

Appendice 1 - Informazioni di base

Prevenire l'eutrofizzazione mediante adsorbimento di fosfati dalle acque reflue

Introduzione

Cos'è il fosforo e cos'è il fosfato?

Il fosforo è l'elemento chimico P con numero atomico 15. Tutta la vita sulla terra dipende dal fosforo. Sia le piante che gli animali (e quindi anche gli esseri umani) lo usano per crescere e rimanere in vita. Nei nostri corpi, ad esempio, lo si trova come materiale da costruzione per il DNA e le nostre ossa. Il fosforo è estremamente reattivo e quindi si trova in natura quasi esclusivamente come fosfato, un composto tra fosforo e ossigeno. Poiché le piante lo usano per crescere, il fosfato è uno dei nutrienti nel letame e nei fertilizzanti.

Quali sono le sfide legate al fosfato?

Danni ambientali

I nutrienti come il fosfato hanno una doppia natura. Da un lato ne abbiamo bisogno, ma dall'altro possono causare molti danni ambientali. Quando il letame o il fertilizzante vengono applicati ai terreni agricoli, affondano nel terreno con l'acqua piovana. Parte di essi si riversa nei fossati circostanti e poi finisce nei laghi, nei canali e nel mare. Questo surplus di nutrienti, incluso il fosfato, fa crescere enormemente piante come le alghe. Poiché alcune delle alghe bloccano la luce solare per altre alghe e piante acquatiche, queste ultime muoiono. I resti delle piante vengono scomposti dai batteri, che richiedono molto ossigeno. Poiché l'ossigeno è scarsamente solubile in acqua, si sviluppa rapidamente una carenza di organismi che hanno bisogno di ossigeno per vivere. I pesci e altri animali acquatici muoiono.

Elevate concentrazioni di nutrienti, sia in acqua che sulla terra, portano anche a una diminuzione della biodiversità. Questo perché le piante che beneficiano di un ambiente povero di nutrienti vengono espulse da quelle che beneficiano di alti livelli di nutrienti.

Scarsità

Un'altra sfida che dobbiamo affrontare è la dipendenza dalle miniere di fosfato e dai paesi in cui si trovano. Come sempre accade con le miniere, lentamente si svuotano. Non cresce mai nuovo fosfato. Quindi usare il fosfato di calcio di queste rocce come fertilizzante non è una strategia a lungo termine. Inoltre, le rocce fosfatiche si trovano solo in pochi luoghi sulla terra. Nessuno di questi luoghi si trova in Europa, il che ci rende dipendenti da paesi al di fuori dell'Europa per la fornitura di roccia fosfatica. Circa il 90% di tutte le rocce fosfatiche si trova in Cina, Giordania, Marocco, Sud Africa e America (figura 1). Quando in futuro si prospetterà una crisi alimentare, questi paesi potrebbero decidere di interrompere l'esportazione di roccia fosfatica e utilizzarla tutta per fornire cibo alle proprie popolazioni.

Appendice 1 - Informazioni di base

Prevenire l'eutrofizzazione mediante adsorbimento di fosfati dalle acque reflue

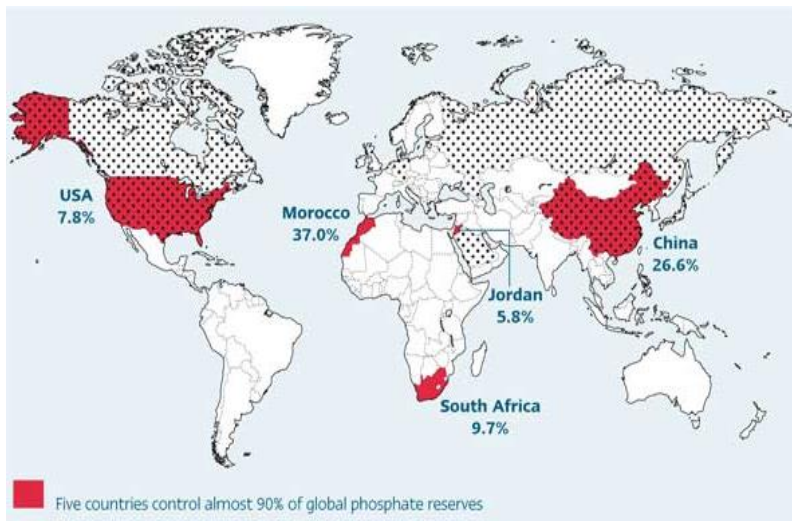


Figura 1: concentrazione delle riserve di fosfato in alcune parti del mondo

Come stiamo lavorando a soluzioni per queste sfide?

L'eutrofizzazione è stata un problema per molto più tempo. Per ridurlo in passato sono state introdotte normative, e da allora la qualità dell'acqua è già notevolmente migliorata. Poiché gran parte dei nutrienti che finiscono nelle acque superficiali provengono dall'agricoltura, le regole sono state e sono tuttora inasprite. I coltivatori devono affrontare restrizioni sulla quantità di fertilizzante o letame che possono utilizzare per far crescere meglio i loro raccolti. Gli allevatori non sono più autorizzati a utilizzare alcun fertilizzante artificiale e la quantità di letame animale che possono applicare alla loro terra è più o meno equivalente alla resa di letame di una mucca per campo da calcio. In pratica, ciò significa che la maggior parte degli agricoltori ha un'enorme eccedenza di letame. Devono pagare per trasportare il loro letame nei paesi vicini, dove ci sono più terreni agricoli in proporzione alla popolazione del bestiame. Nonostante queste rigide normative, c'è ancora molta lisciviazione dei nutrienti dai terreni agricoli nelle acque superficiali, con conseguente eutrofizzazione.

Le acque reflue industriali e umane vengono ora trattate in impianti di trattamento delle acque reflue ("Waste Water Treatment Plants" - WWTP) prima di essere scaricate nelle acque superficiali. Un WWTP deve rispettare valori massimi, tra gli altri, per la concentrazione di fosfati. Attualmente essi rimuovono il fosfato dall'acqua in due modi (o una combinazione di entrambi): nel primo aggiungono sali di ferro o di alluminio, che precipitano con il fosfato (metodo chimico); un altro metodo è con i batteri che, nelle giuste condizioni, immagazzinano il fosfato e quindi lo rimuovono dall'acqua (metodo biologico). In entrambi i metodi, il fosfato finisce nel fango, dopodiché viene bruciato. La cenere contenente il fosforo finisce, ad esempio, nell'asfalto.

Per prevenire il più possibile i danni ambientali causati dai fosfati e non dipendere da paesi extraeuropei per la sua disponibilità, dobbiamo muoverci verso un ciclo chiuso del fosforo. A tal fine, presso Wetsus sono in corso diversi studi sui metodi per recuperare il fosfato in modo sostenibile.

Appendice 1 - Informazioni di base

Prevenire l'eutrofizzazione mediante adsorbimento di fosfati dalle acque reflue

Il toolkit: prevenire l'eutrofizzazione mediante adsorbimento di fosfati dalle acque reflue

- Gli esseri umani consumano P e questo finisce negli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP). Questo fosfato viene rimosso convenzionalmente mediante precipitazione con sali metallici che danno luogo alla formazione di fanghi. Ci sono tecnologie che stanno lavorando per recuperare P da questi fanghi.
- Oltre al recupero di P dai fanghi, vi è tuttavia un P residuo nell'intervallo di pochi mg P/L o anche meno che non può essere rimosso con il trattamento convenzionale. Se questo viene scaricato dall'effluente del WWTP nelle acque superficiali, può innescare la formazione di fioriture algali dannose per eutrofizzazione. Ciò può avere enormi impatti ambientali ed economici. Pertanto, è necessaria una tecnologia in grado di rimuovere P a concentrazioni ultra-basse (inferiori a 0,1 mg P/L) per prevenire la formazione di tali fioriture algali.
- L'adsorbimento è una di queste tecnologie che può agire come fase di rifinitura e rimuovere P a concentrazioni ultra-basse. Inoltre, l'adsorbente può essere rigenerato e riutilizzato. Pertanto, il P adsorbito può quindi essere desorbito e recuperato in una forma più concentrata.
- In questo modo si può impedire al P di inquinare e al contempo recuperare P, completando così il ciclo.
- Gli idrossidi di ferro e gli ossidi di ferro, da qui in avanti chiamati collettivamente ossidi di ferro, mostrano una buona capacità di legame con gli ioni fosfato. Quindi sono candidati idonei per l'adsorbimento di fosfati.

Meccanismo

L'adsorbimento è un fenomeno in cui le particelle solubili (chiamate adsorbato) vengono rimosse da una soluzione utilizzando un materiale insolubile (chiamato adsorbente). Esistono diversi tipi di adsorbimento e quello che coinvolge l'interazione del fosfato con gli ossidi di ferro è chiamato chemisorbimento. Questo perché la reazione comporta la formazione di legami chimici.

In questo caso, gli (idr)ossidi di ferro hanno gruppi idrossilici (gruppi OH) sulla loro superficie. Lo ione fosfato si lega all'ossido di ferro, scambiandosi con gli ioni idrossile come mostrato dalla reazione seguente. Ciò comporta la formazione di un legame chimico tra l'atomo di ferro e il fosfato.

- **Adsorbimento**



Appendice 1 - Informazioni di base

Prevenire l'eutrofizzazione mediante adsorbimento di fosfati dalle acque reflue

La reazione è però reversibile, quando una soluzione alcalina, cioè una soluzione ad alta concentrazione di ioni idrossido, viene portata a contatto con l'adsorbente. Fondamentalmente, la maggiore concentrazione di ione idrossido assicura che lo ione fosfato venga rilasciato e lo ione idrossido si leghi con l'atomo di ferro. Pertanto, il fosfato viene rilasciato e l'(idr)ossido di ferro viene nuovamente formato come mostrato nella reazione seguente. Questo è chiamato desorbimento. In questo modo è possibile recuperare il fosfato e riutilizzare l'adsorbente di ossido di ferro.

- **Desorbimento**



Altri progetti in Wetsus sul recupero dei fosfati

Recupero di fosfati ad alte concentrazioni presso i WWTP

Attualmente, il fosfato è già recuperato sotto forma di struvite. Si tratta di un minerale (magnesio ammonio fosfato, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) che si accumula nelle tubazioni e nelle pompe dell'IDA. Consentendo che ciò avvenga in modo controllato, puoi separare i cristalli e lasciarli depositare. Questi possono quindi essere trasformati in fertilizzante. Lo svantaggio di questa tecnica è che può essere utilizzata solo negli WWTP che rimuovono il fosfato biologicamente e l'efficienza è massima del 40%.

In Wetsus facciamo ricerche sul minerale Vivianite (ferro(II) fosfato, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$). Questo viene creato aggiungendo ferro ai fanghi (o lo aggiungono direttamente alle acque reflue?), che è ricco di fosfato. Dopo 20 giorni di condizioni anaerobiche, ciò consente di convertire l'80-90% del fosfato in vivianite. La vivianite è paramagnetica e può essere rimossa dal fango con potenti magneti. Il fosfato può quindi essere recuperato in condizioni alcaline. In questo modo si possono ottenere rese più elevate rispetto alla struvite, fino al 60%.

Uno svantaggio della vivianite è che non può essere utilizzata direttamente come fertilizzante, perché è difficile da scomporre. Pertanto, deve essere prima trattato chimicamente prima di poter essere utilizzato ulteriormente. Stiamo ancora studiando se può essere utilizzato per piante che necessitano di molto ferro, come gli ulivi. Ma probabilmente finirai comunque con una grande proporzione di vivianite. Un altro svantaggio è che il ferro aggiunto per formare la vivianite si lega prima allo zolfo e alla materia organica prima di legarsi al fosfato. È quindi necessario molto ferro per formare la vivianite.

Recupero di fosfati ad alte concentrazioni da letame bovino

Nei Paesi Bassi ci sono molte mucche e quindi anche molto letame di vacca. Questo letame di vacca è una grande fonte di fosfato, quindi sarebbe l'ideale se potessimo recuperarlo. In Wetsus stiamo ricercando un metodo organico in cui aggiungiamo calcio al letame. Questo crea fosfato di

Appendice 1 - Informazioni di base

Prevenire l'eutrofizzazione mediante adsorbimento di fosfati dalle acque reflue

calcio, lo stesso minerale estratto dalle miniere. Con questo metodo (reattore anaerobico a letto di fanghi upflow) è possibile recuperare l'80% del fosfato. I pellet di letame che vengono prodotti con questo metodo possono essere applicati direttamente al terreno. Al momento non ci sono parti interessate a questo. Gli agricoltori biologici non possono utilizzarlo, perché non possono utilizzare sostanze sintetiche. Gli altri agricoltori trovano la concentrazione di fertilizzanti in questi granuli troppo bassa. Dovrebbero uscire troppo spesso sulla terra per spargere letame (secondo loro). La concentrazione è bassa perché c'è anche molto materiale organico nei granuli.

Per loro questo diventerebbe efficiente se, a causa di regole ancora più severe, fosse loro consentito applicare solo basse concentrazioni sul terreno.

Ad esempio, se il governo controllasse rigorosamente la lisciviazione dei fertilizzanti nelle falde acquifere. Le opzioni che rimangono sono:

1. Spargi il letame più spesso;
2. Spargimento di fertilizzanti a lenta cessione, in cui i fertilizzanti vengono rilasciati lentamente e viene impedita la lisciviazione.

Fonti

<https://www.nemokennislink.nl/publicaties/fosfaat-van-verwijdering-naar-terugwinning/>
(Olandese)

Cunha, J. R., Schott, C., van der Weijden, R. D., Hernández Leal, L., Zeeman, G., & Buisman, C.J.N. (2020). Granuli di fosfato di calcio recuperati dal trattamento delle acque nere: un sostituto sostenibile del fosforo estratto nella fertilizzazione del suolo. *Resources, Conservation and Recycling*, 158, [104791]. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104791>

Cunha, J. R., Schott, C., van der Weijden, R. D., Hernández Leal, L., Zeeman, G., & Buisman, C.J.N. (2019). Recupero di granuli di fosfato di calcio dalle acque nere utilizzando un letto di fanghi anaerobici a flusso ascendente ibrido e un reattore di sollevamento del gas. *Environmental Research*, 178, [108671]. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108671>

Cunha, J.R., Tervahauta, T., van der Weijden, R.D., Temmink, H., Hernández Leal, L., Zeeman, G., & Buisman, C.J.N. (2018). L'effetto dell'aumento del pH bioindotto sull'arricchimento del fosfato di calcio nei granuli durante il trattamento anaerobico delle acque nere. *Environmental Science & Technology*, 52, [22], 13144-13154. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03502>