

## Short Term Mobility

Anno 2016

### Relazione Scientifica Conclusiva

- Titolo del programma:* Applicazione di tecnologie bioelettrochimiche per il recupero dei nutrienti da reflui agro-industriali
- Fruitore:* Dott. Bernardino Virdis
- Istituto di afferenza:* Advanced Water Management Centre (AWMC) – The University of Queensland (Australia)
- Qualifica:* Ricercatore
- Proponente:* Dott. Ing. Stefano Milia, Ricercatore III Liv.
- Istituto ospitante:* Istituto di geologia ambientale e geoingegneria (IGAG-CNR),  
Sede Secondaria di Cagliari
- Periodo di attività:* 17-28 Ottobre 2016

#### Sintesi delle attività svolte

---

*Introduzione.* La crescente domanda a livello globale di cibo e biomasse ha determinato un incremento della richiesta e dell'impiego di nutrienti (azoto e fosforo), immessi nell'ambiente attraverso concimi e altri prodotti agrochimici. Il loro progressivo accumulo, dovuto all'impiego di pratiche agricole inefficienti e allo sversamento in ambiente di scarichi non adeguatamente trattati, ha causato un sensibile deterioramento della qualità del suolo e dell'acqua.

In questo contesto, l'approccio promosso a livello internazionale e basato sul concetto di economia circolare prevede, con particolare riferimento all'acqua, lo sviluppo di sistemi efficienti per il recupero dei nutrienti dai reflui. A tal fine, la concreta possibilità di impiegare tecnologie innovative di tipo bioelettrochimico (MET, microbial electrochemical technology) in alternativa ai processi chimico-fisici convenzionali (molto costosi ed energivori), ha recentemente suscitato un forte interesse in seno alla comunità scientifica.

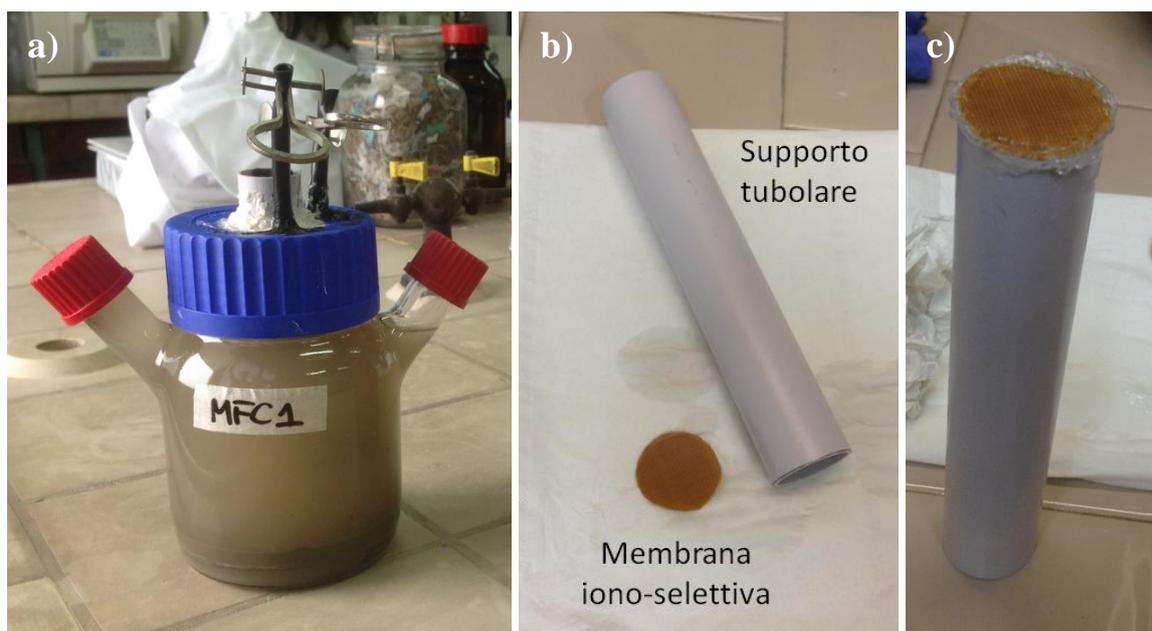
Il progetto proposto ha avuto come obiettivo principale il consolidamento delle basi per l'avvio, presso i laboratori dell'IGAG-CNR, di un filone di ricerca incentrato sul recupero dell'ammoniaca da reflui di tipo agro-industriale mediante MET, grazie al contributo scientifico fornito dal Fruitore (ricercatore tra i più esperti e qualificati in questo settore) relativamente alla messa a punto degli apparati sperimentali e delle metodiche analitiche per il monitoraggio dei processi elettrocatalitici coinvolti.

