

Trattamenti avanzati per la rimozione dei metalli pesanti dalle acque reflue

Stefano Cairone¹

¹Affiliation not available

Abstract

Il riutilizzo delle acque reflue opportunamente trattate è stato identificato come una delle soluzioni per sopperire alla carenza di risorse idriche. Al riutilizzo sono associati anche ulteriori vantaggi, tra i quali la riduzione dello scarico delle acque reflue depurate nell'ambiente con conseguente riduzione della contaminazione dell'ambiente stesso. Tuttavia, le acque destinate al riutilizzo devono presentare elevata qualità in termini di concentrazioni di contaminanti al di sotto di valori limite. Crescente preoccupazione si ha nei confronti della presenza di metalli pesanti a causa della loro potenziale capacità di causare effetti tossici già a basse concentrazioni, rappresentando una minaccia sia alla salute dell'uomo sia alla qualità degli ecosistemi. Tra le tecnologie applicabili per la rimozione dei metalli pesanti, la combinazione di processi elettrochimici e adsorbimento (sistema ibrido EC-AD) e diversi processi a membrana, tra cui le tecniche MEUF e PEUF e l'impiego di membrane nanocomposite adsorbenti, hanno fornito risultati interessanti.

Riutilizzo delle acque: una soluzione alla carenza di risorse idriche

Con i suoi cicli naturali e antropici, l'acqua è un elemento essenziale nel nostro pianeta e qualsiasi alterazione in termini di quantità e/o qualità può influire sulla salute delle persone, degli animali e degli ecosistemi naturali ¹. La carenza di risorse idriche è un problema di elevata importanza che si è accentuato nel corso degli anni anche come conseguenza dei cambiamenti climatici, dell'aumento della domanda per usi domestici, agricoli e industriali e della cattiva gestione della risorsa idrica, che hanno determinato una crescente siccità in molte parti del mondo ^{2,3,4}. In particolare, negli ultimi decenni si sono riscontrati problemi di carenza idrica anche in aree precedentemente dotate di buona disponibilità d'acqua. Ad esempio, studi recenti sostengono che l'Europa, considerata fino a qualche decennio fa un'area geografica con adeguate risorse idriche, è interessata dai peggiori fenomeni siccitosi degli ultimi due millenni con conseguente crescita

di preoccupazione per diverse aree del continente ⁵. La carenza d'acqua comporta conseguenze devastanti sia sugli ecosistemi sia sul comparto socioeconomico ⁶. Oltre ad essere essenziale per la sopravvivenza degli esseri umani e per garantire un adeguato funzionamento degli ecosistemi, l'acqua è anche una risorsa importante per le attività umane, come l'agricoltura, il commercio, l'industria e l'uso domestico ⁷. Al fine di contrastare gli effetti negativi dovuti alla carenza d'acqua risulta necessario ricorrere all'ausilio di fonti d'acqua alternative per incrementare la quantità di risorsa idrica disponibile, facendo attenzione a garantirne adeguata qualità ³.

Il riutilizzo delle acque reflue è stato identificato come una delle soluzioni per sopperire alla carente disponibilità di risorse idriche ⁸. Tale pratica abbraccia il concetto di economia circolare dell'acqua (Fig. 2), intesa come il modello che mira a utilizzare per vari scopi fonti d'acqua non convenzionali (ad esempio acqua di mare, acqua piovana, acque reflue, acque di raffreddamento impiegate in centrali termoelettriche), recuperando risorse preziose al fine di garantire una produzione e un consumo sostenibili ⁷. Poiché le acque reflue depurate rappresentano una risorsa disponibile con continuità, se opportunamente trattate possono essere riutilizzate comportando l'incremento della risorsa idrica disponibile ⁹. Il riutilizzo comporta anche ulteriori vantaggi, tra cui la riduzione dello scarico delle acque reflue depurate nell'ambiente con conseguente riduzione della contaminazione dell'ambiente stesso ¹⁰. Un ulteriore aspetto positivo in termini di protezione ambientale associato al riutilizzo riguarda la riduzione dei consumi energetici relativi alle fasi di produzione, trattamento e distribuzione dell'acqua ^{11,12}.

