80	85
GLUCHOTTE	23	82	90
GLUNGDE	21	70	88
GLUCHONGDE	20	75	90

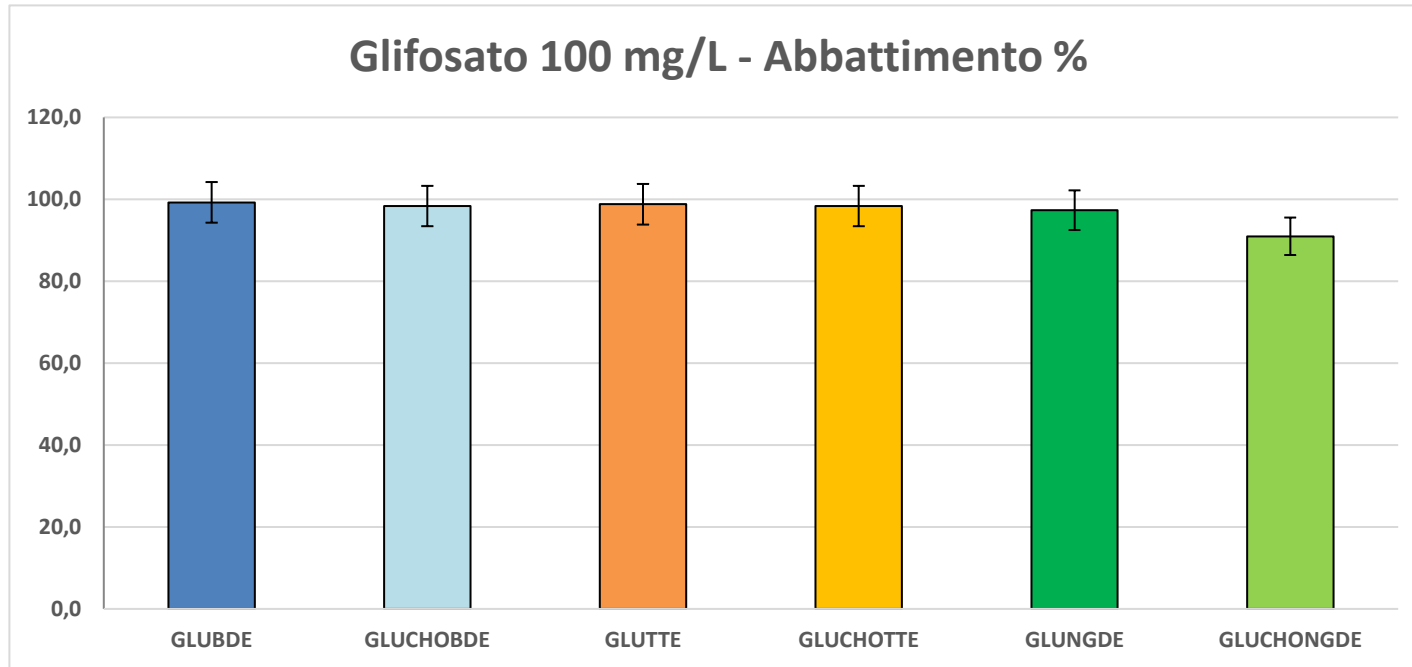


# Risultati: Glifosato



N-(Phosphonomethyl)-glycine (Glyphosate)

*...Work in progress...*



***LOD ICP-OES (come Glifosato): 0,5 mg/L***

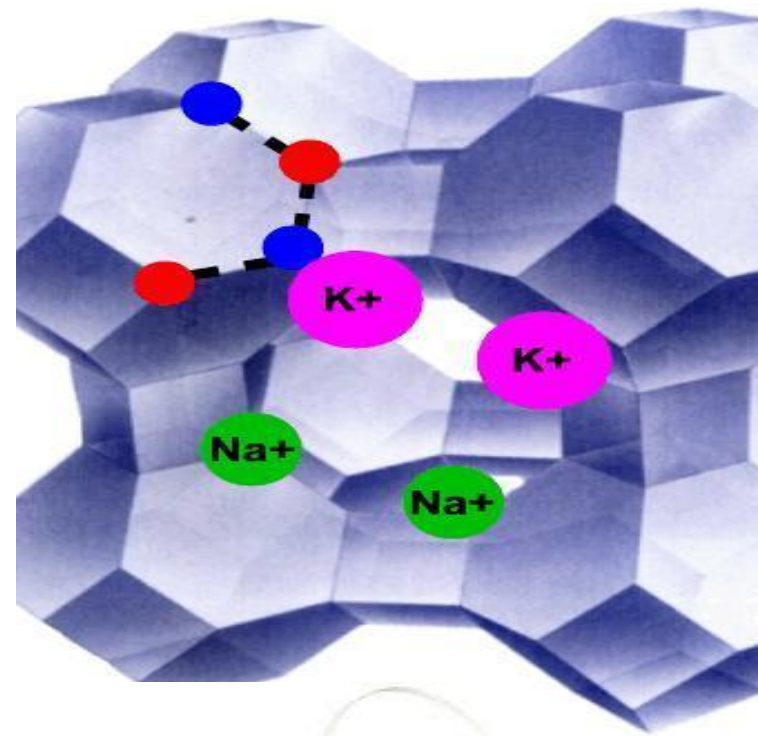
***Test preliminari – Alte concentrazioni di Glifosato: buoni risultati***

# Le Zeoliti

Le zeoliti sono dei materiali speciali, esse appartengono alla classe di minerali microporosi.

Per molti anni le zeoliti sono state utilizzate come **scambiatori cationici** per addolcire l'acqua (e sono tuttora utilizzate nei detersivi per questo scopo al posto dei fosfati).

*Esistono in natura almeno 40 forme di zeoliti ma il loro numero è stato di molto aumentato per via sintetica.*



# Le zeoliti e lo ione ammonio

Cationi con bassa energia di solvatazione come ( $\text{NH}_4^+$ ) in grado di liberarsi facilmente della sfera di idratazione



Sfruttare questo processo di scambio, per la *depurazione di acque e liquami ad alto contenuto di ammonio*.

**Selettività:**

$\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$





# L'AZOTO AMMONIACALE



*La zootecnia intensiva risulta essere tra le attività agricole con il maggiore impatto ambientale a causa della grande quantità di reflui prodotti in forma di liquami. I liquami zootecnici costituiscono un'ottima risorsa utilizzabile nel settore agrario. Se introdotti nei terreni in quantità maggiore rispetto alla capacità di smaltimento delle coltivazioni, possono creare problemi alle acque superficiali e profonde.*

**Dir. 91/676/CEE, nota come Direttiva Nitrati**

**vincoli allo spandimento in campo dei liquami**

- **340 kg** di azoto di origine zootecnica per ettaro all'anno nelle zone ordinarie
- **170 kg** di azoto per ettaro all'anno nelle zone classificate come vulnerabili ai nitrati (ZVN)

# Risultati zeolite: soluzioni sintetiche

Condizioni operative:

10 g di zeolite + 100 ml soluzione di ammonio in batch sotto agitazione

Volume (ml)	Concentrazione (mg/L)	Quantità assoluta (mg)	Abbattimento (%)
100	1000	100	65,2
100	100	10	92,8
100	10	1	99



# Risultati zeolite: parte liquida digestato suino

100 ml digestato suino filtrato (4000 mg/l  $\text{NH}_4^+$  a pH 8,5) + 40g zeolite



**Abbattimento: 99% in 24 h.**

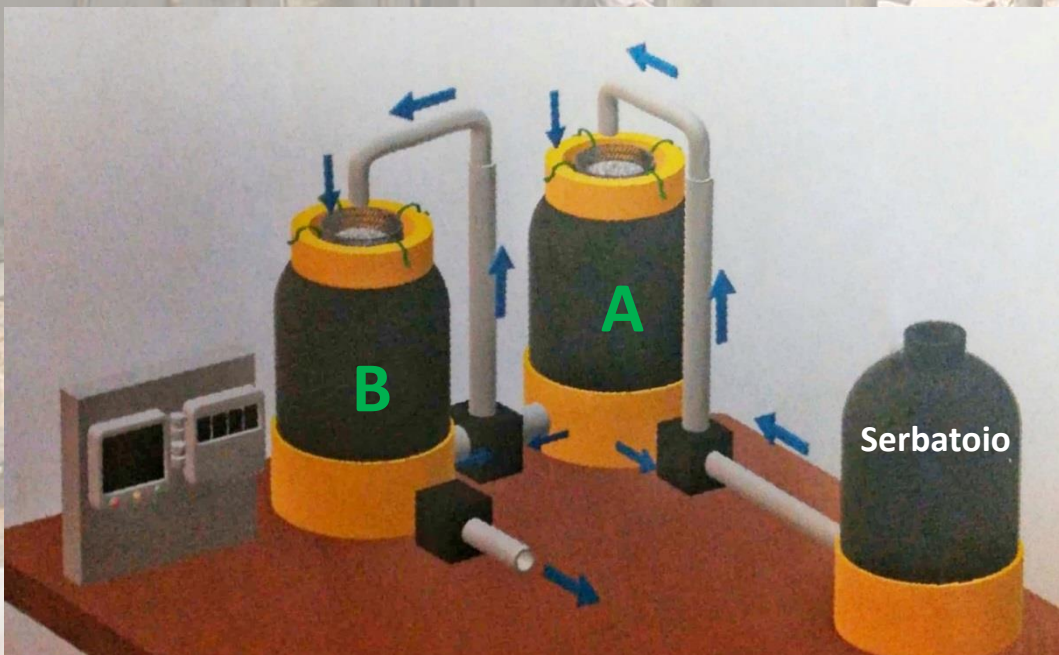
Sistema a percolamento continuo con 50g zeolite + 200 ml digestato suino tal quale



**Abbattimento: 82% in 24 h.**



# Impianto sperimentale



## Condizioni operative:

- A: 1 kg zeolite
- B: 0,2 kg zeolite

*Volume soluzioni: 5 litri*

*La soluzione è stata rinnovata dopo 24h, ma la zeolite utilizzata non è MAI stata cambiata durante la prova.*

Concentrazione IN Reattore A	Concentrazione OUT Reattore A	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / g zeolite Abbattuti Reattore A	Concentrazione IN Reattore B	Concentrazione OUT Reattore B	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / g zeolite Abbattuti Reattore B
5000	1173	19,14	1173	523	16,24
5000	2615	11,92	2615	2155	11,50
8052	6927	5,98	6927	6603	6,31
	Totale (mg/g)	<b>37,04</b>		Totale (mg/g)	<b>34,05</b>

## Riutilizzo delle zeoliti e nanospugne esauste

---

Questi materiali una volta esaurita la loro funzione di trattenere l'azoto, possono essere utilizzati come fertilizzante a lento rilascio di  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{NH}_4^+$



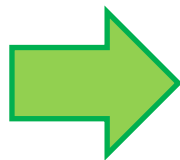


# PROVE DI RIUTILIZZO DEI MATERIALI ESAUSTI IN AGRICOLTURA

## PROVE DI ABBATTIMENTO

Sistema a percolamento:

- Simulante di un digestato suino:  
5 L  $NH_4HCO_3$  5000 (mg/L) pH=8 , 3 kg zeolite
- Simulante di un'acqua di falda inquinata:  
5 L  $KNO_3$  1000 (mg/L), 3 kg nanospugne



## PROVE IN CAMPO

Impianto di 8 piantine di fragole (cv *unifera Clery*) per ciascuna delle 5 tesi (1 testimone, 3 zeoliti e 1 nanospugne)





# DISCIPLINARE DI PRODUZIONE: PIANTE FUORI SUOLO

Testimone: no fertilizzante

Zeolite A++: 360 g di zeolite

Zeolite A+: 280 g di zeolite

Zeolite A: 200 g di zeolite

Caricate con  $\text{NH}_4^+$

600 g  
terriccio

Nanospugne: 200 g

Trattamento con  $\text{NO}_3^-$ ,  
effettuato una settimana dopo

*Non è stato possibile un diretto  
paragone con le altre prove  
come indicato dal Disciplinare*

## AZOTO FORNITO A INIZIO CICLO

Tesi	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> terriccio (g)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> terriccio (g)	g N totale iniziali
<b>TESTIMONE</b>	-	-	0,243 ± 0,09	2,015 ± 0,57	0,64 ± 0,27
<b>ZEOLITE A</b>	8 ± 1,10	-	0,243 ± 0,09	2,015 ± 0,57	6,87 ± 0,93
<b>ZEOLITE A+</b>	11,2 ± 1,28	-	0,243 ± 0,09	2,015 ± 0,57	9,36 ± 1,06
<b>ZEOLITE A++</b>	14,4 ± 1,21	-	0,243 ± 0,09	2,015 ± 0,57	11,84 ± 1,11
<b>NANOSPUGNE</b>	-	0,72 ± 0,34	0,243 ± 0,09	2,015 ± 0,57	0,81 ± 0,22

Azoto fornito dai due materiali in esame con le rispettive quantità

Azoto fornito dal terriccio tal quale nelle due diverse forme

# APPARATO EPIGEO

Tesi	AUMENTO % NUMERO FOGLIE
TESTIMONE	3,3 %
ZEOLITE A	48,6 %
ZEOLITE A+	51,7 %
ZEOLITE A++	53,2 %
NANOSPUGNE	77,8 %





## FRUTTI PRODOTTI PER TESI



<b>Tesi</b>	<b>Numero di frutti totali raccolti a fine ciclo</b>	<b>Peso totale frutti raccolti (g)</b>	<b>Numero stoloni a fine ciclo</b>
<b>TESTIMONE</b>	28	158	0
<b>ZEOLITE A</b>	43	212	7
<b>ZEOLITE A+</b>	32	122	8
<b>ZEOLITE A++</b>	53	231	10
<b>NANOSPUGNE</b>	22	123	5

# Conclusioni 1

*Lo studio condotto sui materiali testati quali **biochar, nanospugne e zeoliti**, ha permesso di evidenziare che sono in grado di trattenere **metalli, fitofarmaci, l'azoto ammoniacale e nitrico**. Queste tecniche non sostituiscono quelle convenzionali ma possono risolvere problematiche ambientali locali.*

# Conclusioni 2

- ✓ Le piante di fragole trattate con azoto provenienti da zeoliti e nanospugne hanno riportato un miglioramento dell'apparato aereo della pianta con un aumento percentuale del numero di foglie e, anche a fine ciclo, la pianta è rimasta verdeggiante e ricca di foglie
- ✓ Per i frutti si è notato un lieve aumento di produzione per i trattamenti con la zeolite e un sapore migliore del frutto.





***Grazie per l'attenzione***