POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Recupero di nutrienti da urina attraverso sistemi bioelettrochimici



Relatori prof.ssa Tonia Tommasi Correlatore prof. Stefano Freguia

> **Candidato** Maddalena Eloisa Logrieco

Marzo 2019

Sommario

Nell'ultimo decennio è cresciuta l'attenzione verso il recupero dei nutrienti e il loro utilizzo per un'agricoltura sostenibile. Tale interesse nasce dal fatto che la popolazione mondiale è destinata a crescere e con essa la richiesta di cibo. Finora tale richiesta è stata sopperita sfruttando i terreni agricoli, mediante tecniche che mirano ad aumentare la produttività del terreno concimandolo con maggiori quantitativi di fertilizzanti.

L'ecosistema naturale è governato dal riciclo degli elementi nutritivi. Il suolo, in particolare, è il motore del suo buon funzionamento, da esso, infatti, sono prelevati i nutrienti e ad esso ritornano dopo essere stati utilizzati per le diverse attività antropiche.

I macroelementi nutritivi necessari per le specie vegetali sono essenzialmente tre: azoto, potassio e fosforo. L'azoto è essenziale per il ciclo biologico delle piante, essendo il principale responsabile del loro accrescimento. Il potassio facilita l'assorbimento dell'acqua e protegge le piante dai parassiti. Il fosforo, invece, è utile al loro metabolismo favorendone una veloce maturazione. Mentre i primi due nutrienti sono ampiamente disponibili in natura, il fosforo costituisce una limitazione. Esso, infatti, non si trova in natura allo stato elementare ma viene estratto dalle rocce minerali sotto forma di fosfati: ione fosfato biacido (H₂PO₄⁻), ione fosfato monoacido (HPO₄²⁻) e ione fosfato, (PO₄³⁻).

Il mercato mondiale dei fertilizzanti ha attualmente un valore annuale di oltre 130 miliardi di dollari, con una domanda di 176 Mt per prodotti contenenti N, P e K, nutrienti chiave per molte colture. La domanda di fertilizzanti aumenta del 3-4% ogni anno, in linea con la proiezione della FAO che prevede un incremento delle produzioni di alimenti del 70% entro il 2050, per garantire l'alimentazione a circa 2,3 miliardi di persone in più. La produzione di fertilizzanti si basa sull'uso di energie non rinnovabili e risorse minerarie limitate, pertanto non è chiaro come questa domanda sempre crescente sarà soddisfatta.

Il caso del fosfato di roccia (principale fonte di P) è particolarmente urgente, dato che i costi di estrazione sono in costante aumento a causa della diminuzione dell'accessibilità e della qualità della risorsa. Per evitare carenze alimentari saranno necessari cambiamenti nella gestione del P a brevemedio termine.

L'N per i fertilizzanti è attualmente prodotto in modo non sostenibile, dato che è fissato dall'atmosfera (dove si trova come N₂) per produrre ammoniaca (NH₃) mediante un processo (Haber-Bosch) che utilizza 30-60 MJ kg⁻¹ N, per un totale che rappresenta il 2% del consumo mondiale di energia. Una volta attraversato il ciclo di produzione/consumo, questo N si trova principalmente nei flussi di rifiuti agricoli e nelle acque reflue umane (dove si ritrova il 20% del l'N e il P applicato alle colture).

L'azoto e il fosforo sono i principali inquinanti nelle acque reflue da rimuovere e recuperare per uno sviluppo sostenibile. Tradizionalmente, la rimozione dell'azoto viene praticata attraverso la nitrificazione e denitrificazione biologica che comporta un costo maggiore nel trattamento delle acque reflue. Il fosforo viene rimosso dalle acque reflue sotto forma di granuli polifosfati da organismi che accumulano polifosfati. In alternativa, il fosforo viene rimosso/recuperato come Fe-P o struvite attraverso la precipitazione chimica (mediante ferro o magnesio).

Nei luoghi (ancora limitati) in cui viene effettuato il trattamento di acque reflue secondarie e terziarie, la rimozione di N dai rifiuti richiede un ulteriore consumo energetico di 45 MJ kg⁻¹N, per rilasciarlo come N_2 nell'atmosfera.

Per rispondere alle esigenze alimentari della popolazione mondiale che si stima raggiungerà nel 2050 i 9 miliardi ed alla luce delle considerazioni esposte in precedenza, saranno necessarie azioni

su più fronti per affrontare il problema. Queste includono il miglioramento dell'efficienza della filiera agricola e alimentare, il cambiamento delle diete e ed il recupero di sostanze nutritive preziose presenti nei rifiuti.

Gli esseri umani attraverso le feci e le urine espellono una quantità considerevole di nutrienti non utilizzati dal loro metabolismo ma i sistemi di trattamento delle acque reflue non riescono a limitare questa perdita di nutrienti.Inoltre, gli escrementi umani presentano una maggiore concentrazione di ammoniaca rispetto ai nostri attuali mezzi di fertilizzazione. Rispetto ai fertilizzanti chimici, gli escrementi umani hanno anche un migliore equilibrio di macro e micronutrienti, come ferro, rame, manganese, zinco e solfato, che sono anche essenziali per massimizzare la resa delle piante.

L'urina umana contiene una grande quantità di nutrienti, che se recuperati efficientemente, potrebbero essere utilizzati come fertilizzati in agricoltura.

Decenni di ricerca e sviluppo si sono concentrati sul recupero mediante la cristallizzazione dello struvite, ma varie limitazioni hanno impedito la sua diffusa implementazione.

Le BES offrono un percorso alternativo che sembra essere più percorribile sia dal punto di vista tecnico che economico. Il recupero quali-quantitativo di N è già stato dimostrato, ma sono necessarie ulteriori innovazioni per ottenere il recupero completo di N, P e K con aggiunte chimiche o input energetici minimi o nulli. In ultima analisi, le tecnologie di recupero basate sui BES dovranno dimostrare di essere all'avanguardia rispetto alle tecnologie più avanzate e ai nuovi sviluppi come la nitrificazione e la distillazione combinate.

Il pieno recupero di nutrienti dalle urine potrebbe ridurre i carichi agli impianti di trattamento delle acque reflue esistenti e modificando la composizione delle acque reflue verso un rapporto COD/N più elevato, che favorisce a sua volta il trattamento anaerobico completo piuttosto che il fango attivo convenzionale. Di conseguenza, l'implementazione diffusa dei BES potrebbe fungere da catalizzatore verso ubiquitari impianti di trattamento delle acque reflue con bilancio energeticamente positivo.

In conclusione, si propone la separazione dell'urina alla fonte ed il recupero dei suoi nutrienti (N, P, K) mediante la realizzazione di sistemi bioelettrochimici. Inizialmente sarà strategica la realizzazione di piccoli reattori in grado di soddisfare le esigenze di piccole comunità, ciò per diversi motivi: semplificare le tecniche di raccolta, rendere minimi i tempi stoccaggio ed utilizzo, ma anche perché i BES risultano più efficienti se impiegati in unità piccole.

Indice

1	Intr	oduzione	.1
1.1	Rect	upero di nutrienti	. 1
1.1	.1	I macro-nutrienti	.1
1.2	Con	posizione delle acque reflue	. 2
1.2	2.1	"Sustainable sanitation"	.3
1.3	Imp	iego di tecnologie ES e BES per il recupero di nutrienti	. 4
1.3	3.1	Elettrodialisi (EC)	5
1.3	3.2	Sistemi bioelettrochimici (BES)	5
1.3	3.3	Batteri elettrochimicamente attivi (EAB)	6
1.3	3.4	Trasferimento elettronico	.7
1.3	3.5	Reazioni chimiche coinvolte	.8
1.3	8.6	METs per il recupero di nutrienti da urina	9
1.3	3.7	Impiego dell'urina	9
1.3	3.8	Composizione chimica dell'urina	9
1.4	La t	ecnologia UGOLD	11
1.4	4.1	Primo sistema UGOLD	11
1.5	Obi	ettivi di ricerca	13
2	Mat	teriali e metodi	15
2.1	Prin	ncipi operativi teorici	15
2.2	Des	ign del reattore	16
2.2	2.1	Materiale	16
2.2	2.2	Assemblamento del reattore	17
2.2	2.3	Soluzioni	19
2.2	2.4	Inoculo	21
2.2	2.5	Potenziostato	21
2.2	2.6	Pompe e serbatoio di alimentazione	22
2.3	Pro	cedure sperimentali:	22
2.3	8.1	Prima procedura di start-up	23
2.3	3.2	Seconda procedura di start-up	24
2.3	3.3	Stato stazionario	25
2.3	8.4	Campionamento	26
2.3	8.5	Analisi	28
2.3	8.6	Elaborazione dati	29
3	Risı	ultati e discussione	31
3.1	Obi	ettivo di ricerca 1:	31
3.1	.1	Urina sintetica pura	31
3.1	.2	Urina sintetica diluita	32

3.2	Obiettivo di ricerca 2:	
3.2.	.1 Urina sintetica pura	
3.2.	.2 Urina sintetica diluita	
4	Conclusioni e sviluppi futuri	
5	Bibliografia	53
6	Appendice	
Appen	ıdice A – Granuli di grafite*	56
Appen	ndice B – Elettrodo di riferimento*	57
Appen	ndice C – Soluzioni	59
Appen	ndice D – Procedura per Air-cathode	
Appen	ndice E – Abstract	
7	Ringraziamenti	68

* Fornito dall'AWMC (The University of Queensland)

Indice delle figure

Figura 1.1 Ciclo dell'azoto, adattato da Nancharaiah et al. (2016)	1
Figura 1.2 Classificazione dei sistemi ES e BES adattato da Kuntke et al. (2018)	5
Figura 1.3 Schema semplificato di meccanismi di trasferimento di elettroni anodici	7
Figura 1.4 Meccanismi di trasferimento di elettroni al catodo (Rabaey et al., 2010)	8
Figura 1.5 Configurazione del primo sistema UGOLD schematica (A) e in scala di laboratorio (B), adatt	'ato
da Ledezma et al. (2017)	. 12
Figura 2.1 Schema del processo	. 15
Figura 2.2 Banco di lavoro in fase di pre-assemblaggio	. 16
Figura 2.3 Costruzione del primo reattore a partire dalla camera catodica	. 17
Figura 2.4 Esploso del reattore adattato (Plakhotnik, 2016)	. 18
Figura 2.5 Vista frontale, laterale, superiore del reattore	. 19
Figura 2.6 Soluzione sottoposta ad agitazione magnetica	. 21
Figura 2.7 Retta di calibrazione della pompa di alimentazione	. 22
Figura 2.8 Duplicati alimentati in continuo con aggiunta di un separatore di gas all'uscita dell'anodo	. 25
Figura 2.9 Schema di processo adottato da Plakhotnik (2016)	. 27
Figura 2.10 Preparazione dei campioni	. 27
Figura 2.11 Semplificazione schema di processo	. 29
Figura 3.1 Corrente sviluppata nel Reattore I alimentato con USP	. 31
Figura 3.2 Corrente sviluppata nel Reattore II alimentato con USP	. 32
Figura 3.3 Corrente sviluppata nel Reattore I alimentato con USD	. 33
Figura 3.4 Corrente sviluppata nel Reattore II alimentato con USD	. 33
Figura 3.5 Variazione di pH e conducibilità del Reattore I alimentato con USP durante il periodo) di
Eigung 26 Variations di nH o conducibilità del Degittore II glimentato con USD durante il periode	. 33
rigura 5.0 variazione ai pri e conaucionna dei Reanore 11 anmentato con OSF aurante il periodo campionamento	, ai
Figura 3.7 Bilancio di massa Reattore I alimentato con USP	. 37
Figura 3.8 Bilancio di massa Reattore II alimentato con USP	. 37
Figura 3.9 Flussi in millimoli al giorno nel Reattore II alimentato con USP	. 38
Figura 3.10 Variazione di pH e conducibilità del Reattore I alimentato con USD durante il periodo) di
campionamento	. 43
Figura 3.11 Variazione di pH e conducibilità del Reattore II alimentato con USD durante il periodo) di
campionamento	. 44
Figura 3.12 Bilancio di massa Reattore I alimentato con USD	. 44
Figura 3.13 Bilancio di massa Reattore II alimentato con USD	. 45
Figura 3.14 Flussi in millimoli al giorno nel Reattore II alimentato con USD	. 45
Figura 4.1 Sistema di raccolta urina umana maschile	. 51
Figura 4.2 Montaggio finale dell'air-cathode	. 52
Figura 4.3 Disposizione finale dei duplicati	. 52
Figura 6.1 Graphite Sales, Inc	. 56

Indice delle tabelle

Tabella 1.2 Reazioni chimiche termodinamicamente possibili nei sistemi (B)ES adattato da (K	untke et al.,
2018)	8
Tabella 1.1 Caratteristiche dell'urina fresca adattati da Maurer et al. (2006b)	
Tabella 1.3 Caratteristiche del concentrato BEC alimentato con urina sintetica e fattori di con	icentrazione
relativi all'alimentazione*	12
Tabella 2.1 Composizione del reattore	
Tabella 2.2 Soluzione di start-up per la camera centrale*	
Tabella 2.3 Ricetta e composizione dell'urina sintetica*	24
Tabella 3.1 Fattori di diluizione per USP	
Tabella 3.2 Evoluzione degli ioni nel Reattore I alimentato con USP	35
Tabella 3.3 Evoluzione degli ioni nel Reattore II alimentato con USP	
Tabella 3.4 Confronto tra alimentazione con USP e concentrato prodotto nel Reattore I	38
Tabella 3.5 Confronto tra alimentazione con USP e concentrato prodotto nel Reattore II	39
Tabella 3.6 Parametri di valutazione riferiti al Reattore I alimentato con USP	40
Tabella 3.7 Parametri di valutazione riferiti al Reattore II alimentato con USP	41
Tabella 3.8 Fattori di diluizione per USD	42
Tabella 3.9 Evoluzione degli ioni nel Reattore I alimentato con USD	43
Tabella 3.10 Evoluzione degli ioni nel Reattore II alimentato con USD	43
Tabella 3.11 Confronto tra alimentazione con USD e concentrato prodotto nel Reattore I	46
Tabella 3.12 Confronto tra alimentazione con USD e concentrato prodotto nel Reattore II	46
Tabella 3.13 Parametri di valutazione riferiti al Reattore I alimentato con USD	47
Tabella 3.14 Parametri di valutazione riferiti al Reattore II alimentato con USD	48
Tabella 6.1 Ricetta Trace elements**	59
Tabella 6.2 Ricetta e composizione soluzione a pH 7*	60
Tabella 6.3 Ricetta e composizione soluzione al 10%*	60
Tabella 6.4 Ricetta e composizione soluzione al 20 %*	61

* Ledezma, P. *et al.* (2017a) 'Recovering Nitrogen as a Solid without Chemical Dosing: Bio- Electroconcentration for Recovery of Nutrients from Urine' in *EST letters*

^{**} Fornito dall'AWMC (The University of Queensland)

Indice delle abbreviazioni

AEM	Anion Exchange Membrane
AOB	Ammonia Oxidizing Bacteria
AWMC	Advance Water Management Centre
BEC	Bioelectroconcentration Cell
BES	Bioelectrochemical System
CEC	Compounds of Emerging Concern
CEM	Cation Exchange Membrane
COD	Chemical Oxygen Demand
DI	Acqua deionizzata
EAM	Electroactive Microorganisms
ED	Electrodialysis
FIA	Flow injection analysis
ICP	Inductively Coupled Plasma
LC	Liquid Chromatography
MAP	Magnesium-ammonium-phosphate / struvite
MEC	Microbial Electrolysis Cell
MET	Microbial Electrochemical Technology
MFC	Microbial Fuel Cell
МО	Microrganismi
NOB	Nitrite Oxidizing Bacteria
Nr	Reactive nitrogen
ORR	Oxygen Reduction Reaction
SHE	Standard Hydrogen Electrode
TAN	Total ammonia nitrogen
TIC	Total Inorganic Carbon
USD	Urina Sintetica Diluita
USP	Urina Sintetica Pura
VFA	Volatile Fatty Acids
WWTP	Wastewater Treatment Plant

1 Introduzione

1.1 Recupero di nutrienti

La più grande sfida che si presta ad affrontare la società moderna è quella della sostenibilità con una marcata attenzione alla valorizzazione dei rifiuti. In questo elaborato di tesi interesse particolare è rivolto alle acque reflue. Quest'ultime contengono nello specifico i macronutrienti: azoto (N), fosforo (P) e potassio (K) che sono gli elementi essenziali per la crescita degli organismi viventi e rappresentano i principali componenti dei fertilizzanti impiegati in agricoltura. La loro produzione dipende principalmente da fonti non rinnovabili e risorse minerarie.

1.1.1 I macro-nutrienti

L'azoto è il costituente principale dell'aria nella sua forma gassosa ed è inoltre un costituente fondamentale delle molecole organiche. Nonostante la sua abbondanza in natura esso non può essere assorbito dalle piante se non nella in forma di ammoniaca, ammonio, urea e ossidi di azoto anche conosciuto come azoto reattivo (Nr) (Erisman et al., 2006). I processi naturali di formazione del Nr contano circa 100-300 Tg N/anno a livello mondiale. Di queste solo il 2% si crea attraverso i fulmini, mentre la restante percentuale proviene dalla fissazione biologica dell'azoto (Nancharaiah et al., 2016). Il ciclo dell'azoto è semplificato in Figura 1.1.



Figura 1.1 Ciclo dell'azoto, adattato da Nancharaiah et al. (2016)

L'ammonio accumulato nelle acque reflue è quindi prodotto dal processo Haber-Bosch (più del 90% secondo He *et al.*, 2017) e in parte per fissazione biologica. Il trattamento successivo è di nitrificazione e denitrificazione per essere poi rilasciato in ambiente sotto forma gassosa. In Fig.1.1 è rappresentata anche una via alternativa di ossidazione anaerobica dell'ammoniaca (processo Anammox) scoperta negli anni '90. I batteri ossidano lo ione ammonio in azoto molecolare in condizioni anaerobiche usando il nitrito come accettore di elettroni (van Loosdrecht *et al.*, 2014).

Dal punto di vista economico la nitrificazione combinata con la denitrificazione richiede 11-14 kWh kg 1 N mentre Anammox utilizza solo 1-5 kWh kg 1 N per la rimozione dell'ammoniaca negli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP) (van Loosdrecht *et al.*, 2014; Won *et al.*, 2015). Sebbene l'Anammox abbia il vantaggio di avere una bassa richiesta energetica, entrambe i processi rimuovono l'azoto come gas invece di recuperarlo nella forma reattiva. I due trattamenti però, provocano una emissione nell'ambiente di N₂O, uno dei principali gas serra (Yuan *et al.*, 2013).

Il *fosforo* è una risorsa finita in quanto prevalentemente estratto da miniere presenti in ristrette zone del pianeta. Il fosforo è l'undicesimo elemento più abbondante nella crosta terrestre; tuttavia la disponibilità e accessibilita non corrisponde alla quantità necessaria per la produzione alimentare globale (Othman et al., 2018). Data quindi la limitatezza delle risorse accompagnata alla crescita della popolazione mondiale è necessario trovare soluzioni alternative per la produzione di questo fondamentale elemento. Infatti rappresenta una componente insostituibile per lo sviluppo delle piante (Dell *et al.*, 2018).

Rappresenta quindi una crescente preoccupazione dato che le risorse sono limitate e distribuite in maniera squilibrata. Inoltre, questo elemento è un inquinante dell'acqua. Il rilascio in ambiente del fosforo è stato valutato da Rittmann et al. (2011) per il 46 % di perdite dovute ad erosione del suolo e deflussi mentre il 40% proviene dagli escrementi animali. Il 16 % è invece perso attraverso le acque di scarico. Dagli anni '50, la produzione di fertilizzanti contenenti P ha permesso un rapido aumento dei raccolti, per rispondere alle esigenze alimentari della popolazione in rapida crescita (Lema et al., 2017). Come tutte le fonti non rinnovabili, i costi per la produzione sono in costante aumento a causa della difficoltà di estrazione e riduzione della purezza delle risorse. Attualmente le riserve sono più difficili da raggiungere e di qualità inferiore, infatti sono presenti concentrazioni più elevate di metalli pesanti (Dell *et al.*, 2018).