*Scelta dei materiali e allestimento delle attrezzature.* Il processo di recupero dell'ammoniaca mediante MET si basa fondamentalmente sulla combinazione del processo di elettrodialisi con la degradazione della sostanza organica da parte di una biomassa elettroattiva. In particolare, le cariche presenti in soluzione (ioni) migrano grazie alla presenza di un campo elettrico generato sfruttando la capacità dei batteri di trasferire elettroni da un donatore (nel caso specifico la sostanza organica presente nel refluo) ad un accettore allo stato solido (ovvero l'elettrodo-anodo) durante il processo di ossidazione-respirazione; attraverso un circuito elettrico esterno, gli elettroni si trasferiscono dal comparto anodico a quello catodico dove riducono un accettore (ad esempio ossigeno presente nel gas del sistema di aerazione). Al fine di mantenere la neutralità elettrica, lo ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ) presente nel refluo si sposta (insieme ad altri ioni positivi) attraverso una membrana iono-selettiva dal comparto anodico a quello catodico, dove può essere recuperato mediante lo stripping fornito dal gas di aerazione necessario a mantenere la reazione catodica. Al fine di arricchire una biomassa elettroattiva (cioè capace di interagire elettricamente con un elettrodo) si è deciso di preparare una serie di tre celle bioelettrochimiche in vetro a doppio comparto (anodico e catodico), utilizzando i materiali indicati in Tabella 1. Il processo di arricchimento biologico è infatti il primo passo necessario all'assemblaggio di un sistema MET.

**Tabella 1.** Elenco dei materiali utilizzati per la realizzazione delle celle elettrochimiche

Anodo	Catodo	Altri materiali
Filo in titanio	Filo in titanio	Bottiglie Schott Duran, 500 ml
Tessuto di carbonio	Tessuto di carbonio	Tubo in PVC, diam. 25 mm
Maglia in titanio	Maglia in titanio	Elettrodo di riferimento (SCE)
	Soluzione di potassio esacianoferrato (0,5 M)	Membrana a scambio cationico (AMI CMI-7000T)

Le celle sono caratterizzate da un volume operativo del comparto anodico e di quello catodico rispettivamente pari a 600 e 20 mL, e sono dotate di due ingressi/punti di prelievo all'anodo, come mostrato in Figura 1.



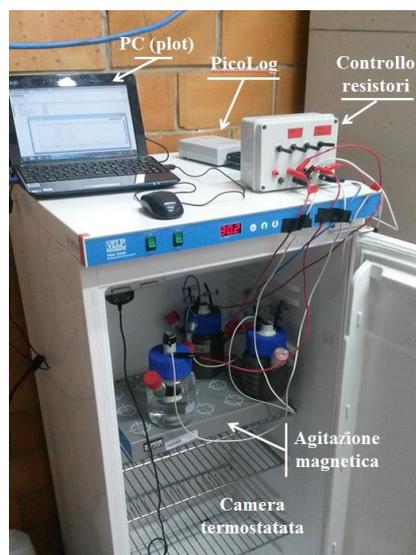
**Figura 1.** Cella bioelettrochimica a doppio comparto (a), particolare del comparto catodico tubolare e della membrana selettiva pre- (b) e post-assemblaggio (c).

Per motivi pratici, si è deciso di adottare una configurazione di tipo tubolare, posizionando la membrana iono-selettiva nella parte inferiore aperta del tubo in PVC (Figura 1b e 1c). Sulla parete interna del tubo è stato inserito un tessuto di carbonio da utilizzare come catodo. Al fine di minimizzare le perdite ohmiche, l'anodo (tessuto di carbonio) è stato posizionato a pochi millimetri dalla membrana, in posizione orizzontale per favorire la colonizzazione da parte del biofilm. Un filo conduttore in titanio è stato utilizzato per garantire il collegamento elettrico esterno (mediante cavi elettrici in rame) di anodo e catodo al sistema di regolazione delle resistenze (Figura 2a) e al sistema di misurazione e acquisizione dati. Quest'ultimo consta di un datalogger e di una scheda di collegamento/acquisizione (Pico Technology, mod. PicoLog 1012), entrambi collegati ad un PC per il monitoraggio in tempo reale del segnale elettrico (Figura 2b).



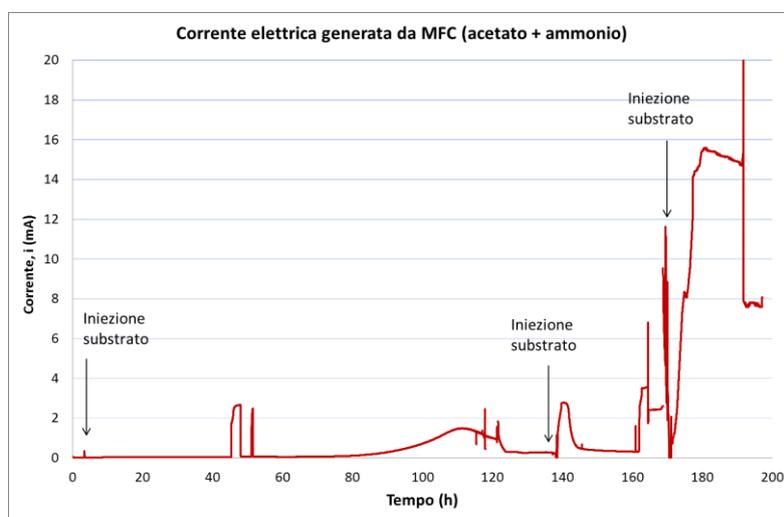
**Figura 2.** Scatola per il controllo della resistenza applicata su 4 canali indipendenti (a); sistema di misurazione e acquisizione dati (b).

Per le celle è stato previsto inoltre un sistema di agitazione magnetica (al fine di mantenere condizioni omogenee all'interno del comparto anodico) e di termostatazione (al fine di mantenere una temperatura costante di 30 °C durante il funzionamento delle celle). La Figura 3 mostra il set-up completo realizzato nel corso del progetto.



**Figura 3.** Apparato sperimentale allestito nel corso del progetto. Le tre celle sono controllate in modo indipendente. Un numero massimo di 4 celle può essere gestito contemporaneamente.

In via preliminare sono stati eseguiti dei test di tenuta, al fine di scongiurare possibili trasferimenti di liquidi tra comparto anodico e catodico che avrebbero causato un malfunzionamento delle celle. Successivamente, le celle sono state inoculate con la biomassa prelevata dall'impianto di depurazione delle acque reflue civili di Is Arenas (CA), e alimentate con un mezzo sintetico (simulante il refluo reale da allevamento suinicolo, precedentemente caratterizzato) contenente una soluzione fisiologica (buffer, nutrienti in tracce, ecc.), acetato di sodio come substrato metabolico (20 mM), e cloruro d'ammonio (100 mg/L). La resistenza del circuito è stata inizialmente imposta pari a 500 ohm, e progressivamente ridotta fino a 10 ohm sulla base dell'evoluzione del processo, monitorato osservando la produzione di una corrente elettrica misurabile. La biomassa inoculata si è dimostrata bioelettricamente attiva, con una produzione di corrente osservata già a partire dal 3° giorno di funzionamento. La corrente misurata è progressivamente aumentata nei giorni seguenti (Figura 4).



**Figura 4.** Andamento temporale delle correnti prodotte dalle celle (valore medio).

Si è osservato inoltre lo spostamento dell'azoto ammoniacale dall'anodo verso il catodo, confermando il funzionamento del processo di elettrodialisi.

Nel corso del Progetto sono state inoltre valutate possibili soluzioni hardware (potenziostati, elettrodi di riferimento, ecc.) per integrare in futuro, completandolo, l'allestimento realizzato nel corso del progetto.

#### *Scelta delle metodiche analitiche per il monitoraggio del processo.*

Nel corso del progetto sono state definite le tecniche di indagine da adottare per il monitoraggio del processo nel medio e lungo termine. Cromatografia ionica, spettrofotometria, analisi del carbonio organico totale (TOC) e della richiesta chimica di ossigeno (COD) saranno applicate per definire l'evoluzione delle specie ioniche e della sostanza organica presenti in soluzione. La futura integrazione dell'apparato sperimentale realizzato nel corso del progetto con un potenziostato multi-canale consentirà di eseguire analisi in voltammetria ciclica all'anodo (anche in associazione con tecniche di spettroscopia), con l'obiettivo di acquisire una conoscenza di maggior dettaglio sui processi che avvengono all'interfaccia biofilm-anodo, nonché di definire i profili di polarizzazione necessari all'individuazione delle migliori condizioni di esercizio delle celle.

### *Considerazioni conclusive*

La collaborazione con il Dott. Virdis è stata proficua e ha consentito di porre le basi per l'avvio, presso l'IGAG-CNR, di un filone di ricerca su un tema innovativo di rilevante interesse scientifico e notevoli potenzialità applicative. Grazie all'esperienza e al contributo attivo del Dott. Virdis, in tempi estremamente rapidi è stato possibile allestire e avviare un sistema completo per il controllo di celle bioelettrochimiche a doppio comparto finalizzate al recupero di nutrienti da reflui ad alto carico di azoto. Sono state individuate inoltre le principali tecniche di indagine da adottare per il monitoraggio del processo, e sono state definite le attrezzature necessarie per integrare il sistema realizzato e avviato nel corso del Progetto.

La collaborazione con il Dott. Virdis proseguirà in futuro attraverso lo scambio di informazioni e la collaborazione nella stesura di articoli scientifici relativi a questo tema specifico, così come ad altri temi di mutuo interesse. Tale collaborazione potrà favorire eventuali accordi bilaterali e partenariati in progetti di ricerca internazionali, con evidenti ripercussioni positive per il CNR.

Cagliari, li 28/10/2016

Il proponente,

Dott. Ing. Stefano Milia

