

Trattamenti avanzati delle acque reflue per la rimozione di contaminanti emergenti

Paola Barra¹

¹Affiliation not available

Abstract

Con il continuo incremento del consumismo e il culto della cura personale e fisica, negli ultimi anni sono sempre più ingenti le quantità di contaminanti emergenti riscontrati a valle degli impianti di trattamento delle acque reflue. In questo studio si è posta particolare attenzione sui metodi avanzati di degradazione (AOP) di prodotti farmaceutici, in particolare il diclofenac (DCF) è stato preso in esame. E' importante ridurre la presenza di tali contaminanti in ambiente marino in quanto essi causano effetti negativi sugli organismi acquatici, e indirettamente sull'uomo, anche a quantità molto basse ($1 \mu\text{g L}^{-1}$). Per rimuovere il DCF dagli effluenti sono state sviluppate tecniche innovative che combinano ossidazione e sonicazione in modo da riuscire a degradare il farmaco tramite l'uso dei radicali generati dalla decomposizione dell'ozono (ozonizzazione) e dall' azione di onde acustiche (sonicazione). In particolare si è scoperto che dalla sinergia dei due trattamenti il tasso di rimozione del farmaco risulta ampiamente maggiore per durate del trattamento brevi.

Problematiche relative al diclofenac e tecnologie per la sua rimozione

I prodotti per la cura fisica e personale come saponi, creme e soprattutto prodotti farmaceutici sono prodotti affinché siano in grado di garantire la loro massima efficacia e resistenza all' inattivazione fin quando non svolgano completamente la funzione per loro prevista¹. Per questo motivo essi hanno destato particolari preoccupazioni negli ultimi anni in quanto contaminanti emergenti cioè non ancora normati, e per via della loro propensione a provocare alterazioni del sistema endocrino e incremento della resistenza microbica ai farmaci ¹. Questi contaminanti sono escreti dal corpo umano tramite feci e, poiché non vengono da esso completamente metabolizzati, i convenzionali metodi di trattamento delle acque reflue non riescono a degradarli completamente, ed è facile ritrovarli negli effluenti delle acque reflue, in fiumi e laghi ² ed in acque sotterranee e superficiali. Particolare

attenzione viene posta in questo studio sul diclofenac . La presenza del diclofenac è stata negli ultimi anni quella maggiormente segnalata per via della sua ampia disponibilità in commercio e dell' inefficienza dei convenzionali metodi di trattamento delle acque reflue (WWTP) ³. Esso, insieme ad altri prodotti farmaceutici è una sostanza aromatica e presenta un potenziale rischio per la salute umana e animale dovuto alla loro persistenza, al bioaccumulo ed alla non biodegradabilità e tossicità ⁴ . Inoltre, poichè gli effetti che produce sono negativi anche per concentrazioni molto basse è necessario ridurre ulteriormente la sua presenza negli effluenti.



Figure 1: Prodotti farmaceutici: diclofenac

Sebbene non sono stati riscontrati particolari effetti negativi sull'uomo per il singolo DCF sono sconosciuti quelli che esso potrebbe produrre se presente in miscele con altri contaminanti ², inoltre studi recenti hanno evidenziato che esso potrebbe portare a effetti nocivi legati alla perdita di biodiversità , infertilità e cancro ⁵ alla bioaccumulazione nella catena alimentare ⁶ e allo sviluppo della resistenza dell'organismo ai farmaci ⁷. Per eliminare tali sostanze dall'ambiente marino sono quindi state combinate alcune tecniche chimico-fisiche quali ozonizzazione e sonicazione, che, tramite l'utilizzo di onde acustiche e grazie ai radicali in cui si scinde l'ozono, riescono in tempi abbastanza brevi a degradare i prodotti farmaceutici interessati. L'obiettivo dello studio analizzato è proprio quello di analizzare le due tecniche sopracitate congiuntamente avvalendosi di parametri operativi rilevati a valle dei reflui come pH, temperatura, densità di energia ultrasonica e quantità di ozono. I metodi studiati però, si è visto che presentano dei limiti in termini di aumento di tossicità degli effluenti ², inoltre nonostante presentino alti tassi di rimozione del DCF, durante la sua degradazione vi è la generazione di ulteriori sottoprodotti che però non vengono degradati. Per questo motivo risulta di interesse analizzare proprio tali sottoprodotti in modo da riuscire ad evitare la presenza di contaminanti emergenti a valle dei trattamenti dei reflui.

Analisi delle tecnologie utilizzate

Nello studio analizzato si è scelto di effettuare prima le due tecniche di ozonizzazione e sonicazione separatamente e poi in maniera congiunta sfruttando i migliori risultati ottenuti dalle singole tecniche. Nelle analisi è stata considerata una concentrazione di diclofenac molto maggiore rispetto a quella effettivamente riscontrata in ambiente al fine di monitorare meglio il potenziale di rimozione e mineralizzazione del DCF. Per quanto riguarda i test effettuati essi sono stati sviluppati tutti in matrice acquosa con un allestimento sperimentale combinato di sonicazione e ozonizzazione come mostrato nello schema riportato in Fig. 2:

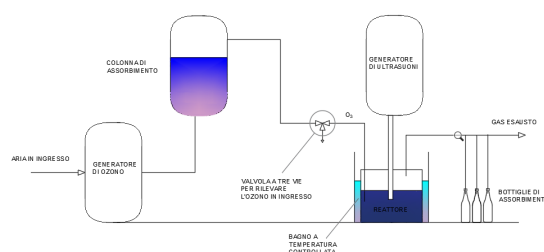


Figure 2: Set up sperimentale (adattato da schema 1 dell'articolo "Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application")

I test sono stati effettuati a diversi livelli di durata. Per quanto riguarda l'ozonizzazione essa è stata valutata in termini di carbonio organico totale TOC e assorbanza ultravioletta UV, mentre i parametri quali pH, temperatura, densità di energia ultrasonica e quantità di ozono sono stati valutati prima e dopo ogni test². Come risultato si è ottenuto che per durate del trattamento relativamente brevi (40 minuti) la degradazione del DCF cresceva esponenzialmente con il tempo di ozonizzazione portando ad un alto tasso di rimozione del farmaco, ma va tenuto conto che tale rimozione non è totale perchè contemporaneamente a questo processo si generano dei sottoprodotti organici che avendo un diverso profilo di assorbanza UV non vengono rimossi come il composto genitore². Per cui, nonostante l'ozono sia in grado di reagire con numerosi contaminanti, l'ossidazione di alcuni inquinanti risulta lenta e talvolta genera prodotti intermedi tossici⁴. Studi recenti hanno fatto inoltre notare che tale processo risulta pressochè complesso in quanto l'ozonizzazione richiede un sistema intricato per la generazione di ozono³. Per quanto riguarda la sonicazione, processo che determina la frammentazione dei solidi sospesi grazie all'ausilio di onde acustiche, si è visto che il comportamento dei diversi parametri non è stato

particolarmente influenzato dalla durata del processo quanto invece dalla dose di potenza ultrasonica. A tal proposito si evince che per una maggiore densità di potenza si ottiene un maggior tasso di degradazione del diclofenac. Dal trattamento combinato US+O₃ si è visto che per un periodo di tempo pari a 40 minuti la concentrazione di DCF resta praticamente la stessa di quella iniziale ma per durate minori, dai 5 ai 20 minuti, si ha una degradazione significativamente maggiore.

Sebbene tali trattamenti AOP mostrino elevati tassi di rimozione essi hanno lo svantaggio di aumentare la tossicità degli effluenti ² per cui, visto che l'ultrafiltrazione da sola non riesce a isolare tali contaminanti un'ulteriore metodologia che può essere considerata per la rimozione degli stessi dai reflui risulta essere quella nella quale vengono combinati insieme i singoli processi di ultrasuoni, adsorbimento (tramite il processo di ultrafiltrazione su membrana di carbone attivo in polvere), e filtrazione ¹. Tale tecnica risulta particolarmente conveniente in quanto riesce a filtrare diversi contaminanti emergenti evitando di aumentare la tossicità degli effluenti e permettendo di prevenire la formazione di possibili agenti foulanti che si generano sulla superficie della membrana, grazie all'ausilio dei carboni attivi migliorando così la qualità del permeato ⁸. Studi recenti hanno inoltre mostrato che i trattamenti precedentemente citati (AOPs e MBR) possono essere combinati per una migliore efficienza di rimozione di inquinanti ⁹.

Conclusioni

In conclusione da questo studio è emerso che la sonicazione riesce meglio a mineralizzare il DCF; che gli effetti sinergici generati da sonicazione e ossidazione riescono ad eliminare quasi completamente il farmaco dai reflui anche in tempi molto brevi per via della decomposizione migliorata dell'ozono che forma radicali altamente reagenti; e che dalla sinergia dei due trattamenti il tasso di rimozione del farmaco risulta ampiamente maggiore per durate del trattamento brevi. Ciò comporta una buona purificazione degli effluenti e quindi un migliore stato di salute degli organismi acquatici ma anche un aumento di tossicità degli effluenti. A tal proposito studi recenti hanno evidenziato che è dovuto proprio alla formazione di sottoprodotti in fase di mineralizzazione dell'ozono, i quali non vengono degradati allo stesso modo poichè presentano un diverso profilo di assorbanza UV ². A tal proposito si è ritenuto necessario che nei futuri approcci a tale problematica di rimozione di contaminanti emergenti, in caso si utilizzino tecniche di ossidazione avanzata, è bene testare i sottoprodotti generati con continui "esperimenti pilota" per valutare gli effettivi vantaggi di tali applicazioni alla matrice acquosa a seconda dei contaminanti che si vogliono rimuovere ⁹. Inoltre implementando i trattamenti AOP con i trattamenti MBR è possibile ridurre la tossicità degli effluenti dovuti alla formazione dei sottoprodotti ⁹.

References

1. Belgiorno, V., Naddeo, V., Secondes, M. F. N., Borea, L. & Ballesteros, F. C. Controllo di contaminanti emergenti nelle acque reflue mediante ultrafiltrazione migliorata con ultrasuoni. in *Ingegneria dell'Ambiente* (Ledi-
zioni, 2016).
2. Naddeo, V., Belgiorno, V., Ricco, D. & Kassinos, D. Degradation of diclofenac during sonolysis ozonation and their simultaneous application. *Ultrasonics Sonochemistry* **16**, 790–794 (2009).
3. Han, F., Ye, X., Chen, Q., Long, H. & Rao, Y. The oxidative degradation of diclofenac using the activation of peroxymonosulfate by BiFeO₃ microspheres—Kinetics role of visible light and decay pathways. *Separation and Purification Technology* **232**, 115967 (2020).
4. Wang, J. & Chen, H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of The Total Environment* **704**, 135249 (2020).
5. Fowler, P. A. *et al.*. Impact of endocrine-disrupting compounds (EDCs) on female reproductive health. *Molecular and Cellular Endocrinology* **355**, 231–239 (2012).
6. Jean, J. *et al.*. Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents. *Journal of Environmental Management* **103**, 113–121 (2012).
7. Andersson, D. I. & Hughes, D. Evolution of antibiotic resistance at non-lethal drug concentrations. *Drug Resistance Updates* **15**, 162–172 (2012).
8. Kim, K.-Y. *et al.*. A hybrid microfiltration–granular activated carbon system for water purification and wastewater reclamation/reuse. *Desalination* **243**, 132–144 (2009).
9. Prado, M. *et al.*. Removal of emerging contaminant and fouling control in membrane bioreactors by combined ozonation and sonolysis. *International Biodeterioration & Biodegradation* **119**, 577–586 (2017).