Nonostante gli importanti vantaggi associati al riutilizzo dell'acqua reflua, è opportuno tenere in considerazione anche i possibili rischi che tale pratica potrebbe comportare ¹¹. Ad esempio, nel caso di riutilizzo in agricoltura bisogna tener conto di possibili problemi legati alle concentrazioni di nutrienti, sodio, metalli pesanti e alla presenza di microrganismi patogeni e contaminanti di varia natura ¹³. Nel caso di riutilizzo di acque reflue grezze o trattate in modo inadeguato i rischi percorribili vanno dalle alterazioni delle proprietà fisico-chimiche e microbiologiche dei suoli (con conseguente variazione della fertilità) agli impatti sulla salute umana ². Inoltre, bisogna tenere in considerazione il fatto che la qualità delle acque reflue trattate non è identica ma dipende fortemente dalla qualità dell'acqua prelevata, dalla natura dei contaminanti immessi in essa durante l'uso e dal tipo di trattamenti a cui le acque reflue sono state sottoposte ¹⁴.

Alla luce della diffusione dell'utilizzo delle acque reflue trattate, crescente preoccupazione si ha nei confronti dei metalli pesanti, in virtù dei potenziali effetti negativi che possono esercitare sugli ecosistemi e sulla salute umana ^{15,16}. Il crescente uso di metalli pesanti negli ultimi decenni ha inevitabilmente portato ad un aumento del flusso di sostanze metalliche nelle acque sotterranee e superficiali, nonché nell'acqua potabile, e ha posto



Figure 1: Air, water and soil pollution by industrial plant (Image by [Vectorpocket](#) on [Shutterstock](#))

gravi rischi ecologici e sanitari ¹⁷.

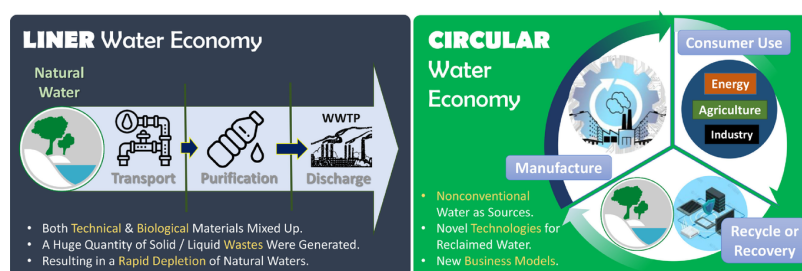


Figure 2: Dal modello di economia lineare al modello di economia circolare dell'acqua ⁷

Metalli pesanti

I metalli pesanti sono elementi chimici metallici ad alta densità e caratterizzati da potenziale capacità tossica e cancerogena già a basse concentrazioni, con conseguenti problemi alla salute dell'uomo e alla qualità degli ecosistemi. Sono descritti come elementi che hanno pesi atomici compresi tra 63,5 e 200,6 e una densità superiore a 5 g/m^3 ¹⁸. Sebbene alcuni metalli pesanti, come rame (Cu), zinco (Zn), manganese (Mn), ferro (Fe) e cobalto (Co), svolgono ruoli importanti nei processi biochimici all'interno del corpo umano, un'eccessiva esposizione ad essi può risultare pericolosa. Altri metalli pesanti come l'arsenico (As), il cadmio (Cd), il piombo (Pb), il mercurio (Hg) e il cromo (Cr) sono tossici anche a basse concentrazioni (parti per miliardo, ppb) perché non sono biodegradabili e possono

accumularsi negli esseri viventi. In condizioni normali il corpo umano può tollerare tracce di metalli senza sviluppare gravi problemi di salute; tuttavia, l'esposizione a lungo termine ad essi può causare alti livelli di accumulo di tossine nel corpo che porta al danneggiamento dei sistemi corporei e alla morte ^{19,20}.

Elevate concentrazioni di metalli pesanti sono registrate negli effluenti industriali. In particolare, le acque reflue generate dall'estrazione mineraria, dalla produzione di batterie e dalle attività metallurgiche sono una delle principali fonti di metalli pesanti nelle acque superficiali e sotterranee ²¹. I metalli pesanti possono essere facilmente assorbiti da pesci e verdure a causa della loro elevata solubilità negli ambienti acquatici e possono accumularsi nel corpo umano per mezzo della catena alimentare ²².

Il nostro corpo ha bisogno di alcuni metalli pesanti (come manganese, ferro, cromo, rame e zinco), ma quantità eccessive di questi metalli possono risultare estremamente pericolose e dannose. I metalli possono danneggiare direttamente o indirettamente il DNA aumentando il rischio di genotossicità. Inoltre, possono causare diversi problemi di salute come anemia, disturbi renali, insufficienza del sistema nervoso, pressione sanguigna elevata, ipertensione, disturbi del linguaggio, affaticamento, disturbo del sonno, comportamento aggressivo, scarsa concentrazione, irritabilità, sbalzi d'umore, depressione, aumento delle reazioni allergiche, malattie autoimmuni, occlusione vascolare e perdita di memoria ^{23,24}. Pertanto, al fine di proteggere l'uomo e gli ecosistemi, la rimozione dei metalli pesanti dalle acque reflue è fondamentale prima dello scarico nell'ambiente ^{25,15}.

Trattamento delle acque contaminate da metalli pesanti

I metodi di trattamento fisico, chimico e biologico possono essere utilizzati per la rimozione dei metalli pesanti dalle acque reflue. Tra le tecniche di trattamento implementate rientrano la precipitazione chimica, lo scambio ionico, la flocculazione, la coagulazione, l'adsorbimento, la filtrazione su membrane e l'impiego di metodi elettrochimici ²².

La precipitazione chimica è un processo efficace per la rimozione dei metalli pesanti ed è relativamente semplice ed economico. In questo processo sostanze chimiche (ad esempio, calce, idrossidi e solfuri) reagiscono con gli ioni dei metalli pesanti per formare precipitati insolubili che possono essere separati dall'acqua mediante sedimentazione o filtrazione. Sebbene ampiamente utilizzata, la precipitazione chimica ha anche alcune limitazioni: genera grandi volumi di fanghi che possono presentare problemi di disidratazione e smaltimento; può essere insufficiente per raggiungere livelli di concentrazione accettabili per lo scarico, richiedendo ulteriori post-trattamenti;

può essere ostacolata dalla presenza di altre sostanze (ad esempio, cianuro e ammoniaca) che formano complessi con i metalli interferendo nella loro precipitazione. L'aggiunta di coagulanti come sali di ferro, allume e polimeri organici può migliorare la precipitazione dei metalli pesanti dalle acque reflue ^{26,27,28}.

Lo scambio ionico è un metodo ampiamente utilizzato per rimuovere i metalli pesanti dalle acque reflue. Le reazioni di scambio ionico possono essere definite come l'interscambio reversibile tra ioni presenti in resine di scambio (naturali o sintetiche) e ioni in soluzione. Le resine sintetiche sono comunemente preferite in quanto rimuovono efficacemente i metalli pesanti dalla soluzione trattata. Oltre alle resine sintetiche, le zeoliti naturali (ossia minerali alluminosilicati idrati cristallizzati presenti in natura) sono state ampiamente utilizzate in virtù delle loro proprietà di adsorbimento, catalisi e scambio ionico, del loro basso costo e dell'elevata abbondanza. In particolare, la clinoptilolite è una delle zeoliti naturali più frequentemente impiegate. Lo scambio ionico presenta numerosi vantaggