

Tecnologie innovative per la rimozione dei contaminanti emergenti dalle acque reflue

Stefano Cairone¹

¹Affiliation not available

Abstract

La presenza di contaminanti emergenti (ECs) nell'ambiente rappresenta un aspetto critico a causa dei potenziali impatti negativi che questi contaminanti possono causare minacciando la qualità degli ecosistemi e la salute umana. Sebbene siano presenti a bassi livelli di concentrazione nell'ambiente, gli ECs sollevano grande preoccupazione a causa dei potenziali effetti tossicologici sugli organismi viventi, della capacità di favorire il fenomeno dell'antibiotico resistenza e della scarsa biodegradabilità che ne comporta l'accumulo nell'ambiente con conseguente possibilità di arrivare all'uomo tramite la catena alimentare. Gli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP) rappresentano una possibile fonte di diffusione di ECs nell'ambiente poiché i convenzionali processi di trattamento non ne garantiscono una rimozione efficiente. Di conseguenza, l'integrazione di processi di trattamento avanzata nei WWTP risulta essenziale per rimuovere i contaminanti emergenti prima dello scarico o del riutilizzo dell'effluente trattato. Il processo USAMe® e l'integrazione di processi elettrochimici in sistemi di filtrazione (e-MBR, e-SFDMBR) sono esempi di tecnologie innovative per la rimozione di contaminanti emergenti dalle acque reflue.

I contaminanti emergenti

I contaminanti emergenti (ECs) possono essere definiti come composti, sintetici o naturali, e microrganismi attualmente non regolati né adeguatamente monitorati, per i quali non si dispone di dati sufficientemente affidabili per una corretta valutazione del rischio o per la definizione del grado di pericolosità o tossicità ¹. Sono prevalentemente sostanze chimiche antropogeniche che si trovano nell'aria, nel suolo, nell'acqua, nel cibo e nei tessuti umani/animali in piccole concentrazioni ², da parti per trilione a parti per miliardo ³. Il termine "emergente" non fa riferimento in senso stretto ai contaminanti che vengono immessi di recente nell'ambiente, ma alla consapevolezza e alla preoccupazione che stanno emergendo nelle comunità internazionali per gli impatti negativi dovuti alla loro presen-

za ¹. Sebbene siano presenti a bassi livelli di concentrazione nell'ambiente, questi composti sollevano una grande preoccupazione a causa della scarsa biodegradabilità, della loro capacità di favorire la proliferazione di microrganismi ad elevata antibiotico resistenza e dei potenziali effetti tossicologici che possono causare sugli ecosistemi e/o sulla salute umana ^{4,5}. La presenza di contaminanti emergenti nell'ambiente è correlata a diverse attività antropiche: possono essere di origine industriale o possono provenire da acque reflue urbane, agricole, ospedaliere o di laboratorio. I composti in questione appartengono prevalentemente a tre grandi categorie, vale a dire prodotti farmaceutici, prodotti per la cura personale e composti che alterano il sistema endocrino. Inoltre, sono considerati ECs nanomateriali, droghe illegali, geni ingegnerizzati, pesticidi, erbicidi, ormoni, antibiotici ^{6,7,8}.



Figure 1: Emerging contaminants in a water flux (Image by [BRO.vector](#) on [Shutterstock](#))

I maggiori rischi ecologici associati alla presenza dei contaminanti emergenti nell'ambiente includono l'alterazione del sistema endocrino, l'aumento della resistenza microbica ai farmaci, l'assorbimento da parte delle piante e il bioaccumulo nella catena alimentare tramite la quale gli ECs possono raggiungere l'uomo. A questi rischi sono associati perdita di biodiversità, proliferazione di batteri resistenti agli antibiotici, potenziale aumento della tossicità delle miscele chimiche, problemi alla salute umana come compromissione della fertilità e crescente incidenza del cancro ^{4,6,5}. Molti prodotti farmaceutici, tra cui il farmaco antiepilettico carbamazepina e il farmaco

antinfiammatorio diclofenac, sono considerati interferenti endocrini (ED-Cs). Questi ultimi sono composti che alterano la crescita degli organismi e reprimono la loro riproduzione; l'interruzione delle normali funzioni corporee può portare impatti travolgenti nel corso del tempo con conseguente declino della popolazione ^{9,5}. Un ulteriore problema è legato al concetto di "antibiotico resistenza" (Fig. 2): è stato dimostrato che l'uso diffuso e l'abuso di antibiotici e la loro conseguente emissione incontrollata nell'ambiente contribuiscono alla proliferazione di batteri resistenti agli antibiotici (ARB) e dei loro geni associati (geni resistenti agli antibiotici, ARG). Gli antibiotici, come l'amoxicillina, sono frequentemente rilevati all'interno delle acque reflue e, se non rimossi, vengono scaricati in ambiente con il conseguente rischio dello sviluppo di ceppi microbici altamente resistenti ad essi ^{10,7}.

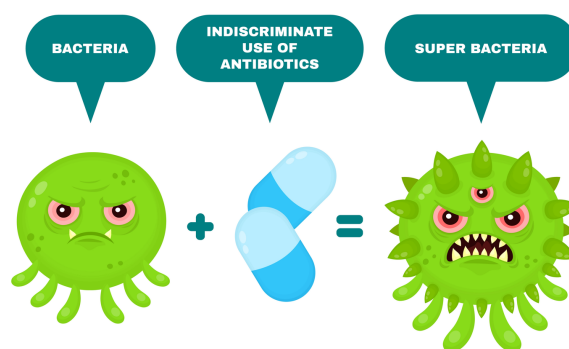


Figure 2: Antibiotico resistenza (Image by [svtdesign](#) on [Shutterstock](#))

Attualmente le normative internazionali non regolamentano le concentrazioni limite allo scarico e nelle acque potabili dei contaminanti emergenti. Tuttavia, negli ultimi anni l'Unione Europea (UE) ha sviluppato un elenco di potenziali inquinanti idrici da monitorare attentamente. In particolare, vengono elencati contaminanti che possono potenzialmente rappresentare una grave minaccia per l'ambiente acquatico e la salute umana ma per i quali i dati di monitoraggio non sono sufficienti per giungere a una conclusione sul loro rischio effettivo. Il documento più recente riporta un elenco di 15 sostanze tra cui antibiotici, pesticidi, ormoni ed estrogeni ^{8,11,12}.

Trattamento dei contaminanti emergenti

Nella maggior parte degli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP) il processo biologico convenzionale assume un ruolo importante nella rimozione dei contaminanti. Tuttavia, a causa della loro scarsa biodegradabilità, le concentrazioni dei contaminanti emergenti non sono significativamente ridotte ⁵. Si può dedurre che gli scarichi degli effluenti da WWTP convenzionali rappresentano una delle principali fonti di rilascio di ECs nei

comparti ambientali ^{13,1}. La presenza di quantità residue di ECs negli effluenti trattati non è un problema legato esclusivamente ai possibili effetti tossici sull'ambiente, ma ne può compromettere anche il riutilizzo ^{7,14,3}. Il riutilizzo di tali acque in ambito agricolo causerebbe l'accumulo di ECs nelle colture con conseguente diffusione nella catena alimentare suscitando preoccupazione per la salute umana ^{7,13}. Di conseguenza è necessario integrare processi di trattamento avanzati nei WWTP, ottenendo approcci multi-barriera, al fine di ostacolare la diffusione dei contaminanti emergenti nell'ambiente e consentire un sicuro riutilizzo degli effluenti ^{5,8,15}. ¹⁴ raccomandano l'applicazione di processi di ossidazione avanzata (AOP) poiché considerati in grado di rimuovere sia i contaminanti emergenti che i microrganismi patogeni. Al fine di garantire una maggiore sostenibilità ambientale ed economica sono stati studiati AOP da impiegare come trattamento terziario per la rimozione di ECs e la disinfezione delle acque reflue ¹⁶.

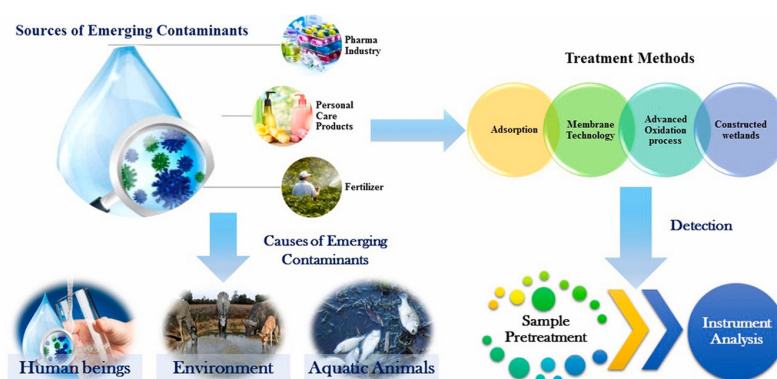


Figure 3: Panoramica generale sui contaminanti emergenti nell'ambiente ¹⁵

Ozonizzazione e adsorbimento

Negli ultimi anni, in diversi impianti di trattamento delle acque reflue in Europa (in particolare in Svizzera e Germania) sono stati aggiunti i trattamenti di ozonizzazione e adsorbimento su carbone attivo per rimuovere i contaminanti emergenti prima dello scarico degli effluenti ¹⁶. L'ozonizzazione è un processo di ossidazione chimica che prevede l'impiego di ozono. L'ossidazione dei contaminanti emergenti avviene tramite reazioni dirette con l'ozono o indirettamente attraverso reazioni con i radicali ossidrilici che si formano a seguito della reazione dell'ozono con composti organici, come fenoli o ammine. Il principale svantaggio consiste nella formazione di sottoprodotti della disinfezione, tra cui bromato e N-nitrosodimetilammina (NDMA), che sono di particolare preoccupazione per l'ambiente e per la salute umana perché potenzialmente cancerogeni ^{8,13,2}.

L'adsorbimento è un processo chimico-fisico che comporta l'accumulo di una sostanza (il contaminante che vogliamo rimuovere, detto adsorbato) sull'interfaccia tra due fasi. In tal caso i contaminanti si spostano dalla fase liquida (reflugo da cui vogliamo rimuoverli) alla fase solida, che prende il nome di adsorbente ². L'adsorbimento consente di rimuovere con elevata efficacia i contaminanti emergenti dalle acque, a fronte di costi di installazione relativamente bassi ¹⁵. Il carbone attivo (AC), suddiviso in carbone attivo in polvere (PAC) e carbone attivo granulare (GAC), è l'adsorbente più utilizzato nel trattamento delle acque per la rimozione di inquinanti organici e inorganici disciolti in esse. A differenza dell'ossidazione, l'adsorbimento è un processo che non provoca la formazione di sottoprodotti, tuttavia è necessario aggiungere un successivo processo di disinfezione, particolarmente quando si prevede il riutilizzo dell'effluente ^{8,16}. Inoltre, sebbene l'adsorbimento su AC garantisce maggiori efficienze di rimozione di ECs rispetto ai tradizionali processi di coagulazione e flocculazione, il blocco dei pori del materiale adsorbente e la concorrenza per i siti di adsorbimento, ad opera ad esempio della materia organica naturale (NOM) presente nel reflugo da trattare, causano la riduzione nel tempo delle prestazioni del processo e l'aumento della dose di adsorbente richiesta con conseguente incremento dei costi di esercizio ^{17,13,5}.

Processi basati sulla reazione di Fenton

I processi di ossidazione avanzata basati sulla reazione di Fenton possono essere utilizzati nel trattamento delle acque reflue. Il processo di Fenton convenzionale si basa sulla reazione tra perossido di idrogeno e sali di ferro per formare specie fortemente reattive in grado di ossidare composti organici e inorganici. Si registrano risultati positivi anche in termini di rimozione dei contaminanti emergenti dalle acque reflue urbane. Tuttavia, tale processo è efficace a pH acido (circa 2.8) per cui le acque reflue urbane dovrebbero essere acidificate prima del trattamento e successivamente neutralizzate prima dello scarico o del riutilizzo, comportando un incremento dell'impatto ambientale e dei costi operativi ¹⁶. Ulteriori svantaggi riguardano la formazione di fanghi di ferro precipitato e la competizione che si instaura tra gli inquinanti e altre specie acquose, ad esempio carbonato e sostanza organica disciolta, nella reazione con i radicali liberi non selettivi ¹⁸. Secondo ¹⁹ queste limitazioni rappresentano uno dei motivi per cui sistemi basati su tale processo non sono ancora applicati su larga scala come trattamenti terziari delle acque reflue urbane.

¹ suggeriscono l'applicazione di processi Fenton con l'uso di catalizzatori eterogenei per rimuovere i contaminanti emergenti; tale processo, denominato Fenton-like, differisce dal processo tradizionale per l'impiego di altri metalli oltre ai sali di ferro (ad esempio, i composti a base di manganese si sono rivelati catalizzatori efficienti per il trattamento di ECs). Inoltre, un miglioramento del processo di Fenton potrebbe essere ottenuto

con l'aggiunta di agenti chelanti o leganti oppure accoppiandolo a fonti di energia esterne come ultrasuoni (sono-Fenton), radiazioni luminose (photo-Fenton) e campi elettrici (elettro-Fenton). L'aggiunta di agenti chelanti (come l'EDDS, ossia l'acido etile diamminadisuccinico, o l'EDTA, ossia l'acido etilendiamminotetraacetico) o leganti (come l'acido nitrilotriacetico, noto con la sigla NTA, o l'ossalato) favorisce la reazione di Fenton promuovendo la rimozione dei contaminanti e riducendo al minimo la produzione di intermedi di reazione dannosi ^{18,1}. Il sono-Fenton migliora le efficienze di trattamento rispetto al processo di Fenton convenzionale grazie all'azione di decomposizione del perossido di idrogeno in radicali attivi dovuta alla presenza di ultrasuoni ¹. Il photo-Fenton è una variante del Fenton in cui la soluzione da trattare viene irradiata con una luce ultravioletta, naturale (con applicazione diretta della luce solare, solar-photo-Fenton) o artificiale (con l'impiego di lampade UV), caratterizzata da lunghezza d'onda che in genere rientra nello spettro tipico della radiazione solare (tra 180 nm e 400 nm). Tale processo permette di raggiungere velocità di reazione maggiori e di incrementare le efficienze di rimozione ^{20,21}. Nel processo elettro-Fenton si integrano processi elettrochimici al tradizionale processo di Fenton; la produzione di radicali ossidrilici avviene dalla combinazione del catalizzatore aggiunto all'acqua da trattare con il perossido di idrogeno generato in situ per riduzione dell'ossigeno al catodo. L'elettro-Fenton risulta efficace per la degradazione di contaminanti organici persistenti ²².

Fitodepurazione

²³ hanno applicato metodi ecologici per trattare l'acqua da destinare al riutilizzo. In particolare, hanno scoperto che i processi di filtrazione e degradazione che avvengono negli stagni di fitodepurazione possono rimuovere efficacemente i contaminanti emergenti comportando minori impatti ambientali rispetto ad altre tecnologie ¹⁴. La fitodepurazione è una soluzione di trattamento delle acque reflue a basso costo che consiste in stagni poco profondi contenenti macrofite galleggianti o macrofite radicate emergenti. I principali vantaggi della fitodepurazione sono i bassi costi operativi, il fatto che non richiedono una fonte di energia esterna e la loro integrazione con il paesaggio ^{24,15}. Il fabbisogno di ossigeno è soddisfatto dall'attività fotosintetica della vegetazione e dallo scambio per diffusione all'interfaccia aria-acqua. Le macrofite limitano anche la penetrazione della luce nella colonna d'acqua impedendo il fenomeno di eutrofizzazione. I complessi processi chimici, fisici e biologici che si verificano in un sistema di fitodepurazione rendono tale sistema efficace per il trattamento delle acque reflue ^{25,13}. Il principale svantaggio della fitodepurazione, invece, è legato alle grandi superfici richieste ²⁴. Occorre, inoltre, tenere in considerazione che il processo di fitodepurazione richiede tempi maggiori rispetto ad altri processi di trattamento e che la vegetazione impiegata influisce sulla tipologia di inquinanti che possono essere rimossi; la possibile proliferazione di insetti e la necessità di smaltire correttamente le piante contaminate sono

ulteriori problematiche da considerare ²⁶.

Ultrasuoni

I processi a ultrasuoni (US) possono essere impiegati nel trattamento delle acque contaminate. Per azione delle onde ultrasoniche, il processo genera continuamente bolle di cavitazione che crescono e collassano comportando il raggiungimento di valori elevati di temperatura e pressione all'interfaccia acqua-inquinante. Il ciclo di formazione e collasso delle bolle si traduce nella generazione di radicali idrossilici altamente reattivi, per decomposizione termica dell'acqua, che a loro volta ossidano gli inquinanti ^{27,1}. La frequenza è uno dei parametri che maggiormente influenza l'efficienza del processo: onde a bassa frequenza producono una cavitazione violenta, innalzando di conseguenza temperatura e pressione; onde a frequenze molto elevate riducono l'effetto cavitazionale ma garantiscono velocità di reazione più elevate, in virtù del maggior numero di eventi di cavitazione, con conseguente aumento di radicali liberi nel sistema ^{28, 29} affermano che gli ultrasuoni consentono l'abbattimento dei prodotti farmaceutici presenti nelle acque reflue e risultano essere un processo fortemente compatibile con l'ambiente. In particolare, i processi US degradano i contaminanti emergenti ma la mineralizzazione completa non è praticabile ³⁰. Sono studiate diverse tecnologie che integrano gli ultrasuoni ad altri processi; ad esempio, ³¹ e ²⁷ hanno ottenuto un miglioramento nell'efficienza di rimozione del diclofenac (DCF) grazie all'effetto sinergico dei processi US e ozonizzazione applicati simultaneamente. Nello specifico, in entrambi gli studi, confrontando queste due tecniche applicate separatamente, gli autori hanno riscontrato maggiore efficienza nella mineralizzazione del DCF con gli ultrasuoni rispetto all'ozonizzazione.

Processi a membrana

I bioreattori a membrana (MBR) combinano il trattamento biologico con una separazione solido/liquido mediante filtrazione su membrana ³² ottenendo elevate efficienze di rimozione sia dei contaminanti convenzionali che di quelli emergenti ³³. La tecnologia MBR risulta essere un metodo valido per il trattamento delle acque reflue grazie ai numerosi vantaggi rispetto al processo convenzionale a fanghi attivi, tra cui migliore qualità dell'effluente prodotto, minore produzione di fanghi, minori volumi e superfici occupati, nitrificazione dell'azoto migliorata e ridotto fabbisogno di disinfezione delle acque reflue trattate grazie alla significativa rimozione di agenti patogeni e virus ^{34,35}. Il fouling è il principale problema operativo dei bioreattori a membrana; questo fenomeno limita l'applicazione della tecnologia MBR in impianti a scala reale ³⁶. Con il termine "fouling" si fa riferimento alla deposizione di componenti e impurità presenti nell'acqua trattata sulla superficie della membrana presente nel bioreattore. L'accumulo di questi materiali riduce la produttività dell'impianto MBR, aumenta il fabbisogno

energetico e influisce negativamente sulla permeabilità della membrana aumentando la resistenza complessiva al processo di filtrazione e portando a un grave declino del flusso permeato nel tempo ^{32,37,38,39}. La tendenza alla diminuzione della permeabilità della membrana durante il ciclo di filtrazione in un MBR comporta la richiesta di una periodica pulizia fisica e chimica dei moduli filtranti, con conseguente aumento dei costi di esercizio e problemi legati a tempi di inattività dell'impianto ⁴⁰. Sebbene il costo per l'acquisto delle membrane sia diminuito negli anni, gli elevati costi operativi, necessari per mantenere un flusso di permeato adeguato ed evitare il calo delle prestazioni del sistema, rimangono un problema critico ⁴¹.

Per quanto concerne il trattamento dei contaminanti emergenti, a causa della maggiore dimensione dei pori della membrana rispetto al diametro medio delle particelle dei microinquinanti presi a riferimento, sia l'ultrafiltrazione (UF) che la microfiltrazione (MF) hanno fatto registrare efficienze di rimozione non molto elevate; nanofiltrazione (NF) e osmosi inversa (RO), caratterizzate dall'impiego di membrane con dimensioni dei pori minori, garantiscono maggiori efficienze di rimozione dei contaminanti ma rimangono permeabili ad alcuni microinquinanti e presentano lo svantaggio legato all'incremento delle incrostazioni della membrana relativamente rapido ¹⁷. Inoltre, l'efficienza di rimozione dei contaminanti emergenti mediante filtrazione su membrane è dipendente da diversi fattori tra i quali le proprietà della membrana, le condizioni operative, la qualità dell'acqua da trattare e le proprietà dei contaminanti ¹³.

Gli elettro-bioreattori a membrana (e-MBR) combinano processi elettrochimici, quali elettrocoagulazione, elettrosmosi ed elettroforesi, nei sistemi MBR con conseguente riduzione del fouling e incremento dell'efficienza depurativa (particolarmente in termini di rimozione dei nutrienti e dei contaminanti convenzionali ed emergenti) che comporta una maggiore qualità degli effluenti rispetto agli MBR convenzionali ^{42,37,43}. Al fine di ottenere questi vantaggi, ³⁵ hanno dimostrato che è necessario regolare adeguatamente la densità di corrente applicata poiché questo parametro influisce sulle prestazioni del processo oltre che sui costi di esercizio legato al consumo di energia. Un'evoluzione degli impianti MBR è rappresentata dal bioreattore a membrana dinamica autoformante (Self-Forming Dynamic Membrane Bio Reactor, SFDMBR) che risulta essere un sistema con potenziali bassi costi di installazione e di esercizio. La chiave di questa tecnologia è l'autoformazione di uno strato filtrante biologico (che prende nome di membrana dinamica, DM) su un supporto di materiale inerte a pori grossolani e a basso costo che sostituisce i costosi moduli a membrana microfiltranti o ultrafiltranti previsti negli impianti MBR convenzionali. Solitamente vengono utilizzati supporti in acciaio inossidabile, reti in nylon, filtri in tessuto, reti in poliestere, polietilene tereftalato e filtri in tessuto non tessuto con dimensioni dei pori comprese tra meno di 10 µm e 2 mm ^{44,45}. I principali vantaggi dei bioreattori a membrane dinamiche autoformanti sono il migliore controllo del fouling, i bassi costi dei materiali

di supporto utilizzati per la formazione della membrana dinamica, l'alto flusso di permeato, il basso fabbisogno energetico e l'elevata capacità di trattamento ⁴⁶, ⁴⁷ hanno introdotto il concetto innovativo di SFDM incapsulata (ESFDM) tra due materiali di supporto (Fig. 4) tra i quali viene a formarsi un filtro biologico vivo e stabile che contribuisce alla rimozione degli inquinanti mediante biodegradazione e filtrazione e garantisce un maggiore controllo del fouling rispetto ai sistemi convenzionali. ⁴⁸ hanno esaminato la possibilità di combinare processi elettrochimici con SFDMBR per la rimozione dei contaminanti emergenti dalle acque reflue. La combinazione di queste due tecniche di depurazione porta alla realizzazione di un sistema ibrido estremamente innovativo denominato elettro-bioreattore a membrana dinamica auto-formante (e-SFDMBR). Tale configurazione, a fronte di ridotti costi di investimento per l'assenza dei costosi moduli a membrana, ha consentito un'elevata rimozione di composti organici e nutritivi, la riduzione del fouling e una maggiore rimozione dei contaminanti convenzionali ed emergenti rispetto ai sistemi tradizionali ⁴⁹.

UltraSound, Adsorption and Membrane ultrafiltration (USAMe®)

⁴ e ⁵ hanno studiato l'efficienza di rimozione dei contaminanti emergenti dell'innovativo processo ibrido denominato USAMe®. Tale tecnologia combina tre metodi di trattamento: gli ultrasuoni (US), l'adsorbimento (A) e la filtrazione su membrana (Me) (Fig. 5). La combinazione dei singoli processi in un unico processo ibrido funziona meglio perché combina i punti di forza e riduce i difetti delle singole tecniche. ⁴ sostengono che la sola ultrafiltrazione sia inefficace per la rimozione di ECs poiché le membrane UF risultano permeabili alle particelle a basso peso molecolare. In particolare, il solo processo a membrane (Me) ha fatto registrare efficienze di rimozione pari a circa il 10%. L'adsorbimento su carbone attivo, invece, è risultato efficace a tale scopo ma il processo potrebbe essere costoso e la presenza del materiale adsorbente all'interno del reattore richiede una successiva fase di separazione per rimuoverlo dall'effluente. Gli autori hanno riscontrato un considerevole aumento delle rimozioni dei contaminanti emergenti (fino a circa il 99%) combinando l'adsorbimento con l'ultrafiltrazione (processo AMe). Oltre all'elevata qualità del permeato, un ulteriore vantaggio riscontrato è legato al fatto che la membrana stessa è in grado di separare il carbone attivo in polvere (PAC) dall'effluente trattato. Tuttavia, sebbene il PAC introdotto nel sistema ha garantito un incremento dell'efficienza di rimozione di ECs, nel tempo si osserva una riduzione di tale efficienza a causa delle incrostazioni delle membrane. L'integrazione di ultrasuoni in un sistema di ultrafiltrazione (processo USMe) ha garantito un'efficace azione di pulizia dei moduli filtranti ⁴¹. In virtù di tale effetto, gli ultrasuoni sono stati integrati al processo combinato AMe, ottenendo il sistema ibrido USAMe®, per rallentare il fenomeno del fouling e migliorare le efficienze di trattamento. In particolare, nei processi USMe e USAMe®

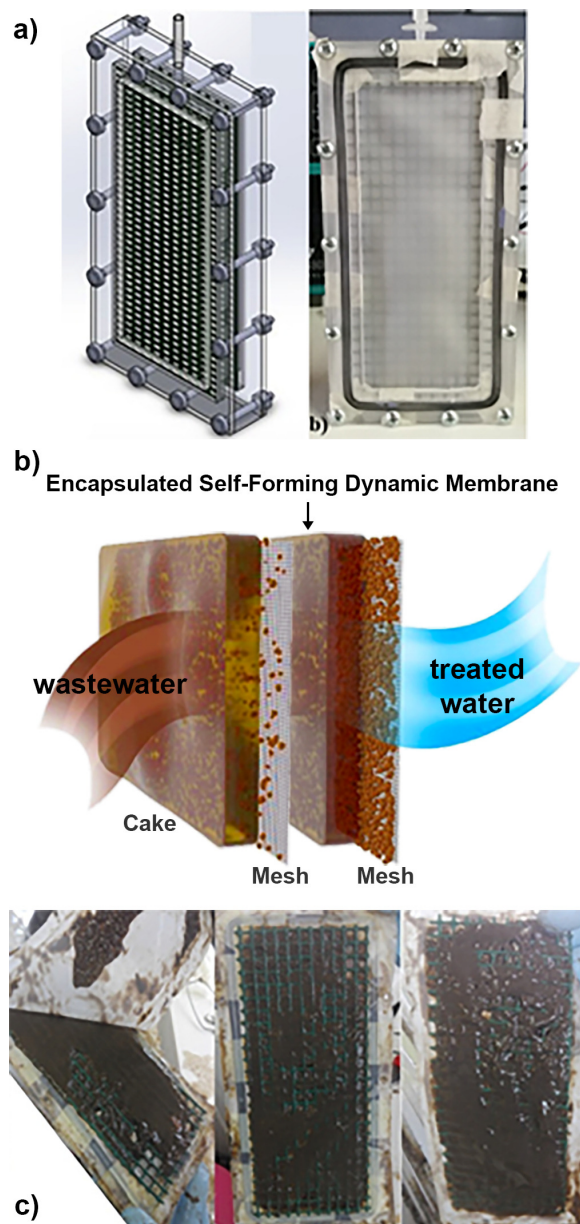


Figure 4: Modello 3D e fotografia del modulo per la formazione di una ESFDM (a); rappresentazione del processo di filtrazione con ESFDM (b); ESFDM reale al termine del trattamento (c) ⁴⁷

sono stati applicati US con frequenze pari a 35 kHz e 130 kHz. La presenza di US produce effetti fisici e meccanici che migliorano l'adsorbimento

dei contaminanti (raggiungendo rimozioni prossime al 100%), favoriscono l'ossidazione della materia organica presente nell'acqua sottoposta al trattamento e la decomposizione di composti chimici e cellule microbiche e riducono le incrostazioni della membrana.

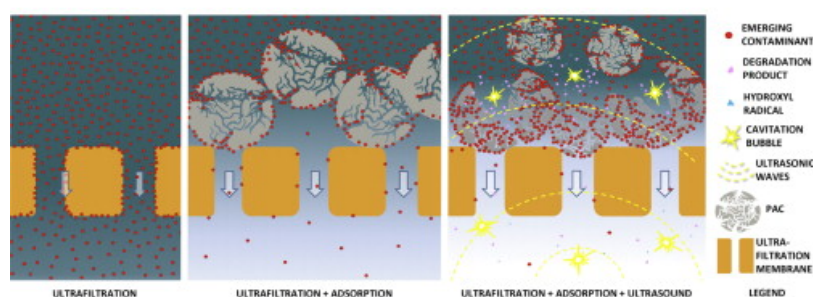


Figure 5: Rappresentazione schematica del processo ibrido USAMe®⁴

I risultati ottenuti da ⁴ e ⁵ (Fig. 6) hanno dimostrato che il processo USAMe® è efficiente per rimuovere i contaminanti emergenti dalle acque reflue, anche se presenti a basse concentrazioni, generando un effluente sicuro e meno tossico rispetto a quello che si sarebbe ottenuto con i trattamenti convenzionali, dimostrando così il suo potenziale come metodo per il trattamento avanzato delle acque reflue. USAMe® non solo ha fatto registrare elevate efficienze di rimozione, ma ha anche garantito un'eccellente stabilità delle prestazioni del sistema per tutta la durata dello studio. I risultati suggeriscono che l'adsorbimento è probabilmente il principale meccanismo di rimozione ed è influenzato dalla natura degli ECs e dalla presenza di altri componenti nella miscela. Si evince che gli ultrasuoni, pur non contribuendo in modo significativo alla rimozione dei contaminanti emergenti, risultano essenziali per mantenere valori della pressione di transmembrana (TMP) relativamente bassi (ossia per ridurre le incrostazioni), richiedendo minori frequenze di pulizia della membrana. Inoltre, i risultati negativi dei test di tossicità effettuati sugli effluenti del processo USAMe® ne dimostrano il potenziale per essere riutilizzati in sicurezza, rendendo possibile l'effettiva applicazione di tale tecnologia.

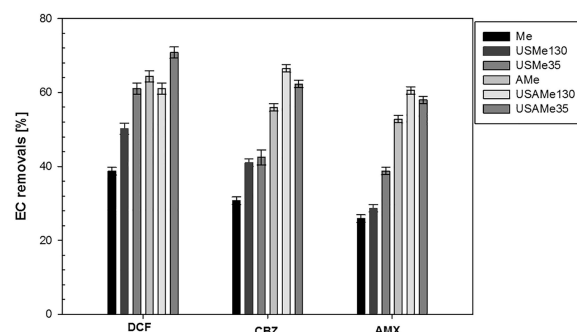


Figure 6: Rimozione di ECs in 240 min di trattamento con i processi Me, USMe, AMe e USAMe ⁵

Conclusioni

I convenzionali impianti di trattamento delle acque reflue non garantiscono la rimozione dei contaminanti emergenti che, dunque, vengono rilasciati nell'ambiente e, in virtù della loro scarsa biodegradabilità, si accumulano in esso con conseguenti rischi significativi sia per l'uomo che per gli ecosistemi. Al fine di ridurre gli impatti negativi dovuti alla presenza di ECs in ambiente è opportuno integrare adeguate tecnologie di trattamento nei WWTP. In alcuni impianti di trattamento in Europa sono stati impiegati i processi di ozonizzazione e adsorbimento su carbone attivo per rimuovere i contaminanti emergenti. Il processo basato sulla reazione di Fenton è adeguato per trattare acque contaminate con ECs ma non è ancora ampiamente utilizzato a causa di una serie di svantaggi (tra cui gli elevati costi operativi e la necessità di acidificare il refluo prima del processo e neutralizzarlo prima dello smaltimento). La fitodepurazione è un metodo ecologico che consente di rimuovere i contaminanti emergenti a fronte di minori impatti ambientali rispetto ad altre tecnologie. Tuttavia, tale processo presenta diversi svantaggi, tra cui la richiesta di superfici elevate per la realizzazione degli stagni. Gli ultrasuoni rappresentano un processo eco-friendly capace di degradare i contaminanti emergenti, tuttavia non ne garantiscono la rimozione completa. I bioreattori a membrana consentono la rimozione di contaminanti convenzionali ed emergenti producendo effluenti di elevata qualità. I principali ostacoli alla diffusione di questa tecnologia sono il fouling e i costi operativi relativamente elevati. Gli elettro-bioreattori a membrana (e-MBR) e gli elettro-bioreattori a membrana dinamica autoformante (e-SFDMBR) sono sistemi ibridi in grado di superare gli ostacoli degli MBR convenzionali, incrementando ulteriormente le efficienze del processo. Il sistema USAMe® è una tecnologia innovativa per la rimozione dei contaminanti emergenti dalle acque reflue basata sugli effetti sinergici di tre processi: ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione su membrana.

La rimozione dei contaminanti emergenti dalle acque reflue è un aspet-

to di fondamentale importanza. A tal scopo è necessario impiegare processi avanzati che consentono di ottenere effluenti di elevata qualità da poter scaricare in ambiente o destinare a riutilizzo, nel rispetto dei principi dell'economia circolare, abbattendo drasticamente i rischi per la salute dell'uomo e la qualità degli ecosistemi.

References

- 1.Scaria, J., Gopinath, A. & Nidheesh, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. *Journal of Cleaner Production* **278**, 124014 (2021).
- 2.Rout, P. R., Zhang, T. C., Bhunia, P. & Surampalli, R. Y. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of The Total Environment* **753**, 141990 (2021).
- 3.Sivaranjane, R. & Kumar, P. S. A review on remedial measures for effective separation of emerging contaminants from wastewater. *Environmental Technology & Innovation* **23**, 101741 (2021).
- 4.Secondes, M. F. N., Naddeo, V., Belgiorno, V. & Ballesteros, F. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *Journal of Hazardous Materials* **264**, 342–349 (2014).
- 5.Naddeo, V. *et al.*. Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process – UltraSound, Adsorption, and Membrane ultrafiltration (USAMe®). *Ultrasonics Sonochemistry* **68**, 105237 (2020).
- 6.Gogoi, A. *et al.*. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development* **6**, 169–180 (2018).
- 7.Krzeminski, P. *et al.*. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of The Total Environment* **648**, 1052–1081 (2019).
- 8.Rizzo, L. *et al.*. Best available technologies and treatment trains to address current challenges in urban wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries. *Science of The Total Environment* **710**, 136312 (2020).
- 9.Naidoo, V., Wolter, K., Cuthbert, R. & Duncan, N. Veterinary diclofenac threatens Africa's endangered vulture species. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **53**, 205–208 (2009).
- 10.Merlin, C., Bonot, S., Courtois, S. & Block, J. C. Persistence and dissemination of the multiple-antibiotic-resistance plasmid pB10 in the mi-

- crobial communities of wastewater sludge microcosms. *Water Research* **45**, 2897–2905 (2011).
11. Benedetti, B. *et al.*. Determination of multi-class emerging contaminants in sludge and recovery materials from waste water treatment plants: Development of a modified QuEChERS method coupled to LC–MS/MS. *Microchemical Journal* **155**, 104732 (2020).
12. Parida, V. K. *et al.*. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**, 105966 (2021).
13. Shah, A. I. *et al.*. Prospectives and challenges of wastewater treatment technologies to combat contaminants of emerging concerns. *Ecological Engineering* **152**, 105882 (2020).
14. Chen, C. Y. *et al.*. Non-conventional water reuse in agriculture: A circular water economy. *Water Research* **199**, 117193 (2021).
15. Rathi, B. S., Kumar, P. S. & Show, P. L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of Hazardous Materials* **409**, 124413 (2021).
16. Maniakova, G. *et al.*. Solar photo-Fenton at circumneutral pH using Fe(III)-EDDS compared to ozonation for tertiary treatment of urban wastewater: Contaminants of emerging concern removal and toxicity assessment. *Chemical Engineering Journal* **431**, 133474 (2022).
17. Luo, Y. *et al.*. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* **473–474**, 619–641 (2014).
18. Farinelli, G. *et al.*. Natural iron ligands promote a metal-based oxidation mechanism for the Fenton reaction in water environments. *Journal of Hazardous Materials* **393**, 122413 (2020).
19. Rizzo, L. *et al.*. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of The Total Environment* **655**, 986–1008 (2019).
20. Gamarra-Güere, C. D., Dionisio, D., Santos, G. O. S., Vasconcelos Lanza, M. R. & de Jesus Motheo, A. Application of Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes for the methylparaben degradation: A comparative study. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **10**, 106992 (2022).
21. Brillas, E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review. *Separation and Purification Technology* **284**, 120290 (2022).

22. Ismail, S. A., Ang, W. L. & Mohammad, A. W. Electro-Fenton technology for wastewater treatment: A bibliometric analysis of current research trends, future perspectives and energy consumption analysis. *Journal of Water Process Engineering* **40**, 101952 (2021).
23. García, J. *et al.*. A review of emerging organic contaminants (EOCs), antibiotic resistant bacteria (ARB), and antibiotic resistance genes (ARGs) in the environment: Increasing removal with wetlands and reducing environmental impacts. *Bioresource Technology* **307**, 123228 (2020).
24. Matamoros, V. & Salvadó, V. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. *Chemosphere* **86**, 111–117 (2012).
25. Vymazal, J. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. *Ecological Engineering* **73**, 724–751 (2014).
26. Parde, D. *et al.*. A review of constructed wetland on type, treatment and technology of wastewater. *Environmental Technology & Innovation* **21**, 101261 (2021).
27. 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**, (2012).
28. Park, J. S., Her, N., Oh, J. & Yoon, Y. Sonocatalytic degradation of bisphenol A and 17-ethinyl estradiol in the presence of stainless steel wire mesh catalyst in aqueous solution. *Separation and Purification Technology* **78**, 228–236 (2011).
29. Xu, L. *et al.*. Degradation of emerging contaminants by sono-Fenton process with in situ generated H₂O₂ and the improvement by P25-mediated visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials* **391**, 122229 (2020).
30. Naddeo, V., Landi, M., Scannapieco, D. & Belgiorno, V. Sonochemical degradation of twenty-three emerging contaminants in urban wastewater. *Desalination and Water Treatment* **51**, 1–8 (2013).
31. Naddeo, V., Belgiorno, V., Ricco, D. & Kassinos, D. Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application. *Ultrasonics Sonochemistry* **16**, 790–794 (2009).
32. Hasan, S. W., Elektorowicz, M. & Oleszkiewicz, J. A. Correlations between trans-membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR). *Bioresource Technology* **120**, 199–205 (2012).
33. Riccardi, L. V. Biotecnologie innovative per il trattamento avanzato delle acque reflue: i bioreattori anaerobici a membrane. *Authorea* (2021)

doi:10.22541/au.161429236.63687970/v1.

34. Banti, D. C., Karayannakidis, P. D., Samaras, P. & Mitrakas, M. G. An innovative bioreactor set-up that reduces membrane fouling by adjusting the filamentous bacterial population. *Journal of Membrane Science* **542**, 430–438 (2017).
35. Borea, L. *et al.*. Are pharmaceuticals removal and membrane fouling in electromembrane bioreactor affected by current density?. *Science of The Total Environment* **692**, 732–740 (2019).
36. Corpuz, M. V. A. *et al.*. Wastewater treatment and fouling control in an electro algae-activated sludge membrane bioreactor. *Science of The Total Environment* **786**, 147475 (2021).
37. Ensano, B. M. B. *et al.*. Combination of Electrochemical Processes with Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Fouling Control: A Review. *Front. Environ. Sci.* (2016) doi:10.3389/fenvs.2016.00057.
38. Krzeminski, P., Leverette, L., Malamis, S. & Katsou, E. Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. *Journal of Membrane Science* **527**, 207–227 (2017).
39. Erkan, H. S., Turan, N. B. & Engin, G. O. 2 - Fouling control in MBR in a sustainable perspective. in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (eds. Mannina, G., Pandey, A., Larroche, C., Ng, H. Y. & Ngo, H. H.) 21–57 (Elsevier, 2020). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819854-4.00002-2>.
40. Buzatu, P. *et al.*. Clogging vs. fouling in immersed membrane bioreactors. *Water Research* **144**, 46–54 (2018).
41. Naddeo, V., Borea, L. & Belgiorno, V. Sonochemical control of fouling formation in membrane ultrafiltration of wastewater: Effect of ultrasonic frequency. *Journal of Water Process Engineering* **8**, e92–e97 (2015).
42. Hasan, S. W., Elektorowicz, M. & Oleszkiewicz, J. A. Start-up period investigation of pilot-scale submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) treating raw municipal wastewater. *Chemosphere* **97**, 71–77 (2014).
43. Borea, L., Naddeo, V. & Belgiorno, V. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. *Environmental Science and Pollution Research* **24**, (2017).
44. Salerno, C., Vergine, P., Berardi, G. & Pollice, A. Influence of air scouring on the performance of a Self Forming Dynamic Membrane BioReactor (SFD MBR) for municipal wastewater treatment. *Bioresource Technology* **223**, 301–306 (2017).

45. Mohan, S. M. & Nagalakshmi, S. A review on aerobic self-forming dynamic membrane bioreactor: Formation, performance, fouling and cleaning. *Journal of Water Process Engineering* **37**, 101541 (2020).
46. Xiong, J., Fu, D. & Singh, R. P. Self-adaptive dynamic membrane module with a high flux and stable operation for the municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* **471**, 308–318 (2014).
47. Castrogiovanni, F. *et al.*. Innovative encapsulated self-forming dynamic bio-membrane bioreactor (ESFDMBR) for efficient wastewater treatment and fouling control. *Science of The Total Environment* **805**, 150296 (2022).
48. Castrogiovanni, F. *et al.*. Wastewater treatment and emerging contaminants removal in electro membrane bioreactor using self-forming dynamic membranes. in (2019).
49. Cairone, S. Nuovi processi biologici a membrane per la depurazione sostenibile delle acque reflue. *Authorea* (2021) doi:10.22541/au.161185838.80607936/v1.