

Contaminanti emergenti nelle acque reflue: una bomba da disinnescare

Annateresa Scarpa¹

¹Affiliation not available

Abstract

La presenza di antibiotici e farmaci nelle acque reflue è un problema attuale dal grande impatto ambientale, soprattutto sul comparto idrico. Infatti, determinanti quali impianti di trattamento delle acque reflue, effluenti ospedalieri ed attività civili ed industriali generano pressioni quali scarichi, applicazioni dirette di farmaci in acquacoltura, scoli di letame e liscivazioni in discarica che, se non controllate, comportano impatti sugli ecosistemi tali da non perseguire una politica di sviluppo sostenibile.

Tra i farmaci presenti, quello più rilevato negli UWTP è il diclofenac (DCF). Per la sua completa rimozione bisogna utilizzare trattamenti avanzati: si ricorre all'impiego di processi ad ultrasuono (US), all'ozonizzazione (O₃) e alla loro combinazione (US+O₃).

Gli US hanno una migliore efficienza in termini di rimozione rispetto all'O₃, inoltre il processo combinato produce un degrado molto più elevato, soprattutto a basse durate, grazie allo sviluppo di radicali liberi.

Diclofenac: effetti del suo impiego e tecniche di rimozione

I contaminanti emergenti, presenti nell'ambiente, destano molta preoccupazione, in quanto sostanze dotate di una tossicità cronica, tale da distruggere il sistema endocrino ed incidere sul sistema

ormonale di organismi acquatici e faunistici ¹ e, pertanto, indirettamente su quelli umani. Infatti, tra le cause del loro impiego ritroviamo la perdita di biodiversità, l'infertilità ed il cancro ². In Fig.1 si riporta un esempio di acque contaminate.

Tra i principali contaminanti emergenti si fa riferimento al diclofenac ³: un antinfiammatorio (commercializzato come voltaren, voltarol, ecc...) che per il 15% è escreto, immodificato, dopo il consumo umano ⁴ e la cui presenza è spesso diffusa in laghi e fiumi non trattati ⁵. Esso sfugge ai trattamenti ordinari delle acque reflue a causa della sua resistenza alla biodegradazione (fig.2). Studi recenti hanno anche dimostrato che basse concentrazioni, nell'ordine di ng/L o g/L, potrebbero non causare effetti letali sugli organismi, ma a lungo termine si sono riscontrati problemi irreversibili al fegato, insufficienza renale e, di conseguenza, la morte ⁶. Risulta, pertanto, un problema di notevole rilevanza tecnico-scientifica, a cui la ricerca cerca risposte concrete. ⁷

I principali hot spot per la diffusione di tale contaminante sono rappresentati dagli impianti di trattamento delle acque reflue, ma i processi convenzionali non sono dotati di un'efficienza tale per cui se ne riesca ad ottenere una sua rimozione soddisfacente ⁸.

Gli indicatori tradizionali, valutati nei trattamenti ordinari, non sono in grado di determinare le effettive fonti di contaminazione, sottovalutando, così, anche i rischi per la salute ⁹: infatti tali contaminanti sono spesso ritrovati negli effluenti presenti negli UWTP ⁸, nonchè in fiumi, laghi ed in acque superficiali e sotterranee. Intervenire in tal senso, pertanto, garantisce la disintossicazione delle diverse matrici ambientali. ¹⁰

Lo sforzo della ricerca, consapevole che l'attuale normativa sottovaluti i potenziali danni irreversibili di tali impatti ¹¹, mira ad ingegnerizzare i processi al fine di preservare gli ecosistemi: puntare su trattamenti avanzati, quali la sonolisi e l'ozonizzazione, nonchè il loro impiego combinato ⁷, è la risposta che la ricerca si è data per far fronte a questo problema.

I suddetti trattamenti si sono rivelati strumenti consoni alla degradazione di questi farmaci: dal confronto dei risultati sono stati valutati indicatori quali la dose di O₃, la potenza specifica degli US, il pH e la temperatura, da cui è emerso un buon grado di rimozione di DCF .

La tecnologia ad ultrasuoni è stata sviluppata di recente e porta alla formazione di radicali idrossilici altamente reattivi, particolarmente efficaci. Altri studi sono stati svolti in cui la problematica dei contaminanti emergenti è stata trattata ed analizzata con soluzioni innovative e all'avanguardia ^{12 13} ^{14 15} Inoltre, è emersa un'alta reattività del DCF anche verso l'ozonizzazione, migliorata fortemente anche dall'aggiunta di perossido di idrogeno.

Trattamenti avanzati: un futuro che tende agli impatti ridotti

I trattamenti biologici convenzionali, integrati con i processi di ossidazione avanzati (AOP) come l'ossidazione dell'ozono, la fotocatalisi e l'ossidazione fenton, permettono un aumento della biodegradabilità e, quindi, la disintossicazione degli effluenti. Gli AOP sono particolarmente adatti per quegli affluenti che richiedono un'elevata qualità dell'acqua al fine del suo riuso ¹⁶. Grazie all'impiego di radicali liberi, infatti, essi hanno un'elevata efficienza nell'ossidazione di inquinanti organici ¹⁷.

Si adotta spesso l'irradiazione ultravioletta e l'irradiazione ad ultrasuoni (US), combinata con l'uso di catalizzatori eterogenei ed agenti ossidanti (reagente Fenton, perossido di idrogeno (H₂O₂) e ozono) per ridurre al minimo l'elevato costo operativo ¹⁷.

I test effettuati hanno visto l'impiego di campioni di acque reflue volutamente di spiccata concentrazione di DCF, in modo da monitorare al meglio la sua mineralizzazione.

Le variazioni di tale concentrazione sono state misurate in termini di TOC ed assorbimento di raggi UV. Inoltre, pre e post trattamento, sono stati monitorati i diversi parametri dell'acqua, quali

ossigeno disciolto, torbidità, pH e conducibilità.

I trattamenti presi in esame sono:

1. Ozonizzazione (O₃)
2. Sonolisi (US)
3. Trattamento combinato (US+O₃)

L'ozonizzazione (O₃) ha visto l'impiego di aria ultrapura generata in loco, con test effettuati a diversa temperatura, a diversa portata di flusso e a durata variabile di trattamento. Si è riscontrata una riduzione del pH ed un incremento della conducibilità elettrica rispetto alla durata del trattamento. Inoltre, con la riduzione del flusso di ozono, la rimozione di DCF si è ridotta rispetto al tempo. Si è raggiunta una riduzione significativa del contaminante per durate nell'ordine di poche decine di minuti (40 minuti) ⁸.

Durante il processo, l'ozono è stabile e reagisce direttamente con i substrati organici sotto mezzo acido. Tuttavia i limiti del suo impiego sono dettati dall'elevato fabbisogno di energia per generare l'O₃; inoltre si registra un aumento della torbidità degli effluenti ed una sensibilità al pH. Pertanto, per ridurre tali limiti, l'ozonizzazione è spesso combinata con l'irradiazione ultrasonica ¹⁷.

L'interesse verso gli ultrasuoni ha avuto un incremento a partire dal 1990, dati i benefici del suo impiego: pulizia, sicurezza, efficienza ad alta degradazione, elevata penetrabilità del mezzo acqua e risparmio energetico, senza generare inquinanti secondari ¹⁷.

Incrementare l'apporto di US si traduce in un aumento di energia e di formazione di bolle di cavitazione. A migliorare il processo contribuiscono anche l'incremento di temperatura, di durata e di intensità degli US ⁸.

Il meccanismo di sonolisi ed ozonizzazione potrebbe generare radicali altamente reattivi, portando alla rottura delle pareti delle cellule batteriche e alla loro distruzione ¹⁸: la sinergia tra i due trattamenti diviene, allora, un punto di forza. Ciò garantisce, infatti, un incremento del degrado di una

più ampia varietà di inquinanti, rispetto alle tecniche usate singolarmente: tale sinergia entra, però, solo in atto quando l'attacco di radicali liberi ha il controllo sul processo di degradazione ⁸.

In Fig. 3 si riporta il setup sperimentale adottato.

Nella valutazione dei risultati, a 40 minuti di processo, è emersa una riduzione del 39% di DCF con il processo combinato, contro il 22% per l'O₃ ed il 36% con la sola sonolisi. A 20 minuti la riduzione è ancora più alta. Inoltre si è registrato un incremento della temperatura e della conduttività elettrica ed una riduzione del pH ⁸.

Nel passaggio dal setup sperimentale alla scala reale, è fondamentale effettuare un'analisi economica per la scelta del migliore metodo di trattamento da eseguire, nonché un'analisi di tossicità e di rimozione dei sottoprodotti che si generano durante il trattamento. Considerando il costo capitale ed i costi operativi e di manutenzione, si è visto che l'US non è economicamente accettabile per gli impianti a grande scala, data la scarsa conversione di energia elettrica in energia di cavitazione (34%). Nell'ottimizzare ingegneristicamente il processo, infatti, è necessario minimizzare i costi e massimizzare l'efficienza di rimozione dei contaminanti. ¹⁷

Pertanto, l'impiego di altri tipi di energia, catalizzatori, additivi chimici, combinati con gli ultrasuoni, è più economico: la loro possibile combinazione ed ottimizzazione dovrebbe essere studiata attivamente". ¹⁷

Conclusioni

Il presente lavoro ha messo in luce le cause della persistenza di DCF nell'ambiente e lo studio dei trattamenti avanzati adottati per la sua mineralizzazione.

L'ozonizzazione ne garantisce una rimozione quasi completa dopo 40 minuti: il degrado si riduce nel tempo al ridursi del flusso di ozono ed aumenta per concentrazioni iniziali basse di DCF. Con la sonolisi, la rimozione aumenta con l'incremento della potenza specifica degli US: lo sviluppo di calore favorisce la mineralizzazione del contaminante.

Dal confronto tra US ed O₃, l'US è il più consono, ma è economicamente insostenibile per impianti a grande scala, perchè l'energia elettrica convertita in energia di cavitazione è solo del 34%.

Allora si opta spesso per il processo combinato, previa valutazione di test di tossicità e di rimozione dei sottoprodotti: in tal caso la mineralizzazione del DCF avviene in tempi brevi (20 minuti), con una rimozione più alta (39%).

Nel passare dalla scala di laboratorio alla scala reale, le tecnologie avanzate adottate con additivi chimici garantiscono processi mirati anche ad una sostenibilità economica.

References

- 1.M.Grassi. Rimozione di contaminanti emergenti dalle acque reflue mediante adsorbimento. *Università degli Studi di Salerno Ingegneria civile per l'ambiente e il territorio*, (2011).
- 2.V.Belgiorno, V.Naddeo, M.F.N.Secondes, L.Borea, F.C.Ballesteros. Controllo dei contaminanti emergenti nelle acque reflue mediante ultrafiltrazione migliorata con ultrasuoni. *Ingegneria dell'Ambiente*. L.edizioni. 2016.
- 3.M.Prado *et al.*. Removal of emerging contaminant and fouling control in membrane bioreactors by combined ozonation and sonolysis. *International Biodeterioration & Biodegradation* **119**, 577–586 (2017).
- 4.Naddeo, V., V.Belgiorno, Kassinos, D., Mantzavinos, D. & Meric, S. Ultrasonic degradation mineralization and detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters.

Ultrasonics Sonochemistry **17**, 179–185 (2010).

5.V.Naddeo, V.Belgiorno, D.Ricco & D.Kassinis. Degradation of diclofenac during sonolysis ozonation and their simultaneous application. *Ultrasonics Sonochemistry* **16**, 790–794 (2009).

6.J.B.Chen *et al.*. Developmental Toxicity of Diclofenac and Elucidation of Gene Regulation in zebrafish (*Danio rerio*). *Scientific Reports* **4**, (2014).

7.Naddeo, V. *et al.*. Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process – UltraSound Adsorption and Membrane ultrafiltration (US-AMe®). *Ultrasonics Sonochemistry* **68**, 105237 (2020).

8.Naddeo, V., Ricco, D., Scannapieco, D. & Belgiorno, V. Degradation of Antibiotics in Wastewater during Sonolysis Ozonation, and Their Simultaneous Application: Operating Conditions Effects and Processes Evaluation. *International Journal of Photoenergy* **2012**, 1–7 (2012).

9.Naddeo, V. *et al.*. Enhanced ozonation of selected pharmaceutical compounds by sonolysis. *Environmental Technology* **36**, 1876–1883 (2015).

10.Control of emerging contaminants by the combination of electrochemical processes and membrane bioreactors. *Environmental Science and Pollution Research* **26**, (2019).

11.C.Rodrigues & M.Â.Cunha. Assessment of the microbiological quality of recreational waters: indicators and methods. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration* **2**, (2017).

12.Marinelli, A. Soluzione per il controllo dei composti farmaceutici nelle acque reflue. (2020) doi:10.22541/au.159559991.14084301.

13.Barra, P. Trattamenti avanzati delle acque reflue per la rimozione di contaminanti emergenti . doi:10.22541/au.158195300.04059015.

14.Cuomo, R. Metodi innovativi per il trattamento dei contaminanti emergenti: adsorbimento su carboni attivi combinati ad ultrasuoni . doi:10.22541/au.157773067.72186856.

15.bisogno, S. Rimozione dei prodotti farmaceutici dalle acque reflue urbani. doi:10.22541/au.157616606.61872495.

16.V.Belgiorno *et al.*. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination* **215**, 166–176 (2007).

17.Y.L.Pang, A.Z.Abdullah & S.Bhatia. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* **277**, 1–14 (2011).

18.L.Lan, Y.Xie, X.Kong, C.Li & D.Liu. Investigation of reduction in risk from antibiotic resistance genes in laboratory wastewater by using O 3 ultrasound, and autoclaving. *Water Environment Research* (2020) doi:10.1002/wer.1451.

19.M.Errami & H.Garner. A tale of two citations. *Nature* **451**, 397–399 (2008).

Figure Captions

Figure 1. Acque contaminate (fonte: Unsplash)

Figure 2. Impatti causati dai contaminanti emergenti (fonte: Unsplash)

Figure 3. Setup Sperimentale per la degradazione del diclofenac (riadattato da Figure 1 dell'articolo "Degradation of Antibiotics in Wastewater during Sonolysis, Ozonation, and Their Simultaneous Application: Operating Conditions Effects and Processes Evaluation" pubblicato su International Journal of Photoenergy)

Figures



Figure 1: Acque contaminate (fonte: Unsplash)



Figure 2: Impatti causati dai contaminanti emergenti (fonte: Unsplash)

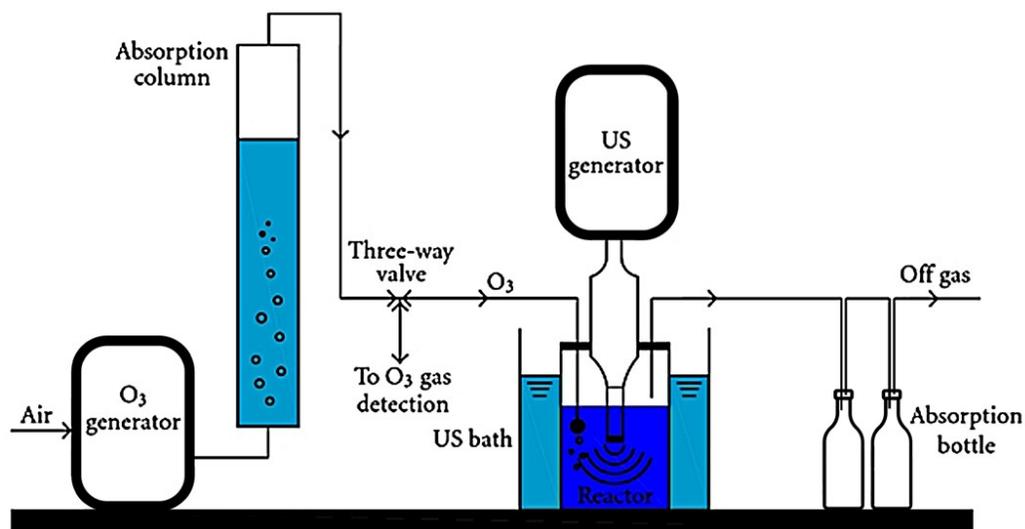


Figure 3: Setup Sperimentale per la degradazione del diclofenac (riadattato da Figure 1 dell'articolo "Degradation of Antibiotics in Wastewater during Sonolysis, Ozonation, and Their Simultaneous Application: Operating Conditions Effects and Processes Evaluation" pubblicato su International Journal of Photoenergy)