Per affrontare i problemi di inquinamento e scarsità di risorse associati all' uso del fosforo, l'Unione europea ha preparato un piano d'azione che mira alla sua sostenibilità. Il piano prevede un consumo equilibrato attraverso un miglioramento delle tecnologie di elaborazione e utilizzo, il riciclaggio e il riutilizzo del fosforo nei fanghi di depurazione e nei rifiuti biologici, riducendo così le perdite di fosforo organico nella catena alimentare. Vengono impiegate tecnologie fisiche, chimiche e biologiche per una migliore gestione dei nutrienti (Nancharaiah et al., 2016).

Su'la base delle considerazioni di cui sopra, saranno necessarie azioni su più fronti per garantire fonti alimentari sufficienti per una popolazione mondiale che si prevede raggiungerà un picco di 9 miliardi entro il 2050 (Ledezma et al., 2015). Le strategie prevedono i miglioramenti di efficienza della filiera agricola e alimentare, il cambiamento della dieta ed il recupero di sostanze nutritive preziose dai flussi di rifiuti. Si calcola che 11,5-15,3 Mt di N e 2,3-3,1 Mt di P saranno presenti nelle acque reflue entro il 2050 a seguito della crescita della popolazione (Ledezma *et al.*, 2015).

1.2 Composizione delle acque reflue

Le acque reflue comprendono gli scarichi urbani, industriali ed agricoli ovvero acque di cui la qualità è stata compromessa. Gli scarichi urbani in particolare comprendono principalmente gli scarichi domestici ma raccolgono inoltre le acque di attività commerciali come anche le acque reflue municipali. Sono soggette a trattamenti di depurazione per essere reimmesse nell'ambiente poiché contaminate da varie sostanze organiche ed inorganiche Si può definire il trattamento biologico delle acque reflue come un processo in cui l'attività batterica (biochimica) serve a rendere la materia organica instabile attraverso l'ossidazione. Dal flusso alimentato vengono rimossi azoto e fosforo per produrre effluenti conformi ai regolamenti di scarico (che dipendono dall'ambiente di ricezione) (Aizenchtadt et al., 2008).

1.2.1 "Sustainable sanitation"

Gli impianti di trattamento di acque centralizzati, meglio conosciuti con la sigla WWTP (Wastewater Treatment Plant) sono stati implementati più di 50 anni orsono, per gestire i rifiuti prodotti da una popolazione urbana in continua crescita. Ad essi infatti confluiscono le acque di scarico contaminate per subire processi di trattamento finalizzati alla sola rimozione di sostanze inquinanti. Devono quindi rispettare determinati limiti legislativi e quindi mantenere le efficienze di rimozione più alte possibile. Tra i composti rimossi però, sono presenti sostanze come i macronutrienti che possono essere reimpiegate per una maggiore sostenibilità del processo. Il fattore limitante per il recupero è l'elevata diluizione dell'alimentazione in ingresso. Sarebbe preferibile quindi la separazione alla fonte rispetto alla creazione di un unico flusso indistinto. Questa soluzione è ancora poco diffusa a causa dell'investimento iniziale nell'infrastruttura idrica. Inoltre, richiederebbe ulteriori spese dovute all'adeguamento delle infrastrutture esistenti. Si continua quindi a fare affidamento su questi sistemi centralizzati (Tchobanoglous et al.,2013).

Il processo di trattamento tradizionale impiegato nei WWTP per la rimozione dell'ammonio si basa su 2 step. Nel primo gli ioni ammonio sono ossidati da ammonia oxidizing bacteria (AOB) in nitrito. Successivamente, per l'azione di nitrite oxidizing bacteria (NOB) il nitrito prodotto è trasformato in nitrato (Nancharaiah et al., 2016). Tra i trattamenti alternativi possibili vi è il già citato processo Ammanox (Anaerobic ammonium oxidation). L'energia totale richiesta dal processo a confronto con le tecniche tradizionali di trattamento, è di molto inferiore. L'operazione è effettuata da batteri che ossidano l'ammonio a nitrito nel reattore in condizioni anaerobiche (Van Dongen et al., 2001). Nel trattamento CANDO sono utilizzati simultaneamente sia ossidazioni aerobiche che anaerobiche, da parte di microrganismi che coesistono nel medesimo reattore, per favorire l'ossidazione dell'ammonio. È stato testato rispetto alle acque reflue, ma è stato dimostrato che può essere potenzialmente impiegato anche per il trattamento della sola urina (Scherson et al., 2013).

La "sustainable sanitation" (o gestione "sostenibile" delle acque e degli scarichi) è stata sviluppata per ridurre il più possibile l'uso dell'acqua (attraverso un uso accorto della stessa ma anche attraverso la raccolta della pioggia) e recuperarla in forma depurata insieme a fertilizzanti contenuti nelle acque di scarico. Per questo intento tiene separate le acque grigie da quelle nere. Le prime sono meno pericolose perché non contaminate da patogeni. Questa caratteristica le tende più facili da depurare quindi possono essere riusate in molti modi anche all'interno delle abitazioni (scarichi WC, lavaggio abiti e superfici interne ed esterne, innaffiamento); le acque nere, invece, per via dell'altro contenuto di nutrienti preziosi per l'agricoltura, vengono riusate per irrigazione, dopo averne eliminato i patogeni. (Urbano *et al.*, no date).

I sistemi di risanamento in loco sono diffusi impiegati in particolare nei paesi a basso reddito per il trattamento degli escrementi. Sono quindi delle strutture che mirano a trattare i rifiuti umani alla fonte ed allo stesso modo possono fornire un metodo di smaltimento dei rifiuti per quanto possibile igienico e conveniente. Fino ad ora però i progressi effettuati in questo campo sono limitati ma sono continuo oggetto di ricerca dato l'ampio margine di miglioramento. Per definire le strutture inoltre è necessaria la completa conoscenza del flusso di rifiuti che entra nel sistema. In letteratura ed in particolare nel campo medico e nel settore della trattabilità sono stati raccolti dati riguardanti la velocità di generazione e la composizione chimica e fisica delle feci separatamente da urina. I dati sono stati riassunti e l'analisi statistica è stata utilizzata per quantificare i fattori principali che costituivano una causa significativa di variabilità. È stato quindi valutato l'impatto di questi dati sui processi biologici, sui processi termici, sui separatori fisici e sui processi chimici (Massoud et al., 2009). Lo sviluppo di tali sistemi nelle città industrializzate richiede costi e spazi ulteriori. Inoltre data l'elevata densità delle aree urbane, è necessario implementare delle tecnologie che non compromettano le condizioni igieniche (Wilsenach and Van Loosdrecht, 2003).

Per le urine, la separazione della fonte avviene tramite l'uso di orinatoi senz'acqua e di servizi igienici per la deviazione delle urine.

Ma con l'implementazione delle tecnologie di separazione delle fonti sorgono diversi problemi (Monetti, 2018):

- blocchi nelle condutture;
- perdita di ammoniaca e sviluppo di pungenti odori a causa della facile volatilizzazione (Udert et al., 2013).

Per minimizzare questi problemi è quindi importante ridurre le distanze di trasporto, il volume e il peso. Inoltre, l'uso corretto dei servizi igienici per la deviazione delle urine può richiedere una formazione iniziale di coloro che ne usufruiscono (Monetti, 2018).

Secondo Simha and Ganesapillai (2017) attraverso la separazione di urina rispetto al flusso collettivo si ottiene un abbassamento notevole di inquinanti, tra cui i nutrienti ed i microinquinanti (principalmente presenti nei farmaci espulsi attraverso l'urina). Ciò comporta una minore richiesta di costi, ed in particolare quelli di areazione negli impianti di trattamento delle acque reflue con conseguente (Monetti, 2018).

Per poter effettuare una comparazione tra i trattamenti tradizionali rispetto a quelli operanti su flussi separati alla fonte (trattamento e recupero dei nutrienti), è fondamentale una conoscenza approfondita del ciclo di vita e dei costi complessivi (Kavvada et al., 2017).

Quella che si pensa sia la soluzione più promettente è la cristallizzazione della struvite, Data la sua formula chimica (MgNH₄PO₄-6H₂0), la struvite è composta da quantità equimolari di magnesio, ammonio e fosfato, da qui il suo nome alternativo di MAP (fosfato di magnesio-ammonio). Tuttavia, l'ammonio, il fosfato ed il Mg non sono presenti in concentrazioni uguali nelle urine. I rapporti molari tipici nelle urine sono 50-100: 10: 1 per N: P: Mg, che sono anche i rapporti con cui questi nutrienti vengono assorbiti dalla maggior parte delle piante e delle colture. Quindi, sebbene le tecnologie di cristallizzazione dello struvite stiano raggiungendo la maturità tecnica, la limitazione più significativa e sistematica è che l'80-90% della N nelle urine non può essere recuperato a causa dello squilibrio stechiometrico, mentre deve essere aggiunto del magnesio per il recupero efficiente del fosfato. Essa rappresenta una delle principali strategie per il recupero di N, P e K da flussi secondari di trattamento delle acque reflue (ad esempio, surnatanti di digestori) e, più recentemente, da fonti urina separata (Luther *et al.*, 2015).

Esistono ulteriori tecnologie di trattamento di urina pura separata alla fonte ma sono principalmente limitate alla scala laboratoriale (Kavvada et al., 2017). Gli studi effettuati da Başakçilardan-Kabakci et al. (2007) sono stati indirizzati al trattamento dell'urina umana con l'impiego di stripping e successivo assorbimento.

1.3 Impiego di tecnologie ES e BES per il recupero di nutrienti

Negli ultimi anni sono stati presi in considerazione sistemi elettrochimici (ES) e bioelettrochimici (BES) per la rimozione ed il recupero dei nutrienti da rifiuti liquidi. Nel caso delle BES sono presenti microorganismi come catalizzatori di reazione, mentre nelle ES avvengono esclusivamente reazioni elettrochimiche (Kuntke *et al.*, 2018).

La Figura 1.2 presenta una panoramica delle possibili tecnologie fin'ora indagate. I sistemi possono essere suddivisi tra sistemi che producono elettricità, ovvero celle a combustibile (FC) e sistemi che necessitano di energia elettrica per guidare le reazioni (MC), cioè celle di elettrolisi (Kuntke *et al.*, 2018).



Figura 1.2 Classificazione dei sistemi ES e BES adattato da Kuntke et al. (2018)

1.3.1 Elettrodialisi (EC)

Il principio di funzionamento dell'elettrodialisi è basato sulla differenza di potenziale applicato tra due elettrodi. Gli ioni sottoposti al campo, migrano verso gli elettrodi di segno opposto. Per poter separare gli ioni dalla soluzione si sfrutta la permselettività di membrane di scambio cationico (CEM) ed anionico (AEM). Il sistema quindi è composto da una camera anodica, una centrale ed una catodica. Tra l'anodo e la camera centrale è posta la CEM mentre tra il catodo e la camera centrale è posta la AEM. Gli ioni attraversano le membrane in maniera selettiva, per essere separati nella camera centrale. Per massimizzare l'efficienza è quindi richiesto che le membrane a scambio ionico presentino una elevata permselettività, bassa resistenza elettrica, buona stabilità della forma e buona stabilità termica e chimica. Tuttavia, bisogna tenere in considerazione che nessuna membrana ha una perfetta permselettività. Questo rappresenta una perdita di ioni dalla camera centrale, che ritornano nella soluzione da diluire/diluita in aggiunta delle perdite di efficienza dovute allo scaling delle membrane (Monetti, 2018).

1.3.2 Sistemi bioelettrochimici (BES)

I BES si basano su interazioni di batteri con donatori ed accettori di elettroni insolubili; sono scambi di elettroni metabolici, che vengono rimossi da un donatore di elettroni e forniti ad un accettore di elettroni (ad esempio un elettrodo allo stato solido) attraverso un materiale elettricamente conduttivo. Nei BES, i composti organici sono ossidati da microorganismi, e gli elettroni generati da questa ossidazione sono utilizzati per produrre energia o altri composti di valore (Rozendal *et al.*, 2008).

La rapida evoluzione e l'approccio interdisciplinare hanno portato allo sviluppo di termini diversi per descrivere i loro principi e applicazioni. Quando la variazione di energia libera di Gibbs (massima quantità di lavoro utile che può essere ottenuto in una reazione) della reazione globale è negativa, è possibile produrre energia elettrica e il BES viene gestito come una cella a combustibile microbico (MFC, sistema bioelettrochimico che è in grado di convertire l'energia chimica di materiali organici disciolti direttamente in energia elettrica). Al contrario, quando la variazione di energia libera di Gibbs della reazione complessiva è positiva, l'energia elettrica deve essere fornita

ed il BES viene gestito come una cella di elettrolisi microbica (MEC, sistema bioelettrochimico che è in grado di generare un prodotto (ad esempio idrogeno) da materiali organici disciolti e che richiede un input di energia elettrica per condurre le reazioni) (Rozendal *et al.*, 2008).

La tensione di cella di questi sistemi è solitamente inferiore al valore termodinamico a causa di diverse perdite presenti. Quest'ultime possono essere dovute al sovrapotenziale ovvero perdite di attivazione, perdite metaboliche batteriche o trasporto di massa ma anche a perdite ohmiche (Logan *et al.*, 2006) rappresentate nell'equazione 1.2. Si deve quindi cercare di minimizzare le perdite per potersi attenere ad i valori teorici calcolati.

$$E_{cell} = E_{emf} - \left(\sum \eta_a + \left| \sum \eta_c \right| + IR_{\Omega} \right)$$
(1.2)

Nell'ultima decade sono stati condotti numerosi studi sui diversi aspetti della BES: configurazione, microbiologia ed elettrochimica. L'uso di sostanze di scarto come fonte di elettroni risulta particolarmente interessante a causa della crescente domanda di trattamenti sostenibili delle acque di scarico. Varie sostanze (organiche, acque di scarto domestiche e industriali) sono state esaminate in impianti BES per la produzione di elettricità. È stato valutato il rendimento di BES di differenti dimensioni, a partire da impianti sperimentali da 1 mL fino a impianti in scala pilota. Attualmente il recupero di energia nei BES è ancora troppo basso, il valore di 1000 W m⁻³ è stato ottenuto con un reattore a scala molto piccola. La limitata produzione di energia che si può ottenere con i BES suggerisce che essi debbano avere come finalità principale la rimozione di contaminanti e/o il recupero di sostanze utili; la produzione di energia può essere considerata un beneficio in più che può essere utilizzato nel processo di trattamento (Kelly and He, 2014).

La rimozione dei nutrienti da acque reflue è diventato un obiettivo importante nello sviluppo dei BES. Azoto e fosforo sono dei contaminanti chiave ed anche elementi importanti per migliorare la produzione agricola. A causa dei più severi regolamenti di scarico e dell'esaurimento delle riserve, vi è una crescente tendenza alla ricerca e allo sviluppo di tecnologie di trattamento delle acque reflue per rimuovere e/o recuperare nutrienti dai rifiuti (Nancharaiah et al., 2016).

1.3.3 Batteri elettrochimicamente attivi (EAB)

I Batteri elettroattivi (EAB) sono microrganismi con la capacità di ricavare energia dal trasferimento di elettroni a un accettore di elettroni (ad esempio un elettrodo allo stato solido). EAB sono stati trovati nei sedimenti marini/d'acqua dolce, nonché in diversi substrati come ad esempio fanghi di trattamento aerobico/anaerobico delle acque reflue. La presenza di EAB in diversi ambienti è associata alle caratteristiche intrinseche del microorganismo elettroattivo, la maggior parte dei quali è anaerobico o facoltativo anaerobico, con alcune specie che possono sopportare condizioni aerobiche. I più studiati EAB appartengono ai generi Geobacter e Shewanella, a causa della loro versatilità respiratoria e utilizzo di diverse fonti di carbonio e di donatori/accettori di elettroni (Ramírez-Vargas *et al.*, 2018).

Rispetto all'utilizzo di colture di un unico ceppo batterico, l'uso di colture miste ha alcuni vantaggi come: evitare la sterilizzazione, l'adattamento ambientale, l'applicazione in processi continui, maggiore robustezza e produttività elettrica. Alcuni studi riportano una densità di corrente (flusso di carica elettrica per superficie di elettrodo) tra 516 mA m⁻² (fanghi del digestore anaerobico) e 1300 mA m⁻² (acque reflue) con un inoculato misto, rispetto all'utilizzo di inoculi a singoli ceppi, che riportano rispettivamente valori compresi tra 44 mA m⁻² (Pseudomona aeroginosa) e 130 mA m⁻² (Shewanella oneidensis) (Ramírez-Vargas *et al.*, 2018).

Quando il substrato è disponibile, le comunità metanogeniche, fermentative ed elettroattive possono interagire e sviluppare biomassa in sospensione nell'ambiente acquoso, così come biofilm attaccati ad un elettrodo.

La ricerca mostra che i batteri utilizzati nelle BES non sono inibiti dalle alte concentrazioni di

NH₄-N ma dalla concentrazione di ammoniaca libera. L'inibizione da ammoniaca è una delle più grandi sfide nel funzionamento di BES da urina, poichè l'alta concentrazione di ammoniaca può inibire i batteri elettroattivi, o addirittura essere biocida. Tuttavia, i BES alimentati con urina sono ancora in grado di produrre abbastanza corrente per recuperare con successo i nutrienti. Ciò accade poiché le comunità batteriche possono abituarsi all'ammoniaca, se il suo aumento è lento (Udert et al., 2012).

1.3.4 Trasferimento elettronico

Le prime esperienze di elettrochimica microbica possono essere rintracciate nella prima metà del 20° secolo con le scoperte di Potter sulla capacità di alcune specie di batteri, *Escherichia coli*, di generare elettricità attraverso processi di ossidazione del substrato (Ramírez-Vargas *et al.*, 2018).

1.3.4.1 Meccanismi di trasferimento elettronico all'anodo

I meccanismi di trasferimento di elettroni possono essere diretti o indiretti. Il trasferimento diretto di elettroni avviene tramite un contatto fisico tra la membrana cellulare batterica e l'anodo allo stato solido. Sono stati identificati due percorsi (Schroder, 2007). Il primo è attraverso i citocromi di tipo c che usano l'anodo come accettore di elettroni solidi (vedi Figura 1.3a). Il secondo utilizza dei nanofili, detti anche pili, a cui sono collegati i citocromi e consentono ai batteri di raggiungere anodi solidi che non sono in contatto diretto con essi (vedi Figura 1.3b) (Schroder, 2007).

Il trasferimento di elettroni indiretti implica invece, navette elettroniche che possono essere ossidate o ridotte, le quali agiscono come trasportatori di elettroni. Il trasferimento avviene attraverso i citocromi della membrana cellulare esterna o tramite mediatori di coppie redox (vedi Figura 1.3c) (Jardin, 2015).



Figura 1.3 Schema semplificato di meccanismi di trasferimento di elettroni anodici adattato da Jardin (2015) (Schroder, 2007)

1.3.4.2 Meccanismi di trasferimento elettronico al catodo

La Figura 1.4 presenta i percorsi di nostro interesse, proposti da Rabaey e Rozendal. Il trasferimento diretto di elettroni è illustrato e rappresenta solo un'ipotesi per uno dei meccanismi di trasferimento di elettroni dagli elettrodi ai microrganismi. In Figura 1.4 è rappresentato il trasferimento di elettroni

indiretti, attraverso la produzione di idrogeno come trasportatore di elettroni e tramite l'uso di mediatori ridotti e ossidati (Rabaey et al.,2010).



Figura 1.4 Meccanismi di trasferimento di elettroni al catodo (Rabaey et al.,2010)

1.3.5 Reazioni chimiche coinvolte

In tabella 1.2 sono presenti le possibili reazioni in sistemi (B)ES finalizzate la recupero di TAN (Kuntke et al., 2018).

Elettrodo	Reazioni	
Catodo	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	
	$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$	
Anodo	$CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^-$	
	$2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{O}_{2} + 4\mathrm{H}^{+} + 4\mathrm{e}^{-}$	
	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	

Tabella 1.1 Reazioni chimiche termodinamicamente possibili nei sistemi (B)ES adattato da
(Kuntke et al., 2018)

All'anodo avvengono le reazioni di ossidazione quindi con sviluppano di elettroni e protoni. Dal punto di vista del potenziale standard quindi, può avvenire l'ossidazione dell'acqua, dell'idrogeno e dell'acetato. In particolare, quest'ultima è preferita, in quanto permette il consumo della COD contenuta nell'alimentazione. Nel caso delle BES queste reazioni sono catalizzate da EAM che trasportano gli elettroni prodotti vengono trasportati sulla superficie dell'anodo tramite trasferimento extracellulare di elettroni (Rabaey et al., 2005).

Per quanto concerne gli elettro-accettori, tra i possibili reagenti è comunemente usato l'ossigeno. La Oxygen Reduction Reaction (ORR) a pH 7 si verifica a un potenziale catodico teorico di 0,805 V vs elettrodo di idrogeno standard (SHE) (Logan *et al.*, 2006). Sono stati sempre più perfezionati quindi degli air-cathode, ovvero dei catodi esposti all'aria e quindi ossigeno. Deve quindi essere indispensabile assicurare la tenuta del liquido per evitare facili perdite dovute al trattamento di liquidi. È largamente impiegato il PTFE come impermeabilizzante (Cheng et al., 2006). La tecnica di preparazione ha un ampio margine di miglioramento in quanto rientrano diverse variabili. Dopo diversi tentativi sono stati definiti 4 strati di PTFE ottimali per trattenere il liquido ed allo stesso tempo permettere la diffusione di ossigeno (Ruler, 2006). Inoltre, è necessario l'impiego di un catalizzatore che non si avveleni data la presenza di composti solforati, quindi catalizzatori sostitutivi al platino continuano ad essere oggetto di ricerca (Nabae et al., 2014). Un'altra tecnica di alimentazione di ossigeno è attraverso uno sparging nella camera catodica, nella sua forma pura o come componente nel flusso d'aria (Sleutels *et al.*, 2012). Si devono però tener conto dei costi aggiuntivi del processo.

1.3.6 METs per il recupero di nutrienti da urina

L'urina è un promettente substrato per le MET data la sua elevata conducibilità ionica, la capacità tampone (per il controllo del pH all'anodo) ed il suo alto contenuto di domanda chimica di ossigeno (fonte alimentare per i MO). Ha inoltre alte concentrazioni di nutrienti che la rendono una potenziale risorsa (Monetti, 2018).

1.3.7 Impiego dell'urina

Le urine possono essere utilizzate come un tradizionale fertilizzante per il loro elevato contenuto di N, P e K, componenti chiave di molti fertilizzanti commerciali. Questi macronutrienti sono presenti nelle urine in proporzioni simili a quelle necessarie a molte piante, ciò rende le urine "bilanciate" in contrasto con altri prodotti nei quali solo 1 o 2 elementi sono predominanti (Heinonen-Tanski and Van Wijk-Sijbesma, 2005). Prendendo come riferimento temporale un anno, le quantità giornaliere di nutrienti escrete da un singolo individuo (11 g N, 1 g P e 2,6 g K) possono garantire un approvvigionamento continuo e sarebbero teoricamente sufficiente alla crescita del quantitativo di cereali richiesti nello stesso periodo (Ledezma et al., 2015). La potenzialità di questo prodotto umano era già conosciuta in passato ed ancora oggi in alcune zone come la regione dei laghi di Tai in Cina, vengono utilizzati i così detti 'nightsoil' (feci umane + urine raccolte a livello familiare e talvolta sola urina) per la coltivazione di piccoli ortaggi (Shi, 2002).

1.3.8 Composizione chimica dell'urina

L'urina in genere non contiene agenti patogeni. Nella vescica di un individuo sano è sterile ma quando viene prodotta contiene una piccola porzione di microrganismi, inoltre si possono verificare contaminazioni delle urine fresche da parte di batteri ambientali. La comunità batterica nelle urine fresche è solitamente complessa, ma tende a convergere in una comunità a basso rischio dopo essere stata conservata a lungo (circa 80 giorni). Il più delle volte una temperatura superiore a 20°C, l'idrolisi, elevati valori di pH e di concentrazione di ammoniaca sono sufficienti ad inattivare i patogeni enterici (Udert et al., 2012).

Nelle urine sono presenti anche microinquinanti, che possono essere suddivisi in due categorie: composti inorganici (come metalli pesanti) e composti organici. Questi ultimi comprendono composti farmaceuticamente attivi (PhAC), ormoni, pesticidi, prodotti per la cura personale, additivi alimentari, tensioattivi e ritardanti di fiamma. Tali composti sono generalmente classificati come "compounds of emerging concern" (CEC), in quanto non sono completamente biodegradabili, quindi non possono essere rimossi dal trattamento convenzionale delle acque reflue (Chandran et al., 2009).

La composizione dell'urina è condizionata da variabili come l'esercizio fisico, le condizioni ambientali ma anche dalle quantità di acqua, sali e proteine che vengono dal soggetto da cui proviene. In paricolare l'apporto proteico è il responsabile della variazione di concentrazione di azoto ma anche di altri minerali presenti (Rose *et al.*, 2015). Il componente preponderante è l'urea, CO(NH₂)₂, ma sono presenti in significative concentrazioni i macronutrienti e differenti micronutrienti.

Parametri	Unità	Urina fresca	
pН	-	6,2-7,2	
EC	mS cm ⁻¹	-	
COD totale	$g O_2 L^{-1}$	8,15	
Urea	mg N L ⁻¹	5810	
NH ₄ -N	mg N L ⁻¹	254 - 453	
PO ₄ -P	mg P L ⁻¹	800 - 2000	
K	g L ⁻¹	$2,\!17-2,\!74$	
Carbonato	g L ⁻¹	-	
Ca	mg L ⁻¹	129 - 233	
Mg	mg L ⁻¹	77 - 119	
Na	g L-1	2,97 - 3,45	
SO ₄ -S	mgSO4 L ⁻¹	748 - 1315	
Cl	g L ⁻¹	3,83 - 4,97	
Alcalinità	mM	-	

Tabella 1.2 Caratteristiche dell'urina fresca adattati da Maurer et al. (2006b)

Il pH è compreso nell'intervallo 6,2 e 7,2 al momento dell'escrezione. Se in seguito viene conservata in condizioni non sterili, il valore tende però ad aumentare oltre valori di pH 9 a seguito al fenomeno naturale dell'idrolisi dell'urea. La reazione di irolisi è dovuta all'attività di MO presenti naturalmente nell'ambiente (Maurer et al., 2006a). In seguito alla reazione vengono prodotti anidride carbonica ed ammoniaca. Quest'ultima in acqua crea l'equilibrio di dissociazione riportato nell'equazione 1.1.

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$$
 pKa = 9,24 (1.1)

A valori di pH di 9.24 è presente per il 50% come ammoniaca e 50% come ione ammonio. Nel caso dell'urina idrolizzata il pH si ferma a circa 9 quindi l'equilibrio è spostato di pochi punti percentuale, intorno al 40 % si dissocia infatti in ammoniaca libera ed altamente volatile (Monetti, 2018).

In quanto riportato da Aizenechtadt et al. (2008) gli alti valori di pH raggiunti favoriscono la naturale precipitazione di composti di calcio e magnesio, come struvite/magnesio-ammonio-fosfato (MAP) e idrossiapatite. Questo fenomeno ha effetto sul trasporto dell'urina nelle condotte per la formazione di blocchi nelle tubazioni (Aizenchtadt et al., 2008).

1.3.8.1 Tossicità dell'ammoniaca

Nella sua forma idrolizzata ha però concentrazioni di ammoniaca che rappresentano un fattore limitante per lo sviluppo degli EAM. L'inibizione da ammoniaca quindi rappresenta una delle

limitazioni nel funzionamento di MET ad urina. Nam et al. (2010) hanno spiegato l'effetto tossico dell'ammoniaca con due potenziali meccanismi: il primo assume un'inibizione diretta di enzimi presenti nel citoplasma da parte di ammoniaca non ionizzata, il secondo invece da parte dello ione ammonio. L'ipotesi è che le molecole di ammoniaca diffondono passivamente nella cellula e si convertono in NH4. La sensibilità alle concentrazioni di ammonio è oggetto di vari studi in particolare di piante ed animali mentre l'effetto sui batteri è stato meno indagato e quindi meno chiaro (Müller et al., 2006). In riferimento a studi compiuti da Udert et al. (2012), le comunità batteriche possono abituarsi al grado di tossicità se esposti variazioni lente e graduali di concentrazione di ammoniaca. Per la fase di avvio dei sistemi (bio)elettrochimici con l'impiego di urina pura i ricercatori hanno indagato diverse tecniche di acclimatazione (Kuntke et al., 2018). Si fa riferimento al lavoro di (Nam et al., 2010) i quali hanno variato gradualmente le concentrazioni di TAN in ingresso ad una MFS costituita un'unica camera. Il valore di concentrazione di TAN massimo raggiunto è di appena 0,5 g/L. Continuando il lavoro di ricerca (Kim et al., 2011) hanno poi raggiunto concentrazioni fino a 3,5 g/L. Hanno dimostrato che le performance di adattamento di una MFC alimentata in continuo, possono generare un incremento del 44% della densità di potenza rispetto al controllo della conduttività, nel caso di sistema batch. Il gruppo di lavoro di Kuntke et al., ha impiegato una MFC a due camere. In particolare, hanno raggiunto livelli di concentrazione fino a 4 g/L senza significativi effetti di inibizione (Kuntke et al., 2018).

1.4 La tecnologia UGOLD

Ledezma *et al.* (2017a) hanno realizzato il progetto UGOLD (ARC Linkage Project LP 150100402) presso l'Advanced Water Management Center. Per la realizzazione e l'avvio sono stati richiesti 2 anni di ricerca. È stata impiegata urina sintetica durante tutta l'operazione. In luce al successo della selezione dei MO e della capacità di trattamento e rimozione, sono stati implementati 6 impianti pilota. Quest'ultimi sono stati installati presso l'impianto di trattamento dei rifiuti di Luggage Point di Brisbane, Australia. Essi vengono alimentati con urina reale umana proveniente da un blocco di servizi igienici installato presso la medesima sede (Monetti, 2018).

1.4.1 Primo sistema UGOLD

Nella figura 1.5 si presenta la prima configurazione del sistema UGOLD (Urine-gold) alimentato ad urina sintetica.



Figura 1.5 Configurazione del primo sistema UGOLD schematica (A) e in scala di laboratorio (B), adattato da Ledezma et al. (2017)

Nella figura 1.5 si presenta la prima configurazione del sistema UGOLD alimentato ad urina sintetica. Il reattore è composto da tre camere con la camera centrale per la raccolta del concentrato prodotto. Nel bioanodo sono presenti EAM ambientati per step. I MO operano come catalizzatori della reazione di ossidazione anaerobica del COD. Gli elettroni prodotti nella reazione attraverso un circuito elettrico esterno passano al catodo. È necessario applicare un potenziale esterno per guidare il processo sfavorito termicamente. Giunti al catodo gli elettroni reagiscono con gli ioni H⁺ generando idrogeno ed alzando il pH della soluzione. Tra anodo e catodo è presente una camera centrale in cui si concentrano gli ioni. Questo passaggio avviene grazia alla presenza di una CEM tra anodo e camera centrale, e una AEM tra camera centrale e catodo (Monetti, 2018). Si comporta quindi come un sistema di elettrodialisi attraverso cui oltre al trattamento del rifiuto liquido si ottiene un concentrato ricco di nutrienti la cui composizione principale è presentata in Tabella 1.3.

Parametri Unità		Concentrazione	Up concentration factor	
рн	-	/.8	-	
EC	mS cm ⁻¹	114.2	-	
NH ₄ -N	g N L ⁻¹	26.2	4.5	
PO ₄ -P	g P L-1	8.98	12.2	
K	g L-1	7.04	3.8	
Na	g L-1	3.90	1.8	

 Tabella 1.3 Caratteristiche del concentrato BEC alimentato con urina sintetica e fattori di concentrazione relativi all'alimentazione*

La presenza di macronutienti ad alta concentrazione dimostra come il concentrato possa essere impiegato come fertilizzante per le piante. Un'altra caratteristica del processo è la bassa rimozione di sodio, micronutriente che in elevata concentrazione può danneggiare le piante.

Infine in questa prima configurazione, è presente un sistema di raffreddamento tramite flash per ottenere dal concentrato dei cristalli relativamente grandi (\geq 500 µm) (Ledezma *et al.*, 2017b). Inoltre è presente un sistema di regolazione del pH in uscita dall'anodo.

Considerando soltanto i valori di rimozione e recupero della *total ammonia nitrogen* (TAN, ovvero due forme di azoto reattivo, ammoniaca e ammonio) rispetto alle prestazioni di sistemi elettrochimici (EC) e bioelettrochimici (MFC e MEC) (Kuntke *et al.*, 2018), il sistema UGOLD ha un recupero del 49,5% con impiego di energia inferiore rispetto all'elettrodialisi o allo stripping e circa la metà di quello richiesto per la rimozione convenzionale dell'azoto negli impianti centralizzati di trattamento delle acque reflue (Ledezma *et al.*, 2017a).

1.5 Obiettivi di ricerca

L'impiego di un sistema UGOLD modificato ed alimentato con urina sintetica ha permesso il raggiungimento degli obiettivi di ricerca di questo lavoro di tesi che sono:

- 1. Determinare una procedura di start-up veloce per raggiungere alti valori di densità di corrente.
- 2. Valutare le prestazioni della tecnologia UGOLD con urina sintetica pura vs urina sintetica diluita.

2 Materiali e metodi

2.1 Principi operativi teorici

ANODO: ossidazione anaerobica catalizzata

$$CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8e^- + 7H^+$$
 (2.1)

CATODO: riduzione

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{H}_{2} \tag{2.2}$$

Equilibrio di pH all'anodo:

$$\mathrm{NH}_3 + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{NH}_4^+ \tag{2.3}$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
(2.4)

In Fig. 2.1 è presentata una rappresentazione schematica del sistema UGOLD modificato rispetto alla configurazione riportata in Fig. 1.5.



Figura 2.1 Schema del processo

2.2 Design del reattore

2.2.1 Materiale

Per le valvole, tubazioni e swagelocks sono stati utilizzati prodotti nuovi. Nel caso di tubazioni esterne di collegamento (Masterflex Norprene), aggiunte nel corso dell'operazione, oltre ad iniezioni di acqua calda è stato impiegato l'acido cloridrico (HCl) 1 M per l'eventuale pulizia. La stessa soluzione acida è stata utilizzata per la pulizia dei granuli di grafite sintetica EC100 (per maggiori informazioni vedi Appendice A) così come per le perle di vetro. Entrambi sono stati lasciati overnight in soluzione. In seguito, sono stati accuratamente lavati per poi essere posti nuovamente in soluzione, questa volta di idrossido di sodio (1 M) sempre overnight e poi lavati con acqua deionizzata fino ad assicurare un pH neutro.

I piatti esterni e le cornici che presentavano incrostazioni sono stati lavati con acqua e soluzione 1 M di HCl. Inoltre, sulle aperture interne dei piatti sono state incollate, mediante silicone, delle reti per trattenere granuli ed evitare il passaggio di particelle nelle tubazioni.

Guarnizioni di gomma di spessore 2 mm sono state utilizzate per assicurare la tenuta del liquido. Per ottenere una buona adesione e garantire una sufficiente impermeabilizzazione le guarnizioni sono state tagliate secondo le dimensioni delle cornici. La perfetta aderenza non ho richiesto l'uso di grasso al momento dell'assemblaggio.

La membrana anionica (CMX Astom Neosepta Anion Membrane da Ameridia, Somerset, USA) e cationica (CMI-7000S Cation Membrane da Membranes International Inc., Gel Rock, USA) sono state tagliate secondo le dimensioni 9×24 cm. In seguito, sono state immerse in una soluzione 3% in peso di NaCl, fino al momento del loro utilizzo (preparazione del materiale in Figura 2.2)

Gli elettrodi di riferimento impiegati sono stati preparati secondo la procedura presente nell' Appendice B, dato elevato costo dei corrispondenti presenti in commercio.

Le connessioni sono state effettuate con l'impiego di valvole stopcock Terumo.



Figura 2.2 Banco di lavoro in fase di pre-assemblaggio

2.2.2 Assemblamento del reattore

Il sistema è costituito da 3 camere: una anodica, una camera centrale e una catodica separate rispettivamente da una membrana a scambio cationico (CEM) e membrana a scambio anionico (AEM). Le camere sono formate da tre cornici rettangolari [9 cm (larghezza) x 24 cm (altezza) x 2 cm (profondità)] e due piatti terminali.

A partire dal lato dell'anodo, la camera è stata riempita con granuli di grafite e sono state utilizzate 2 barre dello stesso elemento come collettori di corrente (Morgan AM&T). Le aste di lunghezza 9,5 cm e diametro 5 mm, sono state inserite nelle aperture frontali del piatto assicurando l'aderenza con del nastro isolante. Attraverso un multimetro è stato verificato che ci fosse connessione comunque garantita da un filo elettrico esterno tra le parti terminali delle barre. Un elettrodo di riferimento a cloruro d'argento è stato inserito in una apertura laterale della cornice.

Il catodo era riempito di granuli di grafite con rete in titanio 5 cm x 22 cm come collettore di corrente (vedere Figura 2.3).



Figura 2.3 Costruzione del primo reattore a partire dalla camera catodica

La camera centrale era stata riempita di perle di vetro per garantire supporto alle membrane interposte tra le camere. Nel dettaglio, una CEM era presente tra l'anodo e la camera media e una AEM tra la camera media e il catodo. Entrambe le membrane sono state tagliate ulteriormente poiché tendono ad aumentare di dimensioni quando bagnate.

Sono state adoperate 12 viti, fatte passare per i piatti esterni e chiuse ad entrambi i lati da viti a farfalla. La tenuta è stata assicurata da guarnizioni interposte tra ogni piatto mentre per le swagelocks e il contenitore dell'elettrodo di riferimento è stato usato nastro teflon.

L'uscita dell'anodo è stata collegata attraverso un tubo all'ingresso del catodo. Le componenti del reattore schematizzate in Figura 2.4, sono state poi montate e poi riempite d'acqua. Dopo 24 h è stato verificato che non ci fosse alcuna perdita oltre le poche gocce naturalmente perse dalle membrane.



Figura 2.4 Esploso del reattore adattato (Plakhotnik, 2016)

La composizione dei due diversi reattori è riportata in Tabella 2.1.

Tabella 2	.1 Com	posizione	del	reattore
-----------	--------	-----------	-----	----------

Reattore	Camera	Volume [mL]	Granuli di grafite [gr]	Collettori di corrente
<u>Primo</u>	Anodo	105	218	Barre di grafite 9.5 [cm]
	Catodo	105	255.5	Rete di Ti [cm ²] 5x27
<u>Secondo</u>	Anodo	95	255	Barre di grafite 10 [cm]
	Catodo	100	260	Rete di Ti [cm ²] 5x27

La Figura 2.5 mostra il Reattore I montato.



Figura 2.5 Vista frontale, laterale, superiore del reattore

2.2.3 Soluzioni

L'anodo ed il catodo sono stati riempiti con le medesime soluzioni ed in base alla procedura di startup, presentata nella sezione 2.3. Per la camera centrale invece è stata usata una soluzione apposita con la composizione presentata in Tabella 2.2.

Componenti	Peso molecolare [g/mol]	mМ	[g/L]
Ammonium Chloride (NH ₄ Cl)	53,49	0,0	0,00
Sodium chloride (NaCl)	58,44	82,6	4,83
Potassium hydrogen phosphate (K ₂ HPO ₄)	174,20	23,7	4,12
Sodium sulphate (Na ₂ SO ₄)	142,04	16,7	2,37
Magnesium Chloride Hexahydrate (MgCl ₂ - 6H ₂ 0)	203,30	0,0	0,01
Calcium chloride (CaCl ₂)	110,98	0,1	0,01
Potassium chloride (KCl)	74,55	3,9	0,29
Trace elements			1 ml
Sodium Acetate NaCH ₃ COO	82,03	0,0	0,00

Tabella 2.2 Soluzione di start-	up per la camera centrale*
---------------------------------	----------------------------

	Peso molecolare [g/mol]	mM	[g/L]
Na	22,99	116,09	2,66
Cl	35,45	86,81	3,07
K	39,10	51,19	2,00
PO ₄	94,97	23,65	2,24
SO_4	96,06	16,68	1,60
Mg	24,30	0,049	0,001
Ca	40,08	0,090	0,004
NH ₄	18,04	0,0	0
HCO ₃	61,02		0
Ν	14,01	0,0	0

Tutti i composti chimici impiegati sono stati acquistati da Sigma-Aldrich Australia e disciolti in acqua deionizzata (DI). Per la preparazione di questa soluzione, così come per la trace elements solution (vedere Appendice C) gli elementi sono stati pesati e poi disciolti completamente in acqua deionizzata, con l'aiuto di un agitatore magnetico. Per tutte le altre soluzioni presentate in questo lavoro, è stata invece necessaria una preparazione differente.

I MO oggetto di ricerca sono anaerobici, quindi sopravvivono in assenza di ossigeno. Al fine di evitare possibili contaminazioni da parte di MO aerobici presenti in atmosfera ed in particolare in ambienti di lavoro come i laboratori, è stato necessario preservare la concentrazione di COD e destinarla ad i soli MO anaerobici di nostro interesse presenti nel reattore. Per questa ragione, una volta riempito con acqua deionizzata il serbatoio ben pulito, è stata fatta flussare dal basso una corrente gassosa di N₂ per almeno 30 min. In seguito, il serbatoio è stato sigillato con un tappo, che è stato riaperto solo per l'aggiunta tempestiva degli elementi precedentemente pesati. È stata miscelata con un agitatore magnetico (operazione riportata in Figura 2.6) fino a quando le componenti non sono risultate completamente disciolte, nonostante il colore torbido della soluzione.



Figura 2.6 Soluzione sottoposta ad agitazione magnetica

Infine, tale soluzione è stata lasciata statica per almeno un'ora (in funzione del volume preparato) per la permettere la precipitazione di Mg^{2+} e Ca^{2+} nella forma di carbonati e fosfati (Maurer et al., 2006) ed essere pronta per essere impiegata come alimentazione del reattore.

2.2.4 Inoculo

L'origine dell'inoculo varia a seconda della procedura di start-up adottata. L'inoculo è frutto di un processo di selezione ed adattamento attuato da Pablo Ledezma nella prima realizzazione della tecnologia UGOLD (Ledezma *et al.*, 2017b). In particolare, sono stati impiegati tre inoculi provenienti da: un bioanodo alimentato con acetato, un urinale e fanghi di un digestore anaerobico. Da ognuna è stato estratto un campione di 200 mL, centrifugato a 4000 rpm per un'ora ed in seguito risospeso usando il Vortex. 1 mL di questa complessa miscela è stato adattato per 16 settimane a concentrazioni crescenti di ammoniaca. La biomassa ottenuta è un mix unico di specie elettroattive e tolleranti ad alte concentrazioni di ammonio. Attualmente la biomassa da utilizzare come innesco è prelevata da impianti pilota presenti nel centro di trattamento acque reflue di Brisbane, Australia. Nel seguente studio, è stato quindi utilizzato come inoculo l'effluente del catodo di uno di questi impianti.

2.2.5 Potenziostato

Il potenziostato (BioLogic Science Instruments VSP) è stato collegato secondo la seguente configurazione:

- Aste di grafite (anodo): elettrodo di lavoro
- RE (anodo): elettrodo di riferimento
- (catodo): contro-elettrodo

È stata effettuata una cronoamperometria imponendo un potenziale all'anodo di -0,197 V vs l'elettrodo di riferimento. Il potenziale è stato quindi mantenuto costante e la corrente prodotta è stata registrati in funzione del tempo. Per raggiungere questo valore di off-set all'inizio, è stata necessaria una Linear Sweep Voltammetry (LSV) con partenza da 0 V.

2.2.6 Pompe e serbatoio di alimentazione

Sono state utilizzate una pompa di ricircolo Motovario NMRV / 030 e una pompa di alimentazione Watson Marlo 323. Per quest'ultima è stata effettuata la calibrazione in Figura 2.7.



Figura 2.7 Retta di calibrazione della pompa di alimentazione

Il tubo di alimentazione è stato collegato ad un serbatoio di capacità 10 L. Era presente un tappo avvitabile con 3 uscite

- una collegata ad un tubo che pescava direttamente dal serbatoio la soluzione che alimentava i microrganismi della camera (evitando il corpo di fondo della soluzione con l'impiego di un tubo più corto o tramite un galleggiante),
- un'altra disponibile per aggiunta di eventuali liquidi
- l'ultima collegata ad una sacca riempita di gas inerte.

È stato sempre impiegato azoto gassoso per rendere l'ambiente ostile allo sviluppo di MO aerobi. Infatti, per permettere di preservare la soluzione più a lungo possibile, è stato necessario evitare il contatto diretto della soluzione con aria, quindi ossigeno. Con questa accortezza è stato possibile impiegare la stessa soluzione per almeno 3 giorni. Inoltre, per evitare la crescita microbica all'interno del serbatoio stesso, il tubo di alimentazione connesso al reattore pescava da una bottiglia di vetro collegata a sua volta con il serbatoio. In ogni caso era possibile visivamente identificare le soluzioni contaminate che avevano un aspetto torbido e un colore giallognolo.

2.3 Procedure sperimentali:

Le procedure di start-up si differenziano per modalità di inoculazione e per la concentrazione di ammoniaca in soluzione. Di seguito verranno analizzate separatamente tenendo presente che sono stati costruiti due reattori, inoculati in tempi diversi. Sono stati indicati come Reattore I e Reattore II, in riferimento all'ordine di inoculazione. In questa prima fase non è stata

necessaria una bottiglia di raccolta del concentrato, aggiunta solo a raggiungimento dello stato stazionario.

2.3.1 Prima procedura di start-up

Per questa start-up è stata eseguita la stessa tecnica di inoculazione usata da Ledezma et al, 2017. La fonte dell'inoculo è stata prelevata dall'effluente dell'impianto pilota e dispensata in tubi Falcon di 50 mL e centrifugato a 4000 rpm per 35 minuti. Questo processo ha permesso la separazione del biofilm dalla parte liquida a pH 9 (valore caratteristico al catodo). Rimossa la parte liquida, il pellet rimasto è risospeso in una soluzione di avvio a pH 7. Quest'ultima è stata inoltre utilizzata per riempire l'anodo ed il catodo (vedere Appendice C).

Dopo aver riempito le camere con le rispettive soluzioni iniziali, aliquote di biomassa disciolta in soluzione di avvio (in totale 50 mL) sono state aggiunte in ciascun reattore a tempi diversi. Dopo aver collegato tutti i fili e aver impostato il potenziostato, è stato possibile registrare una attività elettrica, di pochi mA. L'uscita del catodo è stata poi collegata a un serbatoio di effluente dotato di filtro dell'aria.

Per aumentare il trasporto di massa il decimo giorno dall'avvio del reattore, è stata attivata la pompa di ricircolo tra l'uscita dell'anodo e il suo stesso ingresso. In seguito, una seconda pompa, con range di velocità di alimentazione inferiori e più precise, è stata utilizzata per alimentare la soluzione di avvio al minimo valore di 3 rpm. In 20 giorni circa e dopo diverse aggiunte di inoculo fresco è stato registrato un abbassamento del pH anodico e un aumento della corrente. Considerando i valori questi parametri si è ritenuto necessario aumentare il pH di alimentazione per mantenere le condizioni di pH ottimali per la crescita e attività dei MO. Dalla soluzione iniziale a pH 7 quindi si è passati ad una soluzione al 10% in forza di ammoniaca. Come in passato, si è ritenuto opportuno far ambientare i MO a concentrazioni di ammoniaca crescenti. Alimentando una soluzione al 10% (ricetta in Appendice C) fin dall'inizio il pH ha continuato a diminuire, mostrando una buona attività di MO nella camera dell'anodo. I valori di corrente hanno mostrato una buona risposta fino a quando il pH è diminuito troppo e i MO sono stati inibiti. Questo è stato il passo più critico. Per il primo reattore non appena la corrente ha iniziato a diminuire, la ricetta è stata modificata passando a quella con contenuto di ammoniaca al 20% (Appendice C) il giorno dopo il passaggio al 10%, per via di un pH dell'anodo in uscita di 6,15. La nuova soluzione è stata alimentata sempre alla velocità minima e la corrente come il pH hanno mostrato entrambi un'ottima risposta iniziale. Nonostante un forte incremento di corrente, con valori raggiunti di circa 80 mA, il terzo giorno la corrente ha avuto un drastico picco in discesa fino a valori stazionari di 4 mA. Il pH dell'anodo in uscita, di conseguenza, si è stabilizzato a valori di 8,6, di poco differenti rispetto all'alimentazione.

Con il secondo reattore, è stato attuato un aumento graduale della velocità di alimentazione della soluzione al 10% per poi passare a percentuali di ammoniaca. È stata aumentata la velocità della pompa fino a 5 rpm, nel momento in cui la corrente però ha smesso di crescere si è ritenuto necessario passare alla soluzione al 20% alimentata a 3 rpm. La corrente è aumentata nella fase iniziale ma si è fermata a valori di circa 65 mA per poi decrescere nuovamente. Il pH è stato monitorato più frequentemente durante questa fase. In particolare, l'alimentazione è stata aumentata o interrotta per mantenere il pH nell'intervallo da 6,7 a 7,9. Ogni volta che il valore era troppo basso, c'era un calo nella corrente. Se l'aumento della velocità di alimentazione non era sufficiente, le condizioni erano ripristinate aggiungendo manualmente 25 ml di soluzione al 20%. Dopo risposte positive e picchi di corrente fino a 80 mA, sia la corrente che il pH sono diminuiti irreversibilmente. Lo stato stazionario raggiunto era di 2-4 mA e pH superiore a 8. Da questo stato in poi qualsiasi tentativo di ripristinare l'attività è risultato vano con una biomassa non più vitale. Di conseguenza il primo reattore è stato aperto per sostituire i granuli dell'anodo con dei nuovi granuli. Per il secondo invece non è stata ritenuta necessaria tale sostituzione, sebbene avesse avuto lo stesso destino.

2.3.2 Seconda procedura di start-up

In questa nuova metodica è stata impiegata direttamente una soluzione al 60% di ammoniaca. La ricetta (Tabella 2.3) è stata definita da H. Kirchmann et al. (1998) ed adattata da Ledezma et al., per ricreare la composizione media dell'urina pura idrolizzata, a cui faremo riferimento con il nome di urina sintetica.

Componenti	Peso molecolare [g/mol]	mМ	[g/L]
Potassium hydrogen phosphate (K ₂ HPO ₄)	174,2	23,65	4,12
Sodium sulphate (Na ₂ SO ₄)	142,04	16,69	2,37
Magnesium Chloride Hexahydrate (MgCl ₂ - 6H ₂ 0)	203,30	4,18	0,85
Calcium chloride (CaCl ₂)	110,98	3,42	0,38
Potassium chloride (KCl)	74,55	3,89	0,29
Trace elements		-	1 mL
Ammonium Acetate NH ₄ CH ₃ COO	<u>77,08</u>	140,00	<u>10,79</u>
Ammonium Bicarbonate NH4HCO3*	79,05	280,00	22,14
Sodium Hydroxide NaOH	39,99	84,00	3,36
NH ₃ OH	34,03	84,00	2,86

Tahella 2	23	Ricetta	e com	nosizione	dell	'urina	sintetic	:a*
I abcila 2		Moona	c com	posizione	ucn	uma	Sincin	a

	Peso molecolare [g/mol]	mМ	g/l
Na	22,99	117,37	2,69
K	39,10	51,192	2,00
NH4	18,04	420,00	7,57
Cl	35,45	19,10	0,67
CH3COO	59,02	140,00	8,26
Ca	40,08	3,42	0,13
Mg	24,30	4,18	0,10
SO4	96,06	16,68	1,60
PO4	94,97	23,65	2,24
HCO3	61,02	280,00	17,08
Ν	14,01	446,52	6,26
Carbonato	12,01	280,00	3,36

Diversamente dal caso precedente, l'anodo con granuli sostituiti del primo reattore è stato inoculato con 100 mL di effluente del catodo dell'impianto pilota. Non è stato quindi né centrifugato né ridisciolto in soluzione di partenza a pH 7. La pompa di ricircolo all'anodo è stata interrotta, così come quella di alimentazione. L'anodo in uscita è rimasto collegato al catodo, ed a sua volta ad un serbatoio esterno. È stato poi avviato il potenziostato nella stessa modalità del primo start-up.

Il pH misurato in uscita dall'anodo è risultato inizialmente superiore a 9. In riferimento a questa variabile, quando è stata registrata una diminuzione del valore e quindi ripresa dell'attività microbica, è stata attivata la pompa di ricircolo ed è stata alimentata urina sintetica alla minima velocità. Nei giorni successivi è stata interrotta e riattivata la pompa di alimentazione, in funzione dei valori di pH dell'anodo in uscita. Per valori troppo alti, superiori ad 8.8 è stata fermata l'alimentazione per permettere l'abbassamento del pH. È stato inoltre notato che per valori di velocità di alimentazione troppo alti, la corrente diminuiva. C'è infatti un delicato equilibrio tra pH e corrente in funzione del quale deve essere regolata la soluzione da introdurre nel reattore. Dopo circa 10 giorni dall'inizio dello studio, si è deciso di interrompere

l'alimentazione mantenendo il ricircolo all'anodo. Una settimana dopo è stato invece riattivata la pompa di alimentazione, alla velocità minima. Il valore di pH registrato all'anodo in uscita era di 7,63. In questa fase è stato inoltre possibile notare un accumulo di gas nella camera anodica del reattore. Il volume occupato dal gas era di almeno 40 mL, riempiti manualmente con una siringa contenente urina sintetica. La corrente registrata aveva superato per la prima volta i 100 mA.

L'effluente del primo reattore è stato poi usato come inoculo per il secondo.

2.3.3 Stato stazionario

Attraverso la seconda procedura di start-up è stato possibile raggiungere valori di corrente superiori a 100 mA in breve tempo anche nel caso del secondo reattore. Si è inoltre notata la formazione di gas nella camera anodica. Un accumulo eccessivo di gas però poteva compromettere i valori di corrente così come di pH (infatti entrambi diminuiscono all'aumentare del gas). È stata quindi effettuata un'analisi gascromatografica che ha permesso di identificare il gas come principalmente composto da CO₂. È stato ipotizzato che all'interfaccia MO-liquido, i valori di pH siano tanto bassi da liberare la CO₂ in forma gassosa. Dalla fase liquida quindi, l'anidride si separa sotto forma di micro-particelle di gas. La coalescenza delle micro-bolle determina quindi il battente gassoso nell'alto della camera anodica. Per migliorare le prestazioni ed impedire lo svuotamento della camera, è stata quindi adottata una bottiglia di vetro collegata all'uscita dell'anodo. Infatti, con questa semplice soluzione è stato possibile separare il liquido uscente dall'anodo, ricircolato nell'anodo stesso, rispetto al gas prelevato dall'alto e mandato al catodo come mostra la foto in Figura 2.8.



Figura 2.8 Duplicati alimentati in continuo con aggiunta di un separatore di gas all'uscita dell'anodo

Diversamente dalla configurazione originale della tecnologia UGOLD, i reattori oggetto di questo studio, sono sprovvisti di ricircolo catodo-anodo. In particolare, il pH dell'effluente catodico ha valori di pH intorno a 9. Quest'ultimo veniva quindi impiegato da un pH-metro per regolare il pH d'uscita della camera anodica. In questo modo è stato possibile mantenere un valore fisso di pH e quindi di attività dei MO.

L'unico ricircolo presente in questi due nuovi reattori, sia in fase di start-up che stazionario, è stato quello anodo-anodo a fine del miglioramento del mass transfer. Dal punto di vista della capacità tampone invece, il pH è stato regolato solo attraverso l'alimentazione. La velocità della pompa è stata quindi variata fino a quando non è stato raggiunto un valore stazionario di pH in uscita dall'anodo. Per entrambi i reattori è stata fissata a 5 rpm.

I reattori operano in condizioni anaerobiche a temperatura ambiente in modalità continua. La corrente teorica calcolata sulla base di acetato alimentato è:

$$I_{COD}[A] = F[C/mol e^{-}] \times Q[L/s] \times COD[mol/L] \times 8[mol e^{-}/mol COD]$$
(2.5)

Nel caso in esame il fattore limitante non è rappresentato dalla concentrazione di COD alimentata ma dalla capacità di buffer. La relazione da considerare è dunque:

$$I_{buffer} [A] = F [C/mol e^{-}] \times Q [L/s] \times \frac{buffer totale \left[\frac{mol H+assorbiti}{L}\right]}{7 mol H+} \times 8 [mol e^{-}/mol COD]$$
(2.6)

I reattori hanno così raggiunto densità di corrente superiori a 30 A m⁻². In particolare, il secondo reattore ha richiesto l'impiego di un canale booster per il collegamento con il potenziostato, che permettesse di superare il limite di 300 mA dello strumento. Lo stato stazionario è stato verificato con misure del pH in uscita dall'anodo a valori di corrente

costanti. Indicativamente per esperimenti scientifici si fa riferimento ad un valore di 3 HRT.

$$HRT = \frac{volume \ della \ camera}{portata} \tag{2.7}$$

Nel caso in esame, la valutazione è stata fatta in riferimento alla camera centrale il cui flusso in uscita è circa 1/10 rispetto all'alimentazione.

2.3.4 Campionamento

Il campionamento è stato effettuato solo al raggiungimento della fase stazionaria. Quattro campioni per reattore (la Figura 2.9 mostra in rosso i punti in cui è stato prelevato il liquido) sono stati raccolti per 3 giorni consecutivi, alla stessa ora e mantenendo la medesima alimentazione, per rispettare la coerenza scientifica.


Figura 2.9 Schema di processo adottato da Plakhotnik (2016)

Per ogni campione è stato registrato il momento del campionamento, il pH, conduttività, peso della fiala vuota e riempita, nonché volume dell'effluente e del concentrato. Il liquido è stato estratto per mezzo di siringhe da 5 mL, per poi essere filtrato con un filtro a membrana di 0,22 μ m (Milles-PG, Tullagreen, Ireland) al fine di bloccare ulteriore azione batterica. Inoltre, per campioni con valori di pH superiori ad 8, è stato aggiunto a 0,1 mL di HCl (1 M) per impedire la perdita di ammoniaca. Infatti, è stato usato un ago inserito all'uscita del filtro per permettere il contatto diretto tra campione e soluzione acida, con visibile formazione di bolle.

I campioni sono stati conservati in frigo a 4°C fino al momento dell'analisi descritte nella sezione successiva.

In totale sono stati raccolti 24 campioni con l'impiego di urina sintetica pura e 24 usando urina sintetica diluita con fattore 1:1. In Figura 2.10 è mostrata una fase della preparazione.



Figura 2.10 Preparazione dei campioni

Dopo aver prelevato il volume calcolato attraverso i fattori di diluizione (vedere seguito), i campioni sono stati posti nel congelatore a -20°C e scongelati solo una volta in caso di rianalisi.

2.3.5 Analisi

2.3.5.1 FIA

L'analisi dell'iniezione del flusso (FIA) si basa sull'iniezione di un campione liquido in un flusso continuo. Il campione iniettato forma una zona, che viene quindi trasportata verso un rilevatore che continuamente registra le variazioni di assorbanza, potenziale dell'elettrodo o altri parametri fisici misurabili attraverso il passaggio del materiale campione attraverso la cella di flusso (Introduction to Flow Injection Analysis). Permette di ricavare la concentrazione di NH₄-N e PO₄-P nel campione di liquido.

2.3.5.2 ICP

La spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) è un potente strumento per l'analisi di tracce di metalli in campioni ambientali. (The Easy Guide to: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)). Gli elementi di nostro interesse sono calcio, potassio, magnesio, sodio e fosforo.

2.3.5.3 VFA

Gli acidi grassi volatili (VFA) sono acidi monocarbossilici alifatici a catena corta con due a sette atomi di carbonio nella molecola. I VFA sono fortemente maleodoranti e possono causare problemi di odore. Sono anche importanti nel valutare l'efficacia della digestione all'interno trattamenti delle acque reflue. La componente presente in maggior concentrazione nell'urina, e quindi nella corrispondente ricetta sintetica, è l'acido acetico.

2.3.5.4 TIC

L'analisi TIC consente di conoscere la quantità di CO_2 disciolta nel reattore e quindi di essere in grado di calcolare i tassi di produzione di CO_2 e consumo di COD. È importante coprire la fiala contenete il volume di liquido con parafilm senza spazio di testa, in quanto la presenza di CO_2 dall'atmosfera potrebbe compromettere i risultati dell'analisi.

2.3.5.5 pH e conducibilità

Il pH e EC sono stati analizzati regolarmente utilizzando rispettivamente Horiba Scientific, Laquatwin, pHmetro compatto pH 22, conduttimetro compatto EC 22, Compact Na + meter -722 e Compact K + meter B-731.

2.3.6 Elaborazione dati

Lo schema di processo è stato semplificato secondo la Figura 2.11. I flussi considerati sono:

Q = alimentazione [L/d] Q'' = flusso in uscita dall'anodo [L/d] q = concentrato [L/d] Q' = effluente [L/d]q/2 = flusso di ioni ipotizzato [L/d]



Figura 2.11 Semplificazione schema di processo

I reattori in esame sono approssimabili ad un semplice modello CSTR:

$$Q = q + Q' \qquad [L/d] \qquad (2.8)$$

$$[All \times Q = [Ml \times Z + [CO] \times Q'] \qquad [mg/d] \qquad (2.9)$$

$$[AI] \times Q = [M] \times q + [CO] \times Q' \qquad [mg/d]$$
(2.9)

Impiegando i valori ottenuti sperimentalmente però, il bilancio di massa degli elementi non è verificato perfettamente. In contesti sperimentali si deve quindi fare affidamento a funzionalità statistiche come la deviazione standard, per verificare l'attendibilità dei risultati.

Standard deviation (
$$\sigma$$
)

$$SE = \sigma / \sqrt{n} \tag{2.10}$$

Sono stati quindi calcolati i valori giornalieri dei flussi massici di azoto, fosforo, potassio, sodio, magnesio e calcio. In seguito, è stata ricavata la media e l'errore standard per i tre campioni.

È stato quindi possibile valutare le prestazioni del reattore in base alle efficienze di recupero calcolate come:

<i>Not recovered</i> = $[CO]$	$\gamma \times O'$	[mg/d]	(2.11)
	$I \cap \mathcal{L}$		(2.11)

Lost through AEM	$= [CO] \times O'$	$-[AO] \times O' > 0$	[mg/d]	(2.12)
		[] Z *	[()

$$Removal \ rate = [AI] \times Q - [CO] \times Q' \qquad [mg/d] \qquad (2.13)$$

$$Recovered = [M] \times q \qquad [mg/d] \qquad (2.14)$$

3 Risultati e discussione

3.1 Obiettivo di ricerca 1:

L'aumento di corrente registrato in fase di start-up è stato proporzionale alla portata di alimentazione fino ad un valore di portata di circa 1,6 L/d di urina pura ed il doppio nel test di diluizione. In particolare, la corrente prodotta era dipendente dalla capacità di buffer disponibile.

Le soluzioni impiegate e la pompa di alimentazione sono state le stesse per entrambi i duplicati, nel tentativo di garantire le medesime condizioni operative. La risposta è stata in ogni caso diversa, come si dimostra dai seguenti grafici cronoamperometrici a stazionario raggiunto. È stata riportata la corrente in milliamperes e il tempo in giorni.

Per il calcolo della densità di corrente, si preferisce normalizzare il valore di output elettrico rispetto all'area superficiale della CEM/AEM per garantire migliori riferimenti al fine dell'upscaling, indipendentemente quindi dall'elettrodo impiegato. In questo caso la densità di corrente è facilmente calcolabile dividendo il valore di corrente per 100 cm² (5 cm x 22 cm).

3.1.1 Urina sintetica pura



In Figura 3.1 e 3.2 vengono presentati i dati di corrente nel tempo ottenuti dal potenziostato, non elaborati.

Figura 3.1 Corrente sviluppata nel Reattore I alimentato con USP



Figura 3.2 Corrente sviluppata nel Reattore II alimentato con USP

Il secondo reattore ha raggiunto valori medi di densità di corrente di 38 A m⁻² raggiungendo picchi di oltre 40 A m⁻².

3.1.2 Urina sintetica diluita

In questa prova è stata raddoppiata la portata di alimentazione per compensare la diluizione 1:1. Si è quindi cercato di mantenere gli stessi valori di corrente del caso con urina sintetica pura.

Anche in questo caso sono stati impiegati canali booster. Durante la fase stazionaria (riportata nei grafici qui di seguito) è stato necessario interrompere la prova per modificare le impostazioni del potenziostato dato l'elevato rumore registrato. Infatti, ampie variazioni di corrente in tempi brevi determinavano un numero di punti elevatissimo e quindi interruzione dello strumento in sovraccarico. Cambiando i parametri si è preferito quindi registrare i valori in funzione di intervalli di tempo piuttosto che in variazioni di corrente. In Figura 3.3 e 3.4 vengono presentati i dati di corrente nel tempo ottenuti dal potenziostato, non elaborati.



Figura 3.3 Corrente sviluppata nel Reattore I alimentato con USD



Figura 3.4 Corrente sviluppata nel Reattore II alimentato con USD

Sia alimentando urina pura che diluita, si mantiene uno scarto superiore a 100 mA tra i valori di corrente dei due reattori, nonostante la medesima feed rate. La differenza di prestazioni si riflette sulla percentuale di rimozione e recupero.

3.2 Obiettivo di ricerca 2:

Per valutare le prestazioni della tecnologia UGOLD con urina sintetica pura e diluita sono stati confrontati i parametri caratteristici del processo quali:

- Densità di corrente [A/m²]
- Consumo di energia [kWh/kgN]
- [NH₃] nel concentrato
- % di recupero

I dati ottenuti dalle analisi in triplicato effettuate sui due reattori sono stati elaborati statisticamente e di seguito riportati.

3.2.1 Urina sintetica pura

3.2.1.1 Fattori di diluizione

In Tabella 3.1 sono riportati i fattori di diluizione e il volume dei campioni sottoposto ad analisi. I calcoli sono stati fatti in funzione del limite degli strumenti. I risultati provenienti dal laboratorio, sono stati rielaborati facendo riferimento a questi stessi valori per poter ottenere le concentrazioni reali.

I fattori di diluizione comportano un ulteriore errore in aggiunta a quello sperimentale.

			An	alisi		Diluizione in	iziale	D	iluizio	ne final	e
	Punto di prelievo	FIA	ICP	VFA	TIC	Volume del Campione [mL]	DF	FIA	ICP	VFA	TIC
Reattore II	AI	Х	Х	Х		0,5	20	707,5	64	21	
Reattore II	AO	Х	Х	Х		0,1	100	3333	300	100	
Reattore II	CO	Х	Х	Х		0,1	100	3657	329	110	
Reattore II	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3498	315	105	209,9
Reattore I	AI	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20	
Reattore I	AO	Х	Х	Х		0,5	20	666,7	60	20	
Reattore I	CO	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20	
Reattore I	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3337	300	100	200,2
Reattore I	AI	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20	
Reattore I	AO	Х	Х	Х		0,5	20	666,7	60	20	
Reattore I	CO	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20	
Reattore I	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3337	300	100	200,2
Reattore II	AI	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20	
Reattore II	AO	Х	Х	Х		0,5	20	666,7	60	20	
Reattore II	CO	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20	
Reattore II	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3337	300	100	200,2
Reattore I	AI	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20	
Reattore I	AO	Х	Х	Х		0,5	20	666,7	60	20	
Reattore I	CO	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20	
Reattore I	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3337	300	100	200,2
Reattore II	AI	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20	

Tabella 3.1 Fattori di diluizione per USP

			An	alisi		Diluizio	ne inizi	ale	Diluizione finale			
	Punto					Volume del						
	di	FIA	ICP	VFA	TIC	Campione	DF	FIA	ICP	VFA	TIC	
	prelievo					[mL]						
Reattore II	AO	Х	Х	Х		0,5	20	666,7	60	20		
Reattore II	CO	Х	Х	Х		0,5	20	670	60	20		
Reattore II	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3337	300	100	200,2	

3.2.1.2 Evoluzione degli ioni

I valori riportati nelle Tabelle 3.2 e 3.3, e in maniera più chiara in Fig.3.5 e 3.6, sono indicativi dello stato stazionario del processo. I parametri d'interesse sono il pH, la conducibilità e le concentrazioni dei principali ioni. I dati sono raccolti in funzione dei punti di prelievo.

	pН	EC	NH4-N	PO ₄ -P	\mathbf{K}^{+}	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Acetato
		[mS/cm]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
AI	8,95	36,2	5554,30	504,51	1763,72	2403,97	0,00	8,17	8007,12
	9,02	37	5547,60	515,23	1911,75	2606,82	0,00	25,14	7890,91
	8,85	37,4	5494,00	487,76	1903,21	2585,97	0,00	17,30	7605,07
AO	7,44	35,8	4853,33	556,67	1561,99	2240,51	0,00	6,83	7577,96
	7,44	36,4	5040,00	556,67	1656,35	2409,47	0,00	19,67	7580,78
	7,39	36,1	4946,67	542,00	1645,90	2387,11	0,00	13,91	7395,92
СО	9,07	32,3	4837,40	463,64	1482,47	2108,44	0,00	4,09	6511,66
	9,34	32,5	4911,10	471,68	1639,59	2334,80	0,00	6,96	6882,99
	9,04	33	4870,90	469,67	1668,88	2379,73	0,00	5,07	6901,18
MO	8,2	106,9	19419,40	1147,81	6726,87	7170,40	0,00	0,00	15727,62
	8,37	106,3	19686,33	1151,15	7186,76	7752,98	0,00	0,00	16023,15
	8,22	108,1	19853,17	1154,49	7227,78	7751,44	0,00	0,00	15552,02

Tabella 3.2 Evoluzione degli ioni nel Reattore I alimentato con USP



Figura 3.5 Variazione di pH e conducibilità del Reattore I alimentato con USP durante il periodo di campionamento

	pН	EC	NH4-N	PO ₄ -P	\mathbf{K}^{+}	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Acetato
		[mS/cm]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
AI	8,89	37,4	6006,60	541,94	1894,36	2578,73	0,00	17,69	8099,08
	9,01	37	5701,70	504,51	1925,57	2623,33	0,00	26,46	8199,32
	8,89	37,2	5634,70	496,47	1888,14	2573,42	0,00	18,52	7413,91
AO	7,16	32,4	4133,33	543,33	1287,64	1977,59	0,00	0,00	7316,09
	7,12	32,5	4280,00	550,67	1403,31	2177,40	0,00	15,41	7204,33
	7,2	32,5	4280,00	552,00	1382,24	2145,94	0,00	13,96	6987,74
СО	8,97	27,9	4242,44	409,61	1369,26	2043,12	0,00	0,00	6150,28
	9,34	28,3	4140,60	397,98	1369,80	2067,71	0,00	3,43	5771,49
	8,99	28,8	4361,70	413,39	1418,44	2140,85	0,00	10,83	5785,12
MO	8,32	120	25816,62	1735,10	8655,72	9004,35	0,00	0,00	21623,15
	8,41	118,4	23656,97	1581,58	8463,63	8854,94	0,00	8,11	18632,49
	8,28	117,7	24190,83	1594,93	8688,89	8989,94	0,00	0,00	18881,00

Tabella 3.3 Evoluzione degli ioni nel Reattore II alimentato con USP



Figura 3.6 Variazione di pH e conducibilità del Reattore II alimentato con USP durante il periodo di campionamento

Come si evince dai grafici, i risultati delle analisi dei campioni prelevati sono empiricamente significativi dal punto di vista del pH e della conducibilità. La parte relativa agli ioni di interesse e loro concentrazioni verrà analizzata più nel dettaglio attraverso il bilancio di massa del reattore.

3.2.1.3 Bilancio di massa

Si riportano in Figura 3.7 e 3.8 i bilanci di massa calcolati secondo le formule presentate nella sezione Elaborazione dati.



Figura 3.7 Bilancio di massa Reattore I alimentato con USP



Figura 3.8 Bilancio di massa Reattore II alimentato con USP

Come anticipato, la differenza dei due reattori in termini di prestazioni elettriche si riflette sulle percentuali di recupero degli ioni target. Facendo riferimento all'NH₄-N, si ottiene un recupero percentuale del 17,3 % nel caso del primo reattore, di circa 30 % nel secondo. La perdita attraverso la AEM è invece nulla nel primo e trascurabile nel secondo. Nonostante l'elevata permea-selettività della membrana però, i valori di efficienza di recupero di entrambi i duplicati sono di molto inferiori rispetto agli studi precedenti.

3.2.1.4 Flussi

In Figura 3.9 sono rappresentate i flussi degli ioni d'interesse in micromoli al giorno. È stato considerato il caso del secondo reattore in ragione del valore di recupero più alto. Sono valori mediati rispetto ad i 3 giorni di campionamento.



Figura 3.9 Flussi in millimoli al giorno nel Reattore II alimentato con USP

3.2.1.5 Alimentazione vs concentrato

I parametri dell'alimentazione rispetto al concentrato sono stati comparati e sintetizzati nelle Tabelle 3.4 e 3.5.

Parametri		Urina	a sintetica			Conc	entrato		Unità
	Average		SE	SD	Average		SE	SD	
pН	8,94	±	0,09		8,26	±	0,09		-
EC	36,87	±	0,61		107,1	±	0,9		mS cm ⁻¹
Ac.Ac	7834,37	±	103,45	179,18	15767,59	±	119,05	206,20	mg L ⁻¹
NH4-N	5532,0	±	16,5	28,62	19652,97	±	109,40	189,49	mg L ⁻¹
PO ₄ -P	502,50	±	6,92	11,99	1151,15	±	1,67	2,89	mg L ⁻¹
Κ	1859,6	±	41,6	71,97	7047,14	±	139,06	240,85	mg L ⁻¹
Na	2532,3	±	55,8	96,64	7558,27	±	167,95	290,90	mg L ⁻¹
Ca	16,9	±	4,2	7,35	0,00	±	0,00	0,00	mg L ⁻¹
Mg	0,0	±	0,0	0,00	0,00	±	0,00	0,00	mg L ⁻¹

Tabella 3.4 Confronto tra alimentazione con USP e concentrato prodotto nel Reattore I

Parametri		Urin	a sintetica	l		Cor	ncentrato		Unità
	Average		SE	SD	Average		SE	SD	
pН	8,93	±	0,07		8,34	±	0,07		-
EC	37,20	±	0,20		118,7	±	1,2		mS cm ⁻¹
Ac.Ac	7904,10	±	213,73	370,20	19712,21	±	829,79	1437,24	mg L ⁻¹
NH ₄ -N	5781,0	±	99,1	171,67	24554,81	±	562,45	974,18	mg L ⁻¹
PO ₄ -P	514,31	±	12,13	21,01	1637,20	±	42,52	73,65	mg L ⁻¹
Κ	1902,7	±	10,0	17,37	8602,75	±	60,81	105,32	mg L ⁻¹
Na	2591,8	±	13,7	23,74	8949,74	±	41,21	71,38	mg L ⁻¹
Ca	20,9	±	2,4	4,19	2,70	±	2,34	4,06	mg L ⁻¹
Mg	0,0	±	0,0	0,00	0,00	±	0,00	0,00	mg L ⁻¹

Tabella 3.5 Confronto tra alimentazione con USP e concentrato prodotto nel Reattore II

Il pH del concentrato varia di un fattore di circa 0,5 rispetto all'alimentazione, in entrambi i reattori. La conducibilità, indicativa degli ioni in soluzione, è invece più del doppio nel concentrato. Infatti, il sistema recupera con successo gli ioni, in particolare quelli d'interesse (vedere fattori di concentrazione della sezione Parametri di valutazione). Per quanto concerne il calcio ed il magnesio vi è un minimo recupero per il primo e nullo per il secondo, concentrazione prevedibile già dall'analisi del bilancio di massa.

3.2.1.6 Parametri di valutazione

Nelle Tabelle 3.6 e 3.7 sono sintetizzati i parametri d'interesse del sistema.

Per il calcolo della power consumption è stata applicata la terza legge di Ohm. La potenza è infatti ricavata moltiplicando i valori medi di corrente per valore medio del voltaggio della cella come indicato dall'equazione 4.1.

 $P = I \times V$

(4.1)

Infine, il valore ottenuto in kWh è stato diviso rispetto ai chilogrammi di NH₄-N recuperati.

L'up concentration factor è dato dal rapporto tra la concentrazione dello ione nel concentrato, rispetto al valore in ingresso, è quindi adimensionale.

		Media		Standard Error	Unità
Applied voltage (vs SHE)		-0,197			V
Average current density		23			A/m ²
Average cell voltage		2,2			V
Power consumption		7,86			kWh/kgNH4-N recovered
Max EC Midchamber		107,1	±	0,5	mS/cm
Anode in EC		36,87	±	0,61	mS/cm
Up concentration factor	NH4-N	3,6	±	0,0	
	PO ₄ -P	2,3	±	0,0	
	\mathbf{K}^+	3,8	±	0,0	
	Na ⁺	3,0	±	0,0	
Average concentration	NH4-N	19652,97	±	109,40	mg/L
reached	PO ₄ -P	1151,15	±	1,67	
	\mathbf{K}^+	7047,14	±	139,06	
	Na^+	7558,27	±	167,95	
	Acetate	15767,59	±	119,05	
Removal rates (AI-CO)	NH4-N	2506,3	±	74,1	gNH ₄ -N/m ³ d
	PO ₄ -P	159,40	±	22,20	gPO ₄ -P/m ³ d
	K^+	952,1	±	34,0	gK^+/m^3d
Recovery rates	NH4-N	2675,4	±	46,0	gNH ₄ -N/m ³ d
(AI-CO)	PO ₄ -P	156,7	±	1,9	gPO_4 - P/m^3d
	K^+	959,6	±	31,8	gK^+/m^3d
% loss through membranes	NH4-N	-0,4	±	0,4	%
	\mathbf{K}^+	-1,0	±	1,7	%
	Na ⁺	-1,8	±	1,7	%
Removal rates (AI-AO)	NH4-N	2310,7	±	152,3	gNH ₄ -N/m ³ d
	\mathbf{K}^+	5201,49	±	132,4	gK^+/m^3d

Tabella 3.6 Parametri di valutazione riferiti al Reattore I alimentato con USP

	Μ	ledia		Standard Error	Unità
Applied voltage (vs SHE)	-0),197			V
Average current density		38			A/m ²
Average cell voltage		2,7			V
Power consumption		7,8			kWh/kgNH4-N recovered
Max EC Midchamber	118	3,7	±	0,7	mS/cm
Anode in EC	37,	20	±	0,20	mS/cm
Up concentration factor	NH4-N	4,2	±	0,0	
	PO ₄ -P	3,2		0,0	
	K^+	4,5	±	0,1	
	Na^+	3,5	±	0,0	
Average concentration	NH4-N	24554,81	±	562,45	mg/L
reached	PO ₄ -P	1637,20	±	42,52	
	\mathbf{K}^+	8602,75	±	60,81	
	Na^+	8949,74	±	41,21	
	Acetate	19712,21	±	829,79	
Removal rates (AI-CO)	NH4-N	4927,2	±	358,0	gNH ₄ -N/m ³ d
	PO ₄ -P	365,19	±	36,70	gPO_4 - P/m^3d
	K^+	1480,0	±	111,0	gK^+/m^3d
Recovery rates	NH4-N	4554,9	±	93,6	gNH ₄ -N/m ³ d
(AI-CO)	PO ₄ -P	303,7	±	7,2	gPO_4 - P/m^3d
	K^+	530,0	±	528,4	gK^+/m^3d
% loss through membranes	NH4-N	1,0	±	0,5	%
	\mathbf{K}^+	1,3	±	1,3	%
	Na^+	0,8	±	0,8	%
Removal rates (AI-AO)	NH4-N	4970,1	±	409,7	gNH ₄ -N/m ³ d
	\mathbf{K}^+	2623.71	±	1229.8	gK ⁺ /m ³ d

Tabella 3.7 Parametri di valutazione riferiti al Reattore II alimentato con USP

3.2.2 Urina sintetica diluita

3.2.2.1 Fattori di diluizione

In Tabella 3.8 sono presentati i fattori di diluizione ed il volume dei campioni sottoposto ad analisi. I calcoli sono stati fatti in funzione del limite degli strumenti. I risultati provenienti dal laboratorio, sono stati rielaborati facendo riferimento a questi stessi valori per poter ottenere le concentrazioni reali.

I fattori di diluizione comportano un ulteriore errore in aggiunta a quello sperimentale.

			An	alisi		Diluizione inizi	iale	Diluizione totale			
Reattore	Punto di prelievo	FIA	ICP	VFA	TIC	Volume del Campione [mL]	DF	FIA	ICP	VFA	TIC
Reattore I	AI	Х	Х	Х		1	10	356,2	32	11	
Reattore I	AO	Х	Х	Х		1	10	333,3	30	10	
Reattore I	СО	Х	Х	Х		1	10	347,6	31	10	
Reattore I	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3481	313	104	208,8
Reattore I	AI	Х	Х	Х		1	10	351,1	32	11	
Reattore I	AO	Х	Х	Х		1	10	333,3	30	10	
Reattore I	СО	Х	Х	Х		1	10	348,9	31	10	
Reattore I	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3516	316	105	211
Reattore I	AI	Х	Х	Х		1	10	347,6	31	10	
Reattore I	AO	Х	Х	Х		1	10	333,3	30	10	
Reattore I	CO	Х	Х	Х		1	10	348,5	31	10	
Reattore I	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3492	314	105	209,5
Reattore II	AI	Х	Х	Х		1	10	356,1	32	11	
Reattore II	AO	Х	Х	Х		1	10	333,3	30	10	
Reattore II	CO	Х	Х	Х		1	10	348,8	31	10	
Reattore II	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3486	314	105	209,2
Reattore II	AI	Х	Х	Х		1	10	354,6	32	11	
Reattore II	AO	Х	Х	Х		1	10	333,3	30	10	
Reattore II	CO	Х	Х	Х		1	10	349,5	31	10	
Reattore II	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3494	314	105	209,7
Reattore II	AI	Х	Х	Х		1	10	351,2	32	11	
Reattore II	AO	Х	Х	Х		1	10	333,3	30	10	
Reattore II	CO	Х	Х	Х		1	10	352,6	32	11	
Reattore II	М	Х	Х	Х	Х	0,1	100	3497	315	105	209,8

Tabella 3.8 Fattori di diluizione per USD

3.2.2.2 Evoluzione degli ioni

I valori riportati in Tabella 3.9 e 3.10, e in maniera più chiara in Fig. 3.10 e 3.11, sono indicativi dello stato stazionario del processo. I parametri d'interesse sono il pH, la conducibilità e le concentrazioni dei principali ioni. I dati sono raccolti in funzione dei punti di prelievo.

	pН	EC	NH ₄ -N	PO ₄ -P	\mathbf{K}^{+}	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Acetato
		[mS/cm]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
AI	8,94	20,9	3102,60	277,13	1027,50	1383,28	0,00	22,99	4204,00
	8,92	21	3030,33	276,70	1051,71	1414,10	0,00	15,19	4433,06
	9,09	19,41	2117,09	280,54	1058,53	2992,97	0,00	15,84	4504,00
AO	7,52	20,5	2540,00	284,00	874,29	1240,27	0,00	16,65	3969,09
	7,5	21	2573,33	277,00	864,68	1229,39	0,00	10,60	3973,39
	7,64	19,94	1756,67	280,33	869,89	2626,08	0,00	12,69	4020,85
СО	8,96	18,63	2606,88	245,74	894,85	1253,35	0,00	9,05	3709,20
	9,08	18,94	2658,80	248,64	897,76	1257,28	0,00	7,59	3752,16
	9,19	17,8	1864,58	245,36	916,99	2735,88	0,00	10,59	3804,88
MO	8,49	98,7	19004,95	1367,94	6836,07	7197,22	0,00	8,78	14950,56
	8,34	100,9	19375,82	1399,56	6936,04	7366,95	0,00	5,26	15259,73
	8,65	96,9	18506,34	1445,59	7628,34	10121,49	0,00	1,78	15542,14

Tabella 3.9 Evoluzione degli ioni nel Reattore I alimentato con USD



Figura 3.10 Variazione di pH e conducibilità del Reattore I alimentato con USD durante il periodo di campionamento

	pН	EC	NH ₄ -N	PO ₄ -P	\mathbf{K}^{+}	Na ⁺	Mg^{2+}	C a ²⁺	Acetato
		[mS/cm]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
AI	8,9	20,9	3112,06	277,74	1040,81	1397,29	0,00	23,50	4413,71
	8,91	20,4	3084,71	271,60	1049,24	1429,58	0,00	16,04	4464,76
	9,12	19,9	2145,87	279,21	1045,48	2980,68	0,00	15,11	4294,99
AO	7,1	19,68	2343,33	284,67	771,00	1149,54	0,00	14,30	3848,02
	6,84	19,83	2330,00	275,33	781,74	1167,41	0,00	7,44	3787,05
	6,79	18,75	1586,67	284,33	745,49	2412,70	0,00	8,35	3866,72
СО	9,12	17,15	2420,78	222,20	793,96	1158,52	0,00	8,67	3417,33
	8,91	17,77	2425,85	223,36	817,46	1196,36	0,00	4,79	3439,17
	9,08	16,41	1657,07	223,18	773,48	2446,60	0,00	4,20	3413,08

	pН	EC	NH ₄ -N	PO ₄ -P	\mathbf{K}^{+}	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Acetato
		[mS/cm]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
MO	8,49	111	23460,50	1812,70	8451,02	8381,35	0,00	16,69	18440,30
	8,16	111,8	23552,01	1845,02	8743,36	8685,11	0,00	0,00	19089,34
	8,51	110,1	22765,82	1975,83	9752,56	11828,04	0,00	0,00	19563,27



Figura 3.11 Variazione di pH e conducibilità del Reattore II alimentato con USD durante il periodo di campionamento

3.2.2.3 Bilancio di massa

Si riportano in Figura 3.12 e 3.13 i bilanci di massa calcolati secondo le formule presentate nella sezione Elaborazione dati.



Figura 3.12 Bilancio di massa Reattore I alimentato con USD



Figura 3.13 Bilancio di massa Reattore II alimentato con USD

I valori di efficienza di rimozione rispetto all'NH₄-N sono del 16 % per il primo reattore e del 25 % nel secondo. La percentuale di NH₄-N persa attraverso la membrana di scambio anionico è invece di 1,66 % nel primo e 1,87 % per il secondo.

3.2.2.4 Flussi

Nella Figura 3.14 sono rappresentate i flussi degli ioni d'interesse in micromoli al giorno. È stato considerato il caso del secondo reattore in ragione del valore di recupero più alto. Sono valori mediati rispetto ad i 3 giorni di campionamento.



Figura 3.14 Flussi in millimoli al giorno nel Reattore II alimentato con USD

3.2.2.5 Alimentazione vs concentrato

I parametri dell'alimentazione rispetto al concentrato sono stati comparati e sintetizzati nelle Tabelle 3.11 e 3.12.

Parametri	Urina sintetica				Concentrato				Unità
	Average		SE	SD	Average		SE	SD	
pН	8,98	±	0,09		8,49	±	0,16		-
EC	20,44	±	0,89		98,8	±	2,0		mS cm ⁻¹
Ac.Ac	4380,35	±	78,39	135,78	15250,81	±	147,95	256,25	mg L ⁻¹
NH4-N	2750,0	±	274,7	475,72	18962,37	±	218,15	377,85	mg L ⁻¹
PO ₄ -P	278,12	±	1,05	1,82	1404,36	±	19,52	33,82	mg L ⁻¹
Κ	1045,9	±	8,2	14,12	7133,48	±	215,73	373,66	mg L ⁻¹
Na	1930,1	±	460,3	797,25	8228,55	±	820,76	1421,60	mg L ⁻¹
Ca	18,0	±	2,2	3,75	5,28	±	1,75	3,03	mg L ⁻¹
Mg	0,0	±	0,0	0,00	0,00	±	0,00	0,00	mg L ⁻¹

Tabella 3.11 Confronto tra alimentazione con USD e concentrato prodotto nel Reattore I

Tabella 3.12 Confronto tra alimentazione con USD e concentrato prodotto nel Reattore II

Parameteri	Urina sintetica			Concentrato				Unità
	Average	SE	SD	Average		SE	SD	
pН	8,98	0,12		8,39	±	0,20		-
EC	20,40	0,50		111,0	±	0,9		mS cm ⁻¹
Ac.Ac	4391,16	43,55	75,43	19030,97	±	281,88	488,22	mg L ⁻¹
NH4-N	2780,9	275,1	476,40	23259,44	±	214,97	372,34	mg L ⁻¹
PO ₄ -P	276,18	2,02	3,50	1877,85	±	43,19	74,81	mg L ⁻¹
Κ	1045,2	2,1	3,66	8982,31	±	341,44	591,39	mg L ⁻¹
Na	1935,8	452,5	783,74	9631,50	±	954,16	1652,65	mg L ⁻¹
Ca	18,2	2,3	3,98	5,56	±	4,82	8,34	mg L ⁻¹
Mg	0,0	0,0	0,00	0,00	±	0,00	0,00	mg L ⁻¹

Il pH del concentrato varia di un fattore di circa 0,5 rispetto all'alimentazione, in entrambi i reattori. La conducibilità del concentrato è fino a 5 volte superiore rispetto all'alimentazione. Infatti, il sistema recupera con successo gli ioni, in particolare quelli d'interesse (vedere fattori di concentrazione della sezione Parametri di valutazione). Per quanto concerne il calcio ed il magnesio vi è un minimo recupero per il primo e nullo per il secondo, concentrazione prevedibile già dall'analisi del bilancio di massa.

3.2.2.6 Parametri di valutazione

Nelle Tabelle 3.13 e 3.14 sono sintetizzati i parametri d'interesse del sistema.

		Media		Standard Error	Unità
Applied voltage (vg SI	TE)	0.107			V
Applied voltage (vs Si	IL)	-0,197			v
Average current dens	sity	19,5			A/m ²
Average cell voltage	·	2,05			V
Power consumption		8,12			kWh/kgNH ₄ -N recovered
Max EC Midchambe	r	98,8	±	1,2	mS/cm
Anode in EC		20,44	±	0,89	mS/cm
Up concentration	NH4-N	7.1	±	0.8	
factor	PO ₄ -P	5.0	±	0,1	
	\mathbf{K}^+	6,8	±	0,2	
	Na^+	4,6	±	0,6	
Average	NH4-N	18962,37	±	218,15	mg/L
concentration	PO ₄ -P	1404,36	±	19,52	c
reached	\mathbf{K}^+	7133,48	±	215,73	
	Na^+	8228,55	±	820,76	
	Acetate	15250,81	±	147,95	
Removal rates (AI-	NH4-N	2281,7	±	409,8	gNH ₄ -N/m ³ d
CO)	PO ₄ -P	197,87	±	10,34	gPO ₄ -P/m ³ d
	K^+	869,8	±	32,1	gK^+/m^3d
Recovery rates	NH4-N	2294,7	±	42,5	gNH ₄ -N/m ³ d
(AI-CO)	PO ₄ -P	170,1	±	6,2	gPO ₄ -P/m ³ d
	K^+	864,5	±	46,6	gK^+/m^3d
% loss through	NH4-N	1,7	±	1,7	%
membranes	K^+	2,1	±	1,3	0⁄0
	Na^+	1,5	±	1,1	%
Removal rates (AI-	NH4-N	2732,5	±	351,8	gNH ₄ -N/m ³ d
AO)	\mathbf{K}^+	5573,49	±	17,8	gK^+/m^3d

Tabella 3.13 Parametri di valutazione riferiti al Reattore I alimentato con US
--

		Media		Standard Error	Unità
Applied voltage (vs SHE)		-0,197			V
Average current	density	29			A/m^2
Average cell volta	age	2,85			V
Power consumpti	ion	8,6			kWh/kgNH ₄ -N recovered
Max EC Midchai	nber	111,0	±	0,5	mS/cm
Anode in EC		20,40	±	0,50	mS/cm
Up concentration	NH4-N	8,6	±	1,0	
factor	PO ₄ -P	6,8	±	0,2	
	K^+	8,6	±	0,4	
	Na^+	5,3	±	0,7	
Average	NH4-N	23259,44	±	214,97	mg/L
concentration	PO ₄ -P	1877,85	±	43,19	
reached	\mathbf{K}^+	8982,31	±	341,44	
	Na^+	9631,50	±	954,16	
	Acetate	19030,97	±	281,88	
Removal rates	NH4-N	3642,5	±	401,8	gNH ₄ -N/m ³ d
(AI-CO)	PO ₄ -P	321,63	±	15,14	gPO ₄ -P/m ³ d
	K^+	1470,3	±	59,2	gK^+/m^3d
Recovery rates	NH4-N	3650,3	±	42,4	gNH ₄ -N/m ³ d
(AI-CO)	PO ₄ -P	294,8	±	9,2	gPO ₄ -P/m ³ d
	K^+	1410,1	±	67,1	gK^+/m^3d
% loss through	NH4-N	1,9	±	1,0	%
membranes	\mathbf{K}^+	0,7	±	0,7	%
	Na^+	0,2	±	0,2	%
Removal rates	NH4-N	4066,6	±	427,8	gNH ₄ -N/m ³ d
(AI-AO)	K^+	5621,98	±	49,5	gK^+/m^3d

Tabella 3.14 Parametri di valutazione riferiti al Reattore II alimentato con USD

4 Conclusioni e sviluppi futuri

Gli impianti di trattamento centralizzato delle acque reflue non riescono più a rispondere alle esigenze di una popolazione urbana in continua crescita, se non con adeguamenti strutturali e di gestione con costi esorbitanti e scarsa efficienza. Quindi è di primario interesse trovare processi alternativi o integrativi che siano il più possibile sostenibili. Al tradizionale trattamento di nitrificazione/denitrificazione si stanno affiancando tecnologie che richiedono l'impiego di prodotti chimici e/o ad alta intensità energetica per il funzionamento (come rimozione dei nutrienti per precipitazione o stripping). Negli ultimi anni, le (Bio)electrochemical Systems (BES) si sono dimostrate una promettente alternativa sia dal punto di vista energetico che di efficienza di recupero dei nutrienti, in particolare il Total Ammonia Nitrogen (TAN). (B)ES offre la possibilità di concentrare il TAN e può essere integrato con i convenzionali metodi di recupero, come la separazione degli ioni (attraverso l'uso di membrane) e la precipitazione (bicarbonato di ammonio o struvite). La scelta dell'applicazione di BES o ES per il trattamento ottimale dipende dalle caratteristiche delle acque reflue (biodegradabilità e rapporto COD/N) e delle portate da trattare, che determinano la dimensione del reattore e la capacità di trattamento (Kuntke et al., 2018). UGOLD è un sistema BES che usa come substrato urina separata alla fonte e produce un concentrato principalmente composto da nutrienti utili come fertilizzanti. In questo lavoro è stata impiegata esclusivamente urina sintetica per la riproducibilità della composizione del substrato e per motivi d'igiene. Negli impianti pilota è da tempo impiegata urina proveniente dagli urinatoi maschili di Lugagge point (Brisbane, Au).

In questo lavoro di tesi si è proseguito lo studio e l'applicabilità della tecnologia UGOLD. Sono stati quindi sviluppati due rattori BES finalizzati alla riduzione del volume dell'urina ed al recupero dei principali nutrienti presenti in essa. Quest'ultima rappresenta un ottimo substrato data l'elevata conducibilità, l'alto contenuto di sostanze organiche e capacità tamponi elevate, soprattutto nella sua forma idrolizzata (Ledezma *et al.*, 2015). Infatti, l'alta concentrazione di TAN nell'urina permette di mantenere nella camera anodica un valore costante di pH ad un valore ottimale per l'attività dei MO (range 7,1-7,5). È stato dimostrato che l'azoto libero in forma ammoniacale (FAN) in soluzione può facilmente penetrare le cellule microbiche alterando l'equilibrio del pH e inibendo l'attività enzimatica (Procházka *et al.*, 2012). La tossicità dell'ammoniaca infatti rappresenta un aspetto cruciale nella fase di start-up del sistema UGOLD. È importante quindi mettere a punto una metodica che riduca i tempi di adattamento dei MO alle alte concentrazioni di ammoniaca consentendo così di raggiungere alte densità di corrente in breve tempo.

La prima procedura di start-up attuata su entrambi i reattori è risultata dispendiosa dal punto di vista temporale in quanto ha richiesto 2 mesi di prove per raggiungere appena il 20% in forza ammoniacale provocando l'inibizione irreversibile dei MO.

Mediante il secondo metodo, la fase di start-up ha richiesto tempi brevi (circa 2 settimane) in quanto i MO impiegati erano già stati precedentemente selezionati ed operavano in condizioni di tossicità di ammoniaca e pH elevati. In breve tempo entrambi i reattori hanno raggiunto alti valori di corrente, con una differenza di 100 mA tra i duplicati, probabilmente dovute alle concentrazioni della soluzione non uniformi in uno dei reattori come conseguenza del fenomeno di flow-channelling.

Il Reattore II ha raggiunto valori di densità di corrente superiori rispetto a quelli registrati finora mediante l'impiego di questa tecnologia. I picchi superiori a 40 A m⁻² e la media di 38.6 A m⁻²sono indicativi di un'elevata attività microbica. Per ogni elettrone sviluppato uno ione positivo passa attraverso la membrana di scambio cationico (Nancharaiah et al., 2016). Il bilancio di carica effettuato rispetto alla CEM non è chiuso e gli elettroni scambiati risultano superiori rispetto alle cariche positive che attraversano la membrana, il che non può essere possibile. Il basso flusso di

ioni nella camera centrale si riflette sulle efficienze di recupero dei nutrienti che per l'azoto sono solo del 29% rispetto al primo sistema UGOLD in cui si recupera circa la metà del componente alimentato.

Si può ipotizzare che la causa possa essere l'assenza del controllo del pH in uscita all'anodo rispetto al sistema UGOLD originale. Se nella configurazione originale il ricircolo era dal catodo all'anodo gestito da un pH-metro regolato all'interno del range ottimale per i MO, nella configurazione attuale, il pH è stato regolato solo attraverso la capacità tampone dell'alimentazione. Per fornire sufficiente concentrazione di buffer è stato quindi necessario aumentare la feed rate rispetto ai valori del sistema originale. È quindi possibile che gli ioni ammonio non abbiano avuto tempo sufficiente per diffondere e passare attraverso la membrana di scambio cationica.

A seguito della messa a punto della metodica di start-up e al raggiungimento dello stato stazionario, entrambi i reattori sono stati alimentata con urina sintetica pura (USP) e urina sintetica diluita (USD) al 50 % con acqua di rubinetto per simulare l'effetto dell'eventuale scarico. Infatti, i sistemi di separazione di urina alla fonte, quali orinatoi senz'acqua o di servizi igienici per la deviazione delle urine (a doppio scarico o a secco) non sono ancora molto diffusi. Inoltre, si deve tener conto del processo spontaneo di idrolisi dell'urea contenuta nell'urina il quale favorisce una rapida precipitazione dei sali che causano blocchi nelle condotte. I dati di corrente prodotta così come l'efficienza di recupero con il Reattore I e Reattore II con impiego di USP e di USD al 50 %, non hanno statisticamente significative variazioni. In particolare, la densità di corrente con USD rispetto a USP ha subito per entrambi i reattori una perdita di circa 3.5 A/m² (15%) nel primo e circa 9 A/m² (24%) nel secondo reattore. I valori di efficienza di recupero mostrano uno scarto di pochi punti percentuale per tutti gli ioni chiave esaminati.

I valori di efficienza di recupero mostrano uno scarto di pochi punti percentuale per tutti gli ioni chiave esaminati. Di particolare interesse è il confronto tra l'up-concentration factor dei due test effettuati. Nel caso di UPS prendendo come ione di riferimento l'ammonio, nel Reattore I è di 3,6 \pm 0,0 e nel Reattore II di 4,2 \pm 0,0 mentre nell'impiego di USD per il Reattore I è di 7,1 \pm 0,8 mentre per il Reattore II è di 8,6 \pm 1,0. Questi valori dimostrano come la tecnologia UGOLD non sia limitata dalla concentrazione del substrato in ingresso. Infatti, confrontando anche le proprietà del concentrato nei due casi, è evidente come la qualità della soluzione sia mantenuta all'incirca costante. In dettaglio la conducibilità del concentrato del Reattore II, nell'impiego di USP è di 118,7 \pm 1,2 mS cm⁻¹ mentre per USD è pari a 111,0 \pm 0,9 mS cm⁻¹, valori simili a quelli del concentrato ottenuto dal primo sistema UGOLD di 114,2 \pm 1,6 mS cm⁻¹. Il prodotto ottenuto potenzialmente impiegato come fertilizzante avrà quindi le stesse caratteristiche sia se prodotto da urina pura che da urina diluita

E bene però sottolineare il trade off dell'effetto della diluizione. Infatti, l'ultimo, e forse più importante, parametro da considerare nella valutazione delle prestazioni dei reattori, è il consumo di energia. Come presentato nel lavoro di He *et al.* (2017), l'energia spesa per l'alimentazione ed il recircolo è trascurabile rispetto alla potenza fornita (nel nostro caso dal potenziostato).Quest'ultima viene quindi calcolata e valutata in riferimento alla quantità di NH₄-N recuperato, definita power consumption. Dai valori calcolati si deduce come la diluizione non varia la richiesta energetica. Inoltre, i valori anche nel caso dell'impiego di urina pura, sono molto più alti rispetto a quelli ottenuti da Ledezma et al. di 2,38 kWh/kgNH₄-N recovered. È stato ipotizzato che la richiesta di energia del sistema qui trattato sia riconducibile a perdite ohmiche, come riportato nell'equazione 1.2. Solo al termine degli esperimenti è stato possibile smontare entrambi i reattori e notare un rilevante deposito di sali sulla superficie della membrana di scambio cationico. La presenza di questi solidi ha confermato l'ipotesi che il deposito di sali sulla membrana determina una maggiore resistenza ohmica. È stata infatti osservata nei precedenti studi la precipitazione di struvite sulle membrane a scambio ionico (Tice and Kim, 2014) e si è dimostrato che alte concentrazioni di Ca e Mg determinano il ridimensionamento della membrana (Ping *et al.*, 2013).

Dal punto di vista dei consumi il sistema presentato continua ad essere economicamente competitivo rispetto ad i tradizionali processi di nitrificazione-denitrificazione o air stripping, che hanno una richiesta energetica compresa tra 11 e 14 kWh/kgNH₄-N. Questo sistema non si limita alla rimozione

di azoto ma anche al suo recupero senza l'aggiunta di ulteriori composti chimici. Attraverso infatti l'impiego di questa tecnologia alimentata con urina sintetica sia pura, che diluita, è infatti possibile ottenere un prodotto concentrato contenente i macro e mico-nutrienti necessari per la crescita delle piante. Però il sodio ad alte concentrazioni presente nell'urina pura, può essere dannoso per la vita delle piante, quindi sono preferibili valori bassi di recupero per l'impiego del concentrato come fertilizzante. Il sistema UGOLD favorisce la concentrazione di ioni NH₄⁺e K⁺rispetto ad Na⁺.

Questo lavoro di tesi verrà presentato al meeting Congress in Giappone, Ottobre 2019. In Allegato HI'abstractinviato dal titolo: "Effect of flush water on nutrient recovery from urine using bioelectroconcentration". Monetti, J., Logrieco, M., Ledezma, P., Virdis, B. and Freguia, S.

Alla luce dei risultati ottenuti nel presente lavoro di tesi svolto presso l'Advance Water Management Centre (AWMC), il gruppo di ricerca BES sta proseguendo gli esperimenti per risolvere le criticità del sistema. I reattori sono stati nuovamente montati e riattivati con le seguenti accortezze:

- sostituzione delle membrane;
- per ogni nuova soluzione sintetica preparata, permettere la completa sedimentazione dei sali;
- assicurare di pescare dal recipiente sempre liquido e non deposito salino (eventualmente con l'impiego di un galleggiante)
- diminuire la feed rate per migliorare la recovery.

Si prevedono ulteriori test con urina sintetica con fattori di diluizione crescente e successivamente testati con l'impiego di urina reale.

Parallelamente al lavoro presentato in questa tesi, sono stati costruiti ed avviati due reattori MFC alimentati con urina umana pura. Quest'ultima è stata raccolta in uno dei bagni maschili dell'Advance Water Management Centre (Brisbane, Australia). In Figura 4.1 è mostrato il sistema impiegato per collezionare le "donazioni" di volontari al servizio del progetto. È stato assicurato un battente minimo di aria all'interno di serbatoi per permettere la fase d'idrolizzazione naturale successiva. Infatti, prima di poter essere alimentata, l'urina raccolta necessita di almeno 48 h per passare in forma idrolizzata.



Figura 4.1 Sistema di raccolta urina umana maschile

La configurazione finale dei reattori è stata raggiunta solo dopo numerosi tentativi. L'aspetto sensibile dell'impiego di air-cathode è rappresentato dalle perdite dato l'impiego di liquidi. In particolare, usando la metodica di preparazione riportata in Appendice D ed elaborata in corso d'opera dal Dr. Seiya Tsujimura, è stata assicurata l'impermeabilizzazione dell'air-cathode. L'aspetto critico è stato invece il montaggio del reattore. Sono state vagliate tutte le possibili

disposizioni e si è inoltre ricorso all'impiego di silicone per assicurare la tenuta. Dopo diversi tentativi si è riusciti a raggiungere una configurazione senza perdite e con una rete di plastica come supporto meccanico all'air-cathode, come mostrato in Figura 4.2.



Figura 4.2 Montaggio finale dell'air-cathode

La disposizione dei reattori finali è quella mostrata in Figura 4.3. Le condizioni di funzionamento e le analisi effettuate sono le stesse descritte nella sezione Materiali e metodi. Il sistema sarebbe power-free se non per un minimo consumo elettrico rappresentato dalla pompa di alimentazione (la pompa di ricircolo all'anodo è stata disattivata). Inoltre, come i reattori UGOLD, anche quest'ultimi sono costituiti da una camera centrale per la concentrazione dei nutrienti presenti nell'urina. Il sistema quindi, oltre a rimuovere i nutrienti ad un costo minimo di esercizio, produce un concentrato ad uso fertilizzante. I limiti riscontrati sono però la bassa feed-rate e valori di efficienza di recupero di soli 8,55% per uno e 6,28% in riferimento allo ione NH_4^+ .

Sono quindi necessari ulteriori studi.



Figura 4.3 Disposizione finale dei duplicati

5 Bibliografia

Aizenchtadt, E., Ingman, D. and Friedler, E. (2008) 'Quality control of wastewater treatment: A new approach', *European Journal of Operational Research*, 189(2), pp. 445–458. doi: 10.1016/j.ejor.2007.06.001.

Başakçilardan-Kabakci, S.; İpekoğlu, A. N.; Talinli, I. 'Recovery of ammonia from human urine by stripping and absorptions', *Environ. Eng. Sci.* (2007), 24 (5), 615–624.

Chandran, A., Pradhan, S. K. and Heinonen-Tanski, H. (2009) 'Survival of enteric bacteria and coliphage MS2 in pure human urine', *Journal of Applied Microbiology*, 107(5), pp. 1651-1657. doi:10.1111/j.1365-2672.2009.04353.x.

Cheng, S., Liu, H. and Logan, B. E. (2006) 'Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells', *Environmental Science and Technology*, 40(1), pp. 364–369. doi: 10.1021/es0512071.

Dell, S. et al. (2018) 'Acque', 5.

ERISMAN, J. W. *et al.* (2006) 'The Nitrogen Cascade', *BioScience*, 53(4), p. 341. doi: 10.1641/0006-3568(2003)053[0341:tnc]2.0.co;2.

He, Z. *et al.* (2017) 'Integrated experimental and modeling evaluation of energy consumption for ammonia recovery in bioelectrochemical systems', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 327, pp. 924–931. doi: 10.1016/j.cej.2017.06.182.

Heinonen-Tanski, H. and Van Wijk-Sijbesma, C. (2005) 'Human excreta for plant production', *Bioresource Technology*, 96(4), pp. 403–411. doi: 10.1016/j.biortech.2003.10.036.

Jourdin, L. (2015) 'Microbial electrosynthesis from carbon dioxide: performance enhancement and elucidation of mechanisms'.

Kavvada, O. *et al.* (2017) 'Life-cycle cost and environmental assessment of decentralized nitrogen recovery using ion exchange from source-separated urine through spatial modeling', *Environmental Science and Technology*, 51(21), pp. 12061–12071. doi: 10.1021/acs.est.7b02244.

Kelly P.T., He Z. (2014). Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. *Bioresource Technology* 153, 351–360.

Kim, H. W., Nam, J. Y. and Shin, H. S. (2011) 'Ammonia inhibition and microbial adaptation in continuous single-chamber microbial fuel cells', *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V., 196(15), pp. 6210–6213. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.061.

Kuntke, P. *et al.* (2014) 'Hydrogen production and ammonium recovery from urine by a Microbial Electrolysis Cell', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 39(10), pp. 4771–4778. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.089.

Kuntke, P. *et al.* (2018) '(Bio)electrochemical ammonia recovery: progress and perspectives', *Applied Microbiology and Biotechnology*. Applied Microbiology and Biotechnology, 102(9), pp. 3865–3878. doi: 10.1007/s00253-018-8888-6.

Ledezma, P. *et al.* (2015) 'Source-separated urine opens golden opportunities for microbial electrochemical technologies', *Trends in Biotechnology*, 33(4), pp. 214–220. doi: 10.1016/j.tibtech.2015.01.007.

Ledezma, P. *et al.* (2017a) 'Recovering Nitrogen as a Solid without Chemical Dosing: Bio-Electroconcentration for Recovery of Nutrients from Urine', *Environmental Science and Technology Letters*, 4(3), pp. 119–124. doi: 10.1021/acs.estlett.7b00024.

Ledezma, P. et al. (2017b) 'Recovering Nitrogen as a Solid without Chemical Dosing: Bio-Electroconcentration for Recovery of Nutrients from Urine', *Environmental Science and* Technology Letters, 4(3), pp. 119–124. doi: 10.1021/acs.estlett.7b00024.

Lema, M.; Martinez, S.S. (2017) 'Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies: Impacts on Energy, Economy and Environment', IWA Publishing, ISBN 1780407866, 9781780407869

Logan, B. E. *et al.* (2006) 'Microbial fuel cells: Methodology and technology', *Environmental Science and Technology*, 40(17), pp. 5181–5192. doi: 10.1021/es0605016.

van Loosdrecht, M. C. M. *et al.* (2014) 'Full-scale partial nitritation/anammox experiences – An application survey', *Water Research*. Elsevier Ltd, 55(0), pp. 292–303. doi: 10.1016/j.watres.2014.02.032.

Luther, A. K. *et al.* (2015) 'Electrochemically driven extraction and recovery of ammonia from human urine', *Water Research*. Elsevier Ltd, 87, pp. 367–377. doi: 10.1016/j.watres.2015.09.041.

Massoud, M. A., Tarhini, A. and Nasr, J. A. (2009) 'Decentralized approaches to wastewater treatment and management: Applicability in developing countries', *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 90(1), pp. 652–659. doi: 10.1016/j.jenvman.2008.07.001.

Maurer, M., Pronk, W. and Larsen, T. A. (2006a) 'Treatment processes for source-separated urine', *Water Research*, 40(17), pp. 3151–3166. doi: 10.1016/j.watres.2006.07.012.

Maurer, M., Pronk, W. and Larsen, T. A. (2006b) 'Treatment processes for source-separated urine', *Water Research*, 40(17), pp. 3151–3166. doi: 10.1016/j.watres.2006.07.012.

Monetti, J. (2018) 'Microbial electrochemical systems for nutrient recovery from source-separated urine'.

Müller, T. *et al.* (2006) 'Ammonium toxicity in bacteria', *Current Microbiology*, 52(5), pp. 400–406. doi: 10.1007/s00284-005-0370-x.

Nabae, Y., Kuang, Y., *et al.* (2014) 'High performance Pt-free cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared from widely available chemicals', *Journal of Materials Chemistry A*, 2(30), pp. 11561–11564. doi: 10.1039/c4ta01828a.

Nam, J. Y., Kim, H. W. and Shin, H. S. (2010) 'Ammonia inhibition of electricity generation in single-chambered microbial fuel cells', *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V., 195(19), pp. 6428–6433. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.091.

Nancharaiah, Y. V., Venkata Mohan, S. and Lens, P. N. L. (2016) 'Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 215, pp. 173–185. doi: 10.1016/j.biortech.2016.03.129.

Othman, A. *et al.* (2018) 'Nanoporous Sorbents for the Removal and Recovery of Phosphorus from Eutrophic Waters: Sustainability Challenges and Solutions', *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. American Chemical Society, 6(10), pp. 12542–12561. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b01809.

Ping, Q. *et al.* (2013) 'Long-term investigation of fouling of cation and anion exchange membranes in microbial desalination cells', *Desalination*. Elsevier B.V., 325, pp. 48–55. doi: 10.1016/j.desal.2013.06.025.

Plakhotnik, X. (2016) 'Bio-electrochemical concentration of Nitrogen from wastewater'.

Procházka, J. *et al.* (2012) 'Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen', *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93(1), pp. 439–447. doi: 10.1007/s00253-011-3625-4.

Rabaey, K. and R.A. Rozendal, *Microbial electrosynthesis* — *revisiting the electrical route for microbial production*. Nat Rev Micro, 2010. **8**(10): p. 706-716.

Rabaey, K. and Verstraete, W. (2005) 'Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation', *Trends in Biotechnology*, 23(6), pp. 291–298. doi: 10.1016/j.tibtech.2005.04.008.

Ramírez-Vargas, C. A. *et al.* (2018) 'Microbial electrochemical technologies for wastewater treatment: Principles and evolution from microbial fuel cells to bioelectrochemical-based constructed wetlands', *Water (Switzerland)*, 10(9), pp. 1–29. doi: 10.3390/w10091128.

Rose, C. *et al.* (2015) 'The characterization of feces and urine: A review of the literature to inform advanced treatment technology', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(17), pp. 1827–1879. doi: 10.1080/10643389.2014.1000761.

Rozendal, R. A. *et al.* (2008) 'Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment', *Trends in Biotechnology*. doi: 10.1016/j.tibtech.2008.04.008.

Ruler, M. (2006) 'How to Make Cathodes with a Diffusion Layer for Single-Chamber Microbial Fuel Cells', (Di).

Scherson, Y. D.; Wells, G. F.; Woo, S.-G.; Lee, J.; Park, J.; Cantwell, B. J.; Criddle, C. S. 'Nitrogen removal with energy recovery through N2O decomposition' *Energy Environ. Sci.* (2013), 6 (1), 241.

Schroder, U., Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. 9(21): p. 2619-2629.

Shi, T. (2002) 'Ecological agriculture in China: Bridging the gap between rhetoric and practice of sustainability', *Ecological Economics*, 42(3), pp. 359–368. doi: 10.1016/S0921-8009(02)00122-2.

Simha, P. and Ganesapillai, M. (2017) 'Ecological Sanitation and nutrient recovery from human urine: How far have we come? A review', *Sustainable Environment Research*. Elsevier Ltd, 27(3), pp. 107–116. doi: 10.1016/j.serj.2016.12.001.

Sleutels, T. H. J. A. *et al.* (2012) 'Ammonium recovery and energy production from urine by a microbial fuel cell', *Water Research*, 46(8), pp. 2627–2636. doi: 10.1016/j.watres.2012.02.025.

Tchobanoglous, G.; Leverenz, H.; 'The rationale for decentralisation of wastewater infrastucture', in T.A. Larsen, K.M. Udert, J. Lienert (Eds.), Source Sep. Decent. Wastewater Manag., IWA Publishing, 2013: pp. 101-115.

Tice, R. C. and Kim, Y. (2014) 'Energy efficient reconcentration of diluted human urine using ion exchange membranes in bioelectrochemical systems', *Water Research*. Elsevier Ltd, 64, pp. 61–72. doi: 10.1016/j.watres.2014.06.037.

Udert, K. M.; Wächter, M. 'Complete nutrient recovery from source-separated urine by nitrification and distillation', *Water Res.* (2012), 46 (2), 453–464.

Urbano, R. et al. (no date) '1. La sustainable sanitation', pp. 1-4.

Van Dongen, U.; Jetten, M. S. M.; Van Loosdrecht, M. C. M. 'The SHARON®-Anammox® process for treatment of ammonium rich wastewater' *Water Sci. Technol.* (2001), 44 (1), 153–160.

Wilsenach, J. A., Schuurbiers, C. A. H. and van Loosdrecht, M. C. M. (2007) 'Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation', *Water Research*, 41(2), pp. 458–466. doi: 10.1016/j.watres.2006.10.014.

Won, S. G. *et al.* (2015) 'Nitrogen removal from milking center wastewater via simultaneous nitrification and denitrification using a biofilm filtration reactor', *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 28(6), pp. 896–902. doi: 10.5713/ajas.14.0839.

Yuan, Z. *et al.* (2013) 'A novel methodology to quantify nitrous oxide emissions from full-scale wastewater treatment systems with surface aerators', *Water Research*. Elsevier Ltd, 48(2010), pp. 257–268. doi: 10.1016/j.watres.2013.09.037.

6 Appendice

Appendice A – Granuli di grafite*



Graphite and Carbon Granules

Technical Data Sheet

Typical Physical Properties

	EC-100 Synthetic Graphite	EC-99 Pet Coke	EC-97 Baked Carbon	FP-161	FP-311
% Moisture	< 1.5	< 1.0	< 1.5	< 0.5	< 0.5
% Ash Content	< 2.0	< 1.0	< 3.0	< 0.5	< 1.0
% Carbon Content	> 98.0	> 99.0	> 97.0	> 99.0	> 99.0
% Sulfur Content	< 0.02	< 1.0	< 1.0	< 0.02	< 1.5
% Volatile Content				< 0.5	< 0.5

The above values are typical and are not to be used as specification limits, unless otherwise noted.

Standard Sizes

Minus 3/8 inch by 80 U.S. Standard Mesh (10 mm by 0.2 mm) Minus 3/8 inch by 10 U.S. Standard Mesh (10 mm by 2.0 mm) Minus 10 U.S. Standard Mesh (Minus 2.0 mm) Customized Sizes Available Upon Request

Packaging Available

Bulk Bags 50 Pound Paper Bags 200/350 Pound Steel or Fiber Drums

Services Provided

Toll Crushing and Sizing of Customer Supplied Product

Graphile Sales, Inc. | Box 23009 | Chagrin Falls | Ohio | 44023-0009 USA | 800.321.4147 | graphitesales.com

Figura 6.1 Graphite Sales, Inc

Ag/AgCl

Home-made reference electrode (RE) - protocol

Currently, everything to make RE (RE bag) is in Ludo's office.

Reagents (you can find everything in the RE bag, except):

- Saturated KCl solution (37.2 g/100mL at room temperature). Or just grab the stocks in the chemical cabinet in L405 (labelled MFC group).
- RE bag contains: silver wire, black rubber stopper, 200 mL pipette tips, Agar.

You need: one free channel and one counter electrode (a clean graphite rod, platinum wire, etc.) Method:

- Plug the silver wire into the rubber stopper;
- Connect both reference (#5) and counter (#3, #4) cables to your counter electrode, and working (#1, #2) cable to the silver wire;
- Put both WE and CE in saturated KCl solution;
- Apply potential (1.5, V) for 5 min (until the silver wire becomes dark red). Comments: $\frac{2}{2}$ or 3 instead
 - You can use a needle to help you plug the silver wire into the rubber stopper since silver is very soft;
 the dectoder
 - Before starting the potentiostat, please make sure you did not short circuit the system; 7 must not
 - 1.5 V for 5 min is not compulsory. The most important thing is to obtain a thick layer of black precipitate. You can play with the time and applied potential according to the CE material you use. We have one method in the L405 computer for the polarization of your home-made RE (C:\potentiostat data\home made reference electrode).
- Prepare the Agar
 - Method:
 - Dissolve 40 g/L Agar in saturated KCl solution;
 - Heat up the solution until it is almost boiling (need to manually stir it during the whole process);
 - Decrease the heat before too many bubbles come out, and control the temperature at 75-80 degrees.

Comments:

- Agar can only become solid after the temperature reaches 80 degrees, so you need to really heat it up;
- Do not boil the agar too much, otherwise bubbles will come out. Fine bubbles are very hard to get rid of.
- Prepare the Pipette tips

Method-1:

- \circ Choose the 0 200 μL pipette, change the volume (<150 μL), put a tip on;
- Depress the plunger, and dip the tip in the agar solution;
- Preheat the tip in the agar solution for 30 s;
- o Slowly release the plunger, and check the agar inside the tip;
- $\circ~$ Remove the tip from the pipette after the agar reaches the desired amount (150 \sim 200 $\mu L)$ and left it in for about 30 s;
- Leave the tip and let it cool down.

Comments:

• Preheating the tip is very important. Agar can become solid if the tip is cold and block the very top of the tip;



silver

• Make sure there is no bubble inside the tips;

• The agar is very thick, so release the pipette very slowly.

Method-2:

- Take a 1 mL pipette tip, cut the sharp end;
- \circ Use the 1 mL modified tip pipette to take ~200 μ L agar solution. In the meantime, preheat the 200 μ L pipettes tips in the hot agar solution;
- Take the 1 mL pipette tip out from the agar solution, and immediately plug it in the top end of the 200 μL pipettes tip;
- \circ Depress the plunger, push the agar solution to fill the 200 μ L tip;
- \circ ~ Remove the 200 μL tip and let it cool down.

Comments:

- \circ There is no rule for cutting the 1 mL tips, you can cut as much as you can, as long as it is easier to suck the agar in and that it can still fit the big end of 200 μL ones;
- All the tips should be warm enough. Otherwise, the agar will become solid and block the tip.
- Make sure there is no bubble inside the tips.
- Add KCL:

Add some KCl crystal to the 200 μL tip with a small spatula (on top of the agar), and add some saturated KCl with a plastic pipette.

- Comments:
- The reason for adding KCl crystal is just to make sure the KCl is saturated.
- If the tip is too full, use the small spatula to take some agar out. Be careful of not taking too much or breaking the agar inside.
- Plug polarized silver wire in / cover the RE:
 - You can get rid of the bubbles introduced when adding the KCl solution.

Method:

- Plug a needle in the rubber stopper;
- Push the stopper slowly, and release the pressure inside thanks to the needle;
- After putting on the cap completely, remove the needle.
- Comments:
 - The reason for using the needle is to release the pressure when pushing the stopper, so make sure the needle you are using is not blocked by liquid or other junks.

You can use a multi-meter to test your home-made RE now. Check them between each other as well as versus a commercial one.

Please bear in mind that the difference between saturated KCI RE (home-made ones) and 3.5 M KCI RE (commercial ones) is 8 mV.

Appendice C – Soluzioni

Soluzione per gli oligoelementi (ricetta in Tabella 6.1)

- Aggiungere i sali solo dopo aver riportato a 7 il pH della soluzione
- Garantire che ogni sostanza sia disciolta prima di aggiungere la successiva

1000× Trace (g/L)						
EDTA (acid form)	10					
NaOH	change pH to					
	7					
	(min. 6.5)					
FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.5					
H3BO3	0.15					
CuSO4·5H2O	0.03					
KI	0.18					
MnCl2·4H2O	0.12					
Na2MoO4·2H2O	0.06					
ZnSO4·7H2O	0.12					
CoCl2·6H2O	0.15					
NiCl2·6H2O	0.023					

Tabella 6.1 Ricetta Trace elements**

Soluzione a pH 7

Componenti	Peso molecolare [g/mol]	[mM]	g/L
Ammonium Chloride (NH4Cl)	53,49	23,0	1,23
Sodium chloride (NaCl)	58,44	82,6	4,83
Potassium hydrogen phosphate (K ₂ HPO ₄)	174,20	23,7	4,12
Sodium sulphate (Na ₂ SO ₄)	142,04	16,7	2,37
Magnesium Chloride Hexahydrate (MgCl ₂ - 6H ₂ 0)	203,30	4,2	0,85
Calcium chloride (CaCl ₂)	110,98	3,4	0,38
Potassium chloride (KCl)	74,55	3,9	0,29
Trace elements			1 ml
Sodium Acetate NaCH ₃ COO	82,03	139,9	11,48

		mM	g/l
Na	22,99	255,96	5,88
Cl	35,45	124,74	4,42
К	39,10	51,19	2,00
PO ₄	94,97	23,65	2,24
SO ₄	96,06	16,68	1,60
Mg	24,30	4,18	0,10
Ca	40,08	3,42	0,14
NH ₄	18,04	23,0	0,41
HCO ₃	61,01		0
Ν	14,01	23,0	0,32

Tabella 6.2 Ricetta e composizione soluzione a pH 7*	

Soluzione al 10%

Tabella 6.3 Ricetta e composizione soluzione al 10	%*
--	----

Componenti	Peso molecolare [g/mol]	[mM]	[g/L]
Sodium chloride (NaCl)	58,44	48,1	2,81
Potassium hydrogen phosphate (K2HPO4)	174,2	23,7	4,12
Sodium sulphate (Na ₂ SO ₄)	142,04	16,7	2,37
Creatinine (C ₄ H ₇ N ₃ O)	113,12	8,8	1,00
Magnesium Chloride Hexahydrate (MgCl ₂ - 6H ₂ 0)	203,30	4,2	0,85
Calcium chloride (CaCl ₂)	110,98	3,4	0,38
Potassium chloride (KCl)	74,55	3,9	0,29
Trace elements			1 mL
Ammonium Acetate NH ₄ CH ₃ COO	77,08	35,0	2,70
Ammonium Bicarbonate NH ₄ HCO ₃	79,06	35,0	2,77
Sodium Hydroxide NaOH	39,10	35,0	1,40

	Peso molecolare [g/mol]	[mM]	[g/l]
Na	22,99	116,45	2,67
Κ	39,10	51,19	2,00
NH ₄	18,04	70,06	1,26
Cl	35,45	67,18	2,38
CH3COO	59,02	35,00	2,06
Ca	40,08	3,42	0,14
Mg	24,30	4,18	0,10
SO ₄	96,06	16,68	1,60
PO ₄	94,97	23,65	2,25
HCO ₃	61,02	35,04	2,14
Ν	14,01	70,06	0,98

Soluzione al 20%

 Tabella 6.4 Ricetta e composizione soluzione al 20 %*

Componenti	Peso molecolare [g/mol]	[mM]	[g/L]
Sodium chloride (NaCl)	58,44	30,0	1,75
Potassium hydrogen phosphate (K ₂ HPO ₄)	174,2	23,7	4,12
Sodium sulphate (Na ₂ SO ₄)	142,04	16,7	2,37
Creatinine (C ₄ H ₇ N ₃ O)	113,12	8,8	1,00
Magnesium Chloride Hexahydrate (MgCl ₂ - 6H ₂ 0)	203,3	4,2	0,85
Calcium chloride (CaCl ₂)	110,98	3,4	0,38
Potassium chloride (KCl)	74,55	3,9	0,29
Trace elements			1 mL
Ammonium Acetate NH ₄ CH ₃ COO	77,0825	70,0	5,40
Ammonium Bicarbonate NH ₄ HCO ₃	79,056	70,0	5,53
Sodium Hydroxide NaOH	39,997	70,0	2,80

		mM	g/l
Na	22,99	133,371	3,0662
K	39,098	51,192	2,0015
NH4	18,04	140	2,5256
Cl	35,453	49,1001	1,74075
CH3COO	59,022	70,0	4,13154
Ca	40,078	3,42404	0,13723
Mg	24,305	4,18101	0,10162
SO4	96,06	16,6854	1,6028
PO4	94,9714	23,651	2,24617
HCO3	61,0168	70	4,27118
Ν	14,01	140	1,9614

Air-cathodes

Dr Seiya Tsujimura

Introduction

The instructions below describe how to make air-cathodes with a polytetrafluoroethylene (PTFE) diffusion layer and a catalyst layer. The protocol adapted from Cheng *et al.* (Cheng, Liu and Logan, 2006b, 2006a) has been modified by Dr Seiya Tsujimura.



Figure 1 : Side-view of an air-cathode with a four-coating PTFE diffusion layer

Materials

- Nano-size carbon black particles (Vulcan XC-72R or Ketjen Black EC300J)
- Carbon cloth GF-20-S9 (Nippon Carbon Co. Ltd, Tokyo, Jpn)
- 60% by Weight PTFE Solution (PTFE 60 wt. % dispersion in H₂O) Note: If you see a big mass of precipitate, you should order a new bottle.
- Pure iso-propanol
- Catalyst from Japan (synthesised by Dr Yuta Nabae (Nabae, Kuang, et al., 2014; Nabae, Sonoda, et al., 2014))

Equipment

- Tip ultrasonicator
- Aluminium foil
- Small and Medium Paintbrushes

- Flat spatula
- Electronic Balance
- Furnace (capable of heating at 370°C)
- High-temperature gloves

Step 1: Applying the diffusion layer

- 1) Shake the 60% PTFE solution to allow the PTFE particles to be well mixed. Otherwise the coatings may not be as even as they can be.
- 2) Using the small paintbrush, apply a uniform coat of the solution to one side of the carbon cloth. Allow the PTFE coating to air dry for 10 minutes. As it dries the layer colour should turn white.
- 3) Place the cathode on an aluminium foil tray in a pre-heated furnace at 370°C for 15 minutes.
- 4) Remove the cathode and allow it to cool down at room temperature for around 5 minutes.
- 5) Repeat steps 1 to 5 three times to obtain the four-coating PTFE layer.
Note: The temperature in the furnace is not uniform (the inner part is higher than the entrance part). If you see white PTFE when you take the carbon cloth out of the furnace, please turn it and put it back in the furnace again for a few min.

Note: The weight of carbon cloth is 0.026-0.029 g cm⁻². The weight of carbon cloth with four PTFE layers is 0.05 - 0.07 g cm⁻².

Step 2: Preparing the catalyst/carbon ink (for 100 cm² of electrode)

1) Add 150 mg of the PTFE solution in 9 mL of iso-propanol.



2) Homogenise for 5 minutes (Intensity 5, frequency 50) with a tip ultrasonicator.

Tips: Move the container gently by hand to let the ultrasonic waves hit the PTFE uniformly.

Note: PTFE flake will be reduced to pulp. Make sure there are no PTFE flakes.

Note: If it is not enough, you can increase the sonication time, but please pay attention that the temperature of the solution shall increase.

3) Add 150 mg of carbon black and 15 mg of the catalyst into the solution and homogenise for 3 minutes to create a creamy and thick ink with high viscosity.



Tips: Move the container gently by hand to let the ultrasonic waves hit the PTFE uniformly. You can increase the sonication time until the solution become thick. *Note:* After sonication, some carbon ink can remain on the tip. Clean it by wiping with paper and sonicate in water for a few seconds to remove the ink.





Step 3: Applying the carbon catalyst layer

- 1) Drop the carbon ink onto the cathode side that was not coated with PTFE.
- 2) Gently spread the ink onto the carbon cloth using a small paintbrush to create a uniform coating.





3) Dry in the fume hood at room temperature for 12 hours.



Troubleshooting

The carbon base layer came through the carbon cloth to leave blots on carbon/PTFE on the other side.

This happens occasionally, especially for those making cathodes for the first time. This is a problem because the presence of electrically insulating PTFE on the electroactive side of the cathode can hinder the conductivity of the cathode. To remedy this problem, the blots of carbon/PTFE that have bled through the carbon cloth can be scraped away using the spatula so as to expose carbon cloth beneath.

The piece of carbon cloth frayed around the edges during the coating process.

Usually this is not an issue since the edges of the piece of carbon cloth are cut away when punching out the circular cathodes. If the fraying is severe, plan the punching out of cathodes around this frayed region accordingly, accepting the fact that the number of cathodes obtained from the piece of carbon cloth may be less than intended.

References

- [1] S. Cheng, H. Liu, B.E. Logan, Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 364–369. doi:10.1021/es0512071.
- [2] S. Cheng, H. Liu, B.E. Logan, Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure, Electrochem. Commun. 8 (2006) 489–494. doi:10.1016/j.elecom.2006.01.010.
- [3] Y. Nabae, M. Sonoda, C. Yamauchi, Y. Hosaka, A. Isoda, T. Aoki, Highly durable Pt-free fuel cell catalysts prepared by multi-step pyrolysis of Fe phthalocyanine and phenolic resin, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 1400–1406. doi:10.1039/c4cy00119b.
- [4] Y. Nabae, Y. Kuang, M. Chokai, T. Ichihara, A. Isoda, T. Hayakawa, T. Aoki, High performance Pt-free cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared from widely available chemicals, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 11561–11564. doi:10.1039/c4ta01828a.

Appendice E – Abstract

Effect of flush water on nutrient recovery from urine using bio-electroconcentration

Monetti, Juliette*, Logrieco, Maddalena**, Ledezma, Pablo*, Virdis, Bernardino* and Freguia, Stefano*

* Advanced Water Management Centre, The University of Queensland, St. Lucia, QLD 4072, Australia

**Turin Polytechnic University, 10129 Turin, Italy

Keywords: Bio-electroconcentration cell; urine dilution

Source-separated urine has recently become a stream of interest for nutrient recovery. It is an especially promising substrate for Microbial Electrochemical Technologies due to its inherent high ionic conductivity, buffering capacity and COD content. However, source-separation occurs through the implementation of urine-diverting technologies, which are not yet widespread. Furthermore, urea hydrolysis naturally occurs and promotes rapid precipitation of salts, e.g. struvite, hydroxyapatite and calcite, causing blocking and scaling of pipes. To ease the maintenance process, regular flushing is recommended. Here we study the impact of urine dilution by flush water on the performance of a bio-electroconcentration cell (BEC), a combination of electrodialysis and microbial electrolysis. Duplicate reactors were firstly fed with artificial hydrolysed urine. They were then fed with 50% diluted urine, to achieve the dilution effect of a 1:1 flush ratio. Without dilution, at an average current density of 35.0 ± 0.3 A m⁻² (95 % confidence intervals), the best performing BEC concentrated N, P and K up to 24.5 ± 2.8 , 1.6 ± 0.2 and 8.6 ± 0.3 g L⁻¹, respectively, from initial concentrations of 5.8 \pm 0.5, 0.5 \pm 0.1 and 1.9 \pm 0.0 g L⁻¹. From a 50% diluted feed, the concentrate contained 23.2 ± 1.1 , 1.9 ± 0.2 and 9.0 ± 1.7 g L⁻¹ of N, P and K respectively, with no significant difference in the N concentration. The power consumption of the diluted reactor was slightly higher but not prohibitive ($8.6 \pm 1.2 vs. 7.8 \pm 1.7 kWh$ per kgN recovered). Experiments are underway to test other dilutions and determine the maximal dilution without affecting the BEC performance.

7 Ringraziamenti

"A coloro che ignorano, insegnate più che potete. La società è colpevole di non dare gratuitamente l'istruzione ed è responsabile delle tenebre che produce. Se un'anima è piena d'ombra, il peccato vi si commette; ma il colpevole non è quegli che ha fatto il peccato, bensì colui che ha fatto l'ombra."

Victor Hugo

In questa circostanza, come poche volte accade nell'affannosa corsa all'efficienza, siamo invitati a fermarci davanti all'ultima bianca pagina per i ringraziamenti finali. Ma a chi devono essere rivolti? E per quale esatta ragione?

Forse questo esclusivo spazio all'interno della tesi è destinato a chi ne ha permesso la realizzazione. Dovrebbe però essere almeno definito l'intervallo temporale considerando che, tutto ciò che accade è una successione di eventi. Quindi nasce l'ulteriore dubbio, se riferirsi al solo periodo di tesi, o agli anni universitari, o più ampiamente all'esperienza scolastica o forse all'intera vita.

In difficoltà davanti a così tante incertezze, mi sono rifugiata in un passo del libro che mi ha accompagnato quest'ultimo anno ed ha ispirato il mio lavoro.

I miei ringraziamenti sono quindi rivolti a chi mi ha dato la luce.

A mia madre e mio padre, a cui devo tutto.

Ai miei 3 fratelli.

Agli zii e cugini che mi hanno insegnato cosa significa poter contare sulla famiglia.

Ad i miei amici e colleghi da cui continuo ad imparare. Vorrei ringraziare Giancarmine per avermi dato coraggio nell'ultimo periodo e soprattutto Monica, per essersi presa cura di me.

I professori che ho incontrato lungo la strada. Vorrei in particolare ringraziare la mia relatrice per avermi sempre compreso con la pazienza di un'ottima madre. Ed in fine il gruppo di ricerca BES: il prof. Stefano Freguia per la fiducia che ha riposto in me, il ricercatore Pablo Ledezma per le sue intuizioni ed appoggio e la mia mentor Juliette Monetti per il contributo nel lavoro in fase laboratoriale, elaborazione dati e di scrittura.

L'assenza di ombra la devo a voi.