

# USO DEL NOCCIOLINO DI OLIVA COME MATERIALE DI RIEMPIMENTO DI BIOTRINCEE PER LA DENITRIFICAZIONE BIOLOGICA IN SITU DI ACQUE DI FALDA

Marco Capodici<sup>1,\*</sup>, Claudia Morici<sup>1</sup>, Alessia Avona<sup>1</sup>, Gaspare Viviani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Università degli Studi di Palermo, Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali, Palermo.

**Sommario** – Tra le varie possibilità di intervento per la rimozione dei nitrati dalle acque di falda, notevole interesse suscita il trattamento in situ dei plume contaminati mediante la realizzazione di biotrincee denitrificanti scavate in situ e naturalmente attraversate dalle acque di falda. Tra i materiali di origine organica che sono stati testati per tali applicazioni, il nocciolino di olive è risultato uno dei più idonei alle potenziali applicazioni di pieno campo. Tale tipo di materiale possiede un elevato contenuto di carbonio organico totale, prossimo al 50%, e una percentuale di lignina prossima al 45% in peso. Il lavoro proposto riporta i risultati di una campagna sperimentale eseguita mediante impianto a scala di laboratorio alimentato in continuo con una soluzione artificialmente contaminata da nitrati (fino a 35 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>). I rendimenti di denitrificazione ottenuti sono stati elevati (fino al 99%), a fronte di tempi di detenzione idraulica relativamente bassi. Durante l'attività sperimentale è stata monitorata anche la produzione di protossido di azoto, ai fini di valutare il contributo di tali sistemi di trattamento all'emissione di gas climalteranti.

**Parole chiave:** denitrificazione biologica, acque di falda, biotrincee, PRB, nocciolino di oliva, protossido di azoto.

## OLIVE NUT AS BIOTRENCH CARBON SOURCE FOR BIOLOGICAL GROUND-WATER DENITRIFICATION

**Abstract** – In-situ treatment of nitrates contaminated plumes by means of biotrench, filled with materials able to promote the biological denitrification, is nowadays considered as an affordable alternative among the possible applicable technologies. Previous studies highlighted that olive nut, due to its high content of organic carbon as well as of lignin, resulted capable to promote significant removal efficiency. The paper reports the results of an experimental lab scale study carried out with a column filled with a blend of olive nut, sand and soil and feed in continuous with water artificially spiked with nitrates concentration up to 35 mgNO<sub>3</sub>N L<sup>-1</sup>. Despite the low hydraulic retention time the denitrification efficiency resulted very high (up to 99%). Furthermore, the nitrous oxide production was investigated during the experimentation in order to assess the contribution of a such technology to the production of greenhouse gas.

**Keywords:** biological groundwater denitrification, biotrench, PRB, olive nut, nitrous oxide.

Ricevuto il 15-6-2016. Modifiche sostanziali richieste il 19-8-2016. Accettazione il 4-10-2016.

\* Per contatti: Viale delle Scienze ed. 8, 90128 Palermo – Tel. 091.23896555, fax 091.23860810, e-mail: marco.capodici@unipa.it.

## 1. INTRODUZIONE

La corretta gestione del ciclo dell'azoto, tema di interesse primario per la comunità scientifica, è stata inserita tra le 14 grandi sfide dell'ingegneria nel XXI° secolo (Shipper et al., 2010).

La presenza di azoto in forma di ione nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), disciolto nelle acque di falda in concentrazioni elevate, costituisce una problematica rilevante relativamente al possibile uso delle risorse idriche, destinate all'approvvigionamento idropotabile o irriguo. Date le loro caratteristiche chimiche, i nitrati sono infatti in grado di generare un doppio meccanismo di tossicità, sia nell'uomo sia negli organismi superiori.

Il primo effetto si manifesta con la formazione della metaemoglobinemia (Soares, 2000), alterazione dei globuli rossi in cui il ferro emoglobinico, fisiologicamente in stato ridotto (Fe<sup>2+</sup>), viene trasformato in ione ferrico (Fe<sup>3+</sup>) e diventa incapace di trasportare l'ossigeno, con conseguenze gravissime, anche a carico del sistema nervoso.

Il secondo è la formazione di nitrosammine, che causano danni epatici e costituiscono una delle classi più pericolose di cancerogeni.

In particolare, la metaemoglobinemia è una patologia che si manifesta con la presenza di metaemoglobina nel sangue. Le cause possono essere congenite o acquisite e, nel secondo caso, conseguono all'esposizione a sostanze tossiche quali farmaci (fenacetina, fenazone) e sostanze chimiche varie (nitriti e nitrati successivamente ridotti a nitriti).

I nitrati sono naturalmente presenti nelle acque di falda e, in generale, si ritiene che valori di concentrazione superiori a 10 mg/l siano da attribuire a specifiche attività antropiche (Fahrner, 2002).

Tra le attività in grado di alterare le concentrazioni di nitrati in falda, l'attività principale è rappresentata dalla fertilizzazione del suolo mediante concimi a base di azoto, pratica alla quale negli ultimi decenni si è fatto ricorso in maniera sempre più massiva a causa del processo di industrializzazione delle produzioni agricole (Benyoucef et al., 2013). Altre attività i cui scarichi generano significative concentrazioni di azoto sono quelle legate all'allevamento di bestiame. Un'ulteriore fonte di apporto è quella deri-

vante dagli scarichi incontrollati, siano essi di natura urbana che zootecnica, di liquami. Initrati in falda sono caratterizzati da un'elevata mobilità e pertanto, formano plume contaminati che possono interessare vaste aree, causando fenomeni di contaminazione diffusa. Con riferimento all'uso irriguo delle acque ricche di nitrati, i possibili effetti dannosi sono principalmente legati a fenomeni di eutrofia dei corpi idrici ricettori (Warneke et al., 2011).

Tra le varie possibilità di intervento, notevole interesse suscita il trattamento in situ dei plume contaminati mediante la realizzazione di biotrincee denitrificanti scavate nell'acquifero e naturalmente attraversate dalle acque di falda (*inter alia* Robertson et al., 2000; Schipper et al., 2005; Gibert et al., 2008). Tali trincee, opportunamente riempite di materiale organico, rendono disponibile un substrato disciolto in un ambiente privo di ossigeno e ricco di nitrati. In tale modo si creano le condizioni ottimali (assenza di ossigeno libero, presenza di ossigeno legato all'azoto, disponibilità di carbonio organico e biomassa batterica) per l'instaurarsi di un processo batterico che, riducendo l'azoto in forma di nitrato, produce azoto elementare in forma gassosa. Il processo che così si sviluppa è quindi quello di denitrificazione eterotrofa operata da biomasse naturalmente presenti nel suolo, che si sviluppa mediante un metabolismo di tipo anossico (Gamble et al., 1977; Zumft, 1992). Tra i materiali di origine organica che sono stati testati per tali applicazioni, il nocciolino di oliva è risultato essere uno dei più idonei allo sviluppo del processo per potenziali applicazioni di pieno campo (Capodici et al., 2014; Morici et al., 2015a).

Il nocciolino di oliva costituisce dal 18 al 22% in peso delle olive (Rodriguez et al., 2008) e nasce come materiale residuale del processo di produzione dell'olio di oliva; esso può essere trasformato in biocombustibile o smaltito come rifiuto. Tra i vantaggi legati all'uso del nocciolino va senz'altro annoverata la disponibilità dello stesso in regioni mediterranee, ove la produzione di olio di oliva è da tempo organizzata in maniera industriale, è elevata e a costi competitivi. Uno dei possibili aspetti negativi, legato all'uso del materiale suddetto, è invece rappresentato dalla possibilità che lo stesso dia luogo a contestuale rilascio di sostanze impattanti, quali tannini o oli, che potrebbero compromettere significativamente la qualità dell'acquifero.

Studi condotti in batch sul nocciolino, avente un contenuto di carbonio organico totale prossimo al 50% e una percentuale di lignina prossima al 45% in peso, hanno evidenziato rendimenti di denitrificazione prossimi al 99% e una cinetica di proces-

so superiore a quella di altri substrati precedentemente testati (Morici et al., 2015b).

In tale ottica, il lavoro proposto riporta i risultati di una campagna sperimentale eseguita mediante impianto a scala di laboratorio, alimentato in continuo con una soluzione artificialmente contaminata da nitrati (fino a 35 mgNO<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup>); l'attività sperimentale ha consentito di valutare il rilascio di carbonio organico in funzione della portata alimentata e quindi del tempo di processo.

Inoltre, in un'ottica di risanamento ambientale integrato, durante l'attività sperimentale si è ritenuto utile monitorare anche la produzione di protossido di azoto (N<sub>2</sub>O), mediante l'esecuzione di misure di concentrazione gassosa dello spazio di testa della colonna utilizzata per la sperimentazione. Esso infatti rappresenta uno dei principali gas serra (*GHG: Green House Gas*) in quanto caratterizzato da un Global Warming Potential pari a 310 volte quello della CO<sub>2</sub>. Tale gas può essere prodotto nell'abito delle reazioni biologiche di nitrificazione e denitrificazione dell'azoto, nel caso di limitazione delle ordinarie reazioni di trasformazione da nitrato ad azoto gas (Kampschreur et al., 2009).

## 2. MATERIALI E METODI

### 2.1. Istanza sperimentale

L'attività sperimentale è stata condotta su una colonna realizzata con un tubo in plexiglass avente diametro interno di 0,1 m e altezza di 1 m. Il rapporto diametro/altezza così scelto consente di poter trascurare l'influenza di eventuali effetti parete sull'idrodinamica dell'intero sistema. Al fine di poter monitorare il processo lungo la colonna, questa è stata munita di prese di campionamento all'inizio e fine della colonna stessa e a una distanza di 5, 15, 30, 50 e 75 cm dalla sezione iniziale; le prese sono state realizzate forando la parete laterale del tubo e inserendo nei fori degli aghi sanitari della lunghezza di 5 cm (diametro interno pari a 1,33 mm), in modo da consentire il campionamento assiale nella sezione considerata.

La colonna è stata riempita utilizzando una miscela di riempimento preparata con sabbia, nocciolino di olive e terreno agrario, avente le composizioni in peso e in volume riportate nella Tabella 1. Nella miscela utilizzata il nocciolino ha avuto la funzione di sorgente a lento rilascio di carbonio organico; la sabbia è stata inserita per controllare opportunamente la conducibilità idraulica del mezzo filtrante; infine il terreno ha svolto la funzione di

**Tabella 1 – Composizioni in peso e in volume della miscela di riempimento**

Tipo di composizione	Nocciolino	Sabbia	Terreno
M/M	0,31	0,64	0,05
V/V	0,50	0,45	0,05



**Figura 1 – Vista dell'impianto e particolari delle fasi di campionamento del liquido e del gas**

inoculo batterico, consentendo alle biomasse naturalmente presenti in esso di colonizzare l'intero mezzo filtrante.

La portata di alimentazione è stata regolata mediante pompe peristaltiche ad alta precisione. La parte sommitale della colonna è stata dotata di un pezzo speciale mobile (convergente  $\Phi_{100}-\Phi_{40}$  in PVC), che poteva essere inserito e rimosso. In tal modo è stato possibile procedere al campionamento del gas nello spazio di testa e alla sua successiva analisi. In Figura 1 sono riportati (da sinistra verso destra) una vista della colonna prima del riempimento, un particolare di una fase di campionamento liquido e quella di una fase di campionamento del gas nello spazio di testa.

## 2.2. Modalità operative

La sperimentazione si è articolata in tre fasi successive, che differivano tra loro per la concentrazione di nitrati dell'acqua di alimentazione della colonna. In particolare, la concentrazione di nitrati in ingresso è stata fissata pari a 15, 25 e 35  $\text{mgNO}_3\text{-N L}^{-1}$ , ri-

spettivamente nelle fasi prima, seconda e terza. L'acqua alimentata al sistema è stata contaminata artificialmente sciogliendo in acqua di rubinetto la quantità di nitrato di potassio ( $\text{KNO}_3$ ) necessaria per raggiungere la voluta concentrazione. Per ogni fase i campionamenti (sia liquidi che gassosi) sono stati eseguiti dopo che un volume pari a 20 volte quello dei pori (PV: *pore volume*) della miscela di riempimento era transitato attraverso la colonna. In Tabella 2 sono riassunte le caratteristiche principali (portata alimentata, tempo di detenzione idraulico (TDI) e concentrazione di nitrati alimentata) di ogni periodo di sperimentazione.

Per ogni fase di sperimentazione, sono stati prelevati con frequenza settimanale campioni liquidi in corrispondenza delle sezioni iniziale e terminale della colonna e di ogni presa intermedia. I campioni sono stati analizzati nel Laboratorio dipartimentale di Ingegneria Sanitaria Ambientale "Prof. Luigi Gagliardi" dell'Università degli Studi di Palermo. Durante l'attività sperimentale, l'installazione sperimentale è stata mantenuta all'interno di un ambiente climatizzato (T prossima a  $24^\circ\text{C}$ ) senza tuttavia operare la termostatazione della stessa.

Sui campioni prelevati sono state misurate le concentrazioni di  $\text{BOD}_5$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , TN, TC, IC, TOC, pH, potenziale Redox. In particolare le concentrazioni di  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  e  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  sono state misurate mediante analisi in cuvetta e lettura spettrofotometrica; le concentrazioni di TN, TC, IC e TOC sono state ottenute mediante analizzatore automatico; pH e potenziale Redox sono stati ricavati mediante analisi con sonda multiparametrica; il  $\text{BOD}_5$  è stato misurato mediante bottiglia manometrica sui campioni prelevati nella sezione di uscita della colonna.

I campioni di gas sono stati raccolti con la stessa frequenza di quelli liquidi dallo spazio di testa al di sopra del pelo libero, previa chiusura della colonna col pezzo convergente. I gas sono stati quindi prelevati con una siringa sanitaria munita di valvola di non ritorno per evitare la fuoriuscita del gas campionato; successivamente, il campione è stato iniettato in provette da 7 ml preventivamente po-

**Tabella 2 – Valori medi dei principali parametri operativi nelle tre fasi sperimentali**

Fase	Durata [giorni]	Portata [ $\text{L h}^{-1}$ ]	TDI [h]	Concentrazione [ $\text{mgNO}_3\text{-N L}^{-1}$ ]
1	27	0,54	4,20	15
2	20	0,62	3,00	25
3	27	0,49	3,40	35

ste in condizioni di vuoto. Per ogni campionamento sono stati prelevati un totale di nove campioni, consistenti in tre repliche ogni mezz'ora ( $T_0$ ,  $T_{30}$ ,  $T_{60}$ ). In particolare, con  $T_0$  si è indicato il campione di gas prelevato immediatamente dopo l'alloggiamento del convergente; tale campione è stato assunto quale rappresentativo dell'aria prodotta dalla colonna prima dell'accumulo.  $T_{30}$  e  $T_{60}$  sono rappresentativi dei campioni prelevati 30 e 60 minuti dopo l'inserimento del convergente; tali campioni hanno avuto la finalità di mostrare l'accumulo di  $N_2O$  nello spazio di testa e la sua variazione di concentrazione nel tempo. La misura della concentrazione di  $N_2O$  è stata eseguita mediante analisi gascromatografica munita di detector a cattura di elettroni (ECD). Il flusso di nitrati emesso dal sistema è stato valutato a partire dalle variazioni di concentrazione nel tempo.

### 3. ANALISI DEI RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1. Rendimenti di denitrificazione

Le prove in colonna hanno mostrato rendimenti di denitrificazione elevati in tutte le tre fasi sperimentali. A titolo di esempio, in Figura 2 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni dei composti dell'azoto durante un campionamento eseguito nella seconda fase di sperimentazione.

In Figura 2 le concentrazioni sono state riportate in funzione del TDI di ciascun campione, valutato a partire dalla portata di alimentazione della colonna e dalla distanza delle prese dalla sezione iniziale. La modesta formazione e la successiva rimozione dei nitriti all'interno della colonna sono risultate in linea con il processo di degradazione sequenziale e progressivo dello ione nitrato. La tota-

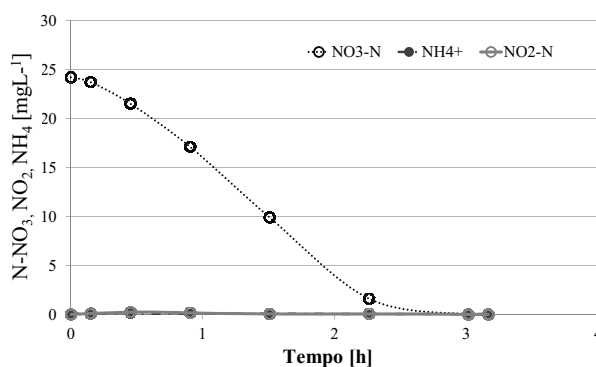


Figura 2 – Andamento delle forme di azoto relative a un campionamento della 2° fase di sperimentazione

le assenza di ammoniaca lungo tutte le sezioni campionate ha consentito di escludere il verificarsi di reazioni antagoniste, quali la DNRA (Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonia); tale reazione di riduzione dello ione nitrato è favorita da forti sbilanciamenti del rapporto carbonio/azoto ed evolve fino alla formazione di ammoniaca (Gibert et al., 2008). In questo caso, quindi, la quantità di carbonio organico rilasciata dal nocciolino di olive ha garantito il normale metabolismo anossico di denitrificazione, con produzione finale di azoto in forma gassosa. Le misure di pH hanno evidenziato una progressiva alcalinizzazione lungo le varie porte di campionamento. In particolare i campioni in ingresso avevano pH variabile tra 7.3 e 7.5. Col procedere del processo di denitrificazione, che produce alcalinità, il valore di pH è risultato crescente fino a valori compresi tra 7.9 e 8.2.

Con riferimento al carbonio organico, i valori di BOD<sub>5</sub> misurati durante le tre fasi di sperimentazione hanno confermato il continuo rilascio di carbonio organico, in quantità sufficienti a sostenere il processo di denitrificazione. In particolare, le concentrazioni di BOD<sub>5</sub> misurate in uscita dalla colonna hanno consentito anche di verificare che il rilascio di carbonio organico fosse sempre limitato, con concentrazioni sempre comprese tra 10 e 30 mg BOD<sub>5</sub> L<sup>-1</sup>, tali da non generare fenomeni di contaminazione secondaria.

#### 3.2. Velocità di denitrificazione

Le efficienze di denitrificazione sono state prossime al rendimento unitario in tutte le tre fasi di sperimentazione. Tale risultato è certamente non trascurabile, visti i bassissimi tempi di detenzione idraulica che hanno caratterizzato tali fasi. Precedenti esperienze di prove in colonna avevano evidenziato rese di denitrificazione simili, ma con tempi di detenzione decisamente più elevati (superiori al giorno) (Morici et al., 2015b). Ciò evidenzerebbe che il nocciolino è in grado di creare condizioni di processo favorevoli all'evoluzione della denitrificazione con velocità maggiori di quelle ot-

Tabella 3 – Velocità di denitrificazione nelle tre fasi di sperimentazione

Fase	$V_D$ [mg NO <sub>3</sub> -N L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ]	$V_{DS}$ [mg NO <sub>3</sub> -N L <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ]
1	84,42	0,039
2	168,76	0,071
3	196,28	0,083

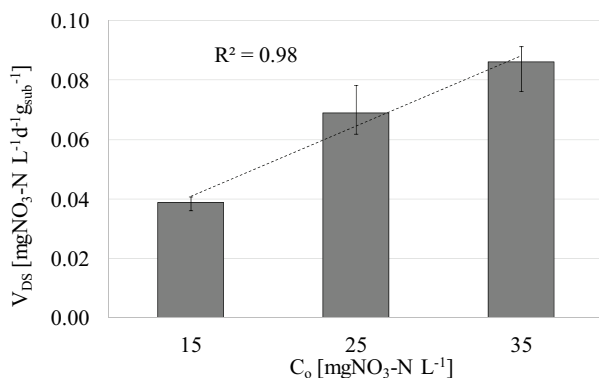


Figura 3 – Velocità di denitrificazione specifica in funzione della concentrazione iniziale

tenute con altri tipo di sorgenti di carbonio organico. In Tabella 3 sono riportate le efficienze di denitrificazione media  $v_D$  e specifica  $v_{DS}$  (per grammo di substrato presente in colonna) ottenute nei tre periodi di sperimentazione.

I valori riportati in Tabella 3 e in Figura 3 mostrano che la velocità di denitrificazione aumenta dalla prima alla terza fase, in modo concorde con la crescita della concentrazione di nitrati nell'alimento. Tale aspetto è caratteristico dei fenomeni che seguono un modello cinetico di primo ordine, in cui la velocità di rimozione risulta funzione del coefficiente di biodegradazione  $k$  e della concentrazione iniziale. I valori medi della costante di biodegradazione  $k$  sono riportati in Tabella 4 insieme ai relativi valori del tempo di emivita.

Tabella 4 – Valori medi del tempo di emivita e della costante di biodegradazione nei tre periodi

Fase	$t_{1/2}$ [h]	$k$ [ $h^{-1}$ ]
1	1,17	0,595
2	1,76	0,422
3	1,87	0,372

Tabella 5 – Valori di velocità di denitrificazione disponibili in letteratura

Substrato	$C_0$ [ $mgL^{-1}$ ]	$V_D$ [ $mgNO_3-NL^{-1}d^{-1}$ ]	$V_{DS}$ [ $mgNO_3-NL^{-1}d^{-1}g^{-1}$ ]	Riferimento
Olio vegetale	20	36	-	Hunter (2001)
Cotone	20	24	0,064	Della Rocca et al. (2005)
Segatura	50	11,52-16,72	0,022-0,034	Gilbert et al. (2008)
Segatura	40	9,5	-	Fahrner (2002)
Segatura	12	7,1	-	Fahrner (2002)
Sughero	25	9,9-5,8	0,016-0,010	Morici (2014)
Corteccia di pino	25	5,7-5,3	0,005-0,004	Morici (2014)
Sansa di olive	25	16,9-10,36	0,013-0,008	Morici (2014)
Paglia	22,6	-	0,310-0,520	Soares and Abeliovich (1998)

I dati riportati in Tabella 4 mostrano che al crescere della concentrazione iniziale di nitrati nella soluzione alimentata ( $C_0$ ) il relativo tempo di emivita aumenta, passando da 1.17 h, per  $C_0$  pari a 15  $mgNO_3-N L^{-1}$  a 1.87 h per  $C_0$  pari a 35  $mgNO_3-N L^{-1}$ . L'aumento del tempo di emivita comporta la conseguente diminuzione della costante di biodegradazione che passa da 0.595  $h^{-1}$  a 0.372  $h^{-1}$  per valori di  $C_0$  rispettivamente pari a 15 e 35  $mgNO_3-N L^{-1}$ . In Tabella 5 sono riportati i valori (medi e specifici) delle velocità di denitrificazione ottenuti in altre sperimentazioni condotte con materiali di riempimento simili. La comparazione tra i valori indicati nelle Tabelle 3 e 5 evidenzia la maggiore velocità di processo ottenute usando il nocciolino, superiori anche di un ordine di grandezza rispetto a quelle ottenute con altri substrati.

### 3.3. Andamento del protossido d'azoto

In Figura 4 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni di protossido di azoto misurate in tre campionamenti, ciascuno dei quali relativo a differenti fasi della sperimentazione.

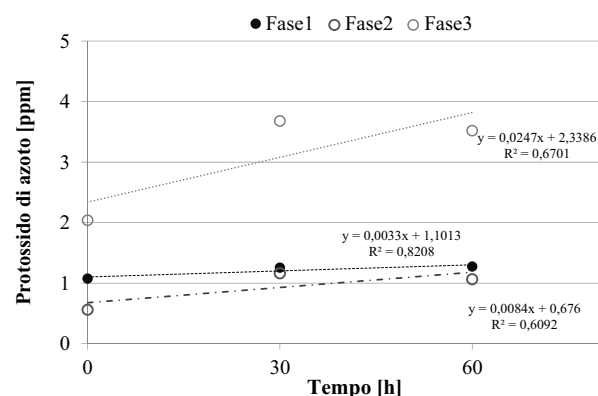


Figura 4 – Andamento del protossido di azoto in tre giornate rappresentative delle tre fasi di sperimentazione

L'andamento crescente delle concentrazioni di  $N_2O$ , rilevabile in Figura 3 per tutte le tre fasi, conferma il legame tra il processo di denitrificazione biologica e la produzione di protossido di azoto (Kampschreur et al., 2009). Si può osservare che i risultati relativi alle prime due fasi sono sostanzialmente sovrapponibili, mentre i massimi valori di concentrazione e le massime velocità di incremento di concentrazione si sono osservate nella terza fase. In generale si sono registrati flussi dell'ordine del  $mg N_2O-N m^{-2} h^{-1}$  con picchi superiori a  $3 mg N_2O-N m^{-2} h^{-1}$  registrati nella terza fase. In Figura 5 è riportato l'andamento del flusso di protossido di azoto in funzione del rendimento di denitrificazione per tutte le tre fasi di sperimentazione. I dati riportati in figura mostrano come i maggiori flussi di protossido di azoto si siano registrati in corrispondenza dei minori rendimenti di denitrificazione. Tale osservazione conferma come fenomeni che danno luogo a limitazioni del processo, contribuendo quindi al decremento del rendimento di denitrificazione, siano contestualmente causa di un incremento di flusso.

Tra le varie cause possibili, il tempo di detenzione idraulica è sicuramente una di quelle che influenza fortemente il rendimento di processo e dunque,

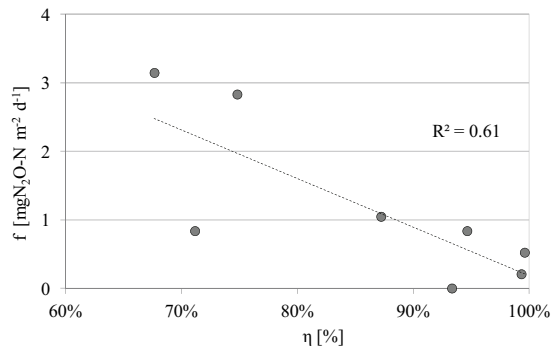


Figura 5 – Flusso di protossido di azoto in funzione del rendimento di denitrificazione

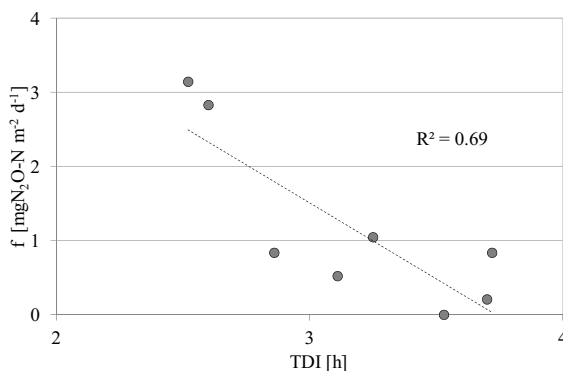


Figura 6 – Flusso di protossido di azoto in funzione del tempo di detenzione

contestualmente, la produzione di protossido di azoto. In Figura 6 si riporta l'andamento del flusso di protossido in funzione dei tempi di detenzione idraulica.

Il grafico in Figura 6 mostra come l'effetto del tempo di detenzione sulla produzione di protossido di azoto sia significativo. In particolare, i maggiori flussi sono stati riscontrati in corrispondenza dei minori tempi di detenzione idraulica, e pertanto anche dei minori rendimenti di denitrificazione.

L'osservazione congiunta dei risultati riportati in precedenza consente di fare alcune considerazioni da tenere in conto in fase di dimensionamento ed esercizio delle biotrincee. Infatti si rileva (Figura 4) che alte concentrazioni in ingresso possono essere causa di una condizione di processo non ottimale, tale da favorire la produzione di intermedi di reazione come il protossido di azoto. Un'ottimizzazione del processo mirata a evitare una non completa denitrificazione può quindi contribuire alla riduzione della produzione di protossido di azoto. In definitiva, il confronto tra le emissioni prodotte a partire da materiali di riempimento differenti potrebbe rappresentare, a parità di velocità di denitrificazione, un ulteriore criterio di scelta fra questi.

Invece l'osservazione dei risultati riportati nelle Figure 5 e 6 evidenzia come un monitoraggio del protossido di azoto potrebbe dare informazioni importanti sulla durata di tali sistemi durante le fasi di esercizio. Infatti, un incremento dell'emissione di protossido di azoto, a parità di altre condizioni, potrebbe rappresentare il primo segnale di un esaurimento della reattività del materiale, che di fatto nel tempo vede diminuire la propria efficienza di trasferimento di carbonio organico alle biomasse.

### 3.4. Variazioni delle caratteristiche della colonna

In Figura 7 sono riportati i valori del PV misurato nelle tre fasi della sperimentazione; in particolare

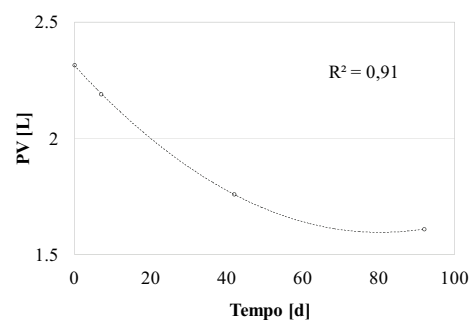


Figura 7 – Andamento del PV misurato nelle tre fasi della sperimentazione

il primo ( $PV_0$ ) è stato misurato durante la fase di avviamento del sistema, mentre i successivi ( $PV_1$ ,  $PV_2$ ,  $PV_3$ ) prima dell'inizio di ciascuna fase.

I risultati ottenuti mostrano che nel corso della sperimentazione il PV decresce con legge esponenziale. Questo fenomeno può essere verosimilmente attribuito alla possibile formazione di pellicole biologiche, caratteristica dei sistemi a biomassa adesa.

#### 4. CONCLUSIONI

Lo studio condotto ha consentito di valutare le potenzialità insite nel nocciolino di olive, adoperato come materiale a lento rilascio di carbonio organico, di sostenere il processo di denitrificazione biologica delle acque di falda mediante l'uso di biotrincee permeabili.

I risultati sperimentali, ottenuti a mezzo di prove in colonna, condotte alimentando acqua artificialmente contaminata con concentrazioni di nitrati pari a 15, 25 e 35 mg  $\text{NO}_3\text{-N L}^{-1}$ , hanno confermato elevatissimi rendimenti di rimozione (>99%).

Inoltre il nocciolino di olive si è dimostrato in grado di promuovere elevatissime cinetiche di processo, che hanno portato a ottenere rilevanti rendimenti di rimozione a fronte di bassissimi TDI.

Il lavoro sperimentale ha anche consentito di quantificare la produzione di protossido di azoto al variare delle concentrazioni di nitrati, che si è visto essere fortemente legata all'efficienza di denitrificazione. In tal senso, si è evidenziata l'importanza di monitorare la produzione di questo particolare gas per ottenere informazioni utili nella scelta del materiale di riempimento delle biotrincee e nella valutazione della loro durata nel tempo. Rimane da chiarire la possibilità che il nocciolino agisca da sorgente di rilascio di altre sostanze, oltre al carbonio organico, potenzialmente deleterie per la qualità dell'acquifero. In tal senso, ulteriori studi mirati a valutare tali rilasci, quantificandone le cinetiche, potrebbero rappresentare un passo determinante nella caratterizzazione completa del processo di denitrificazione operato mediante il nocciolino di olive.

#### 5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Benyoucef N., Cheick A., Drouiche N., Lounici H., Mameri N., Abdi H. (2013). Denitrification of groundwater using Brewer's spent grain as biofilter media. Short communication on Ecological Engineering, 52, 70-74.

Capodici M., Morici C., Viviani G. (2014). Batch Test Evaluation of Four Organic Substrates Suitable for Biological Groundwater Denitrification. Chemical Engineering Transaction 38, 43-48 DOI: 10.3303/CET1438008.

Della Rocca, C., Belgiorno, V., Meriç, S., 2005. Cotton-supported heterotrophic denitrification of nitrate-rich drinking water with a sand filtration post-treatment. Water SA 31, 229-236.

Fahmer S., 2002. Groundwater Nitrate Removal using a Bioremediation Trench. University of Western Australia, Perth (Honours Thesis).

Gamble T.N., Betlach M.R. and Tiedje J.M. (1977). Numerically dominant denitrifying bacteria from world soils, Applied and Environmental Microbiology, 33, 926-939.

Gibert O., Pomierny S., Rowe I., Kalin R.M. (2008). Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB), Bioresource Technology, 99, 7587-7596.

Hunter W.J., 2001. Use of vegetable oil in a pilot-scale denitrifying barrier. J. Contam. Hydrol., 53, 119-131.

Kampschreur M.J., Temmink H., Kleerebezem R., Jetten M.S.M., van Loosdrecht M.C.M., (2009). Nitrous oxide emission during wastewater treatment. Water Res. 43, 4093-4103.

Morici C., 2014. Tecniche di biorisanamento delle acque di falda contaminate da nitrati. PhD Thesis-Università degli Studi di Palermo-Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali.

Morici C., Capodici M., Viviani G. (2015a). Il nocciolino di olive come substrato organico per la denitrificazione biologica delle acque di falda. Atti del convegno SICON 2015, Taormina 5-7 Febbraio 2015.

Morici C., Capodici M., Viviani G. (2015b). La denitrificazione biologica delle acque di falda: studio di tre differenti substrati organici. Ingegneria dell'Ambiente Vol. 2, n.2/2015.

Robertson W.D., Blowes D.W., Ptacek C.J., Cherry J.A. (2000). Longterm performance of in situ reactive barriers for nitrate remediation, Ground Water, 38, 689-695.

Rodriguez G., Lama A., Rodriguez R., Jimenez A., Guillen R., Fernandez-Bolanos J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. In: Bioresource Technology, 99, pp. 5261-5269.

Schipper L.A., Barkle G. F. and Vojvodić-Vuković M. (2005). Maximum Rates of Nitrate Removal in a Denitrification Wall, Journal of Environmental Quality, 34,1270-1276.

Schipper L.A., Gold A.J., Davidson E.A. (2010). Managing denitrification in human-dominated landscapes. Ecological Engineering 36, (11), 1503-1506.

Soares, M.I.M., Abeliovich, A., 1998. Wheat straw as a substrate for water denitrification. Water Res. 32, 3790-3794.

Soares M.I.M. (2000). Biological denitrification of groundwater. Water, air and soil pollution. 123, 183-193.

Warneke S., Schipper L.A., Bruesewitz D.A., McDonald I., Cameron S. (2011). Rates, controls and potential adverse effect of nitrate removal in a denitrification bed. Ecological Engineering, 37 (3), 511-522.

Zumft W. (1992). The denitrifying prokaryotes. In A. Balows, H.G. Truper, M. Dworkin, W. Harder and K. H. Schleifer Eds. The Prokaryotes, Springer-Verlag, p. 554-582.

#### RINGRAZIAMENTI

Gli autori esprimono un sentito ringraziamento al Dr. Vito Armando Laudicina del Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali dell'Università di Palermo per la collaborazione fornita nelle attività di analisi dei gas.



# INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2016 è sostenuta da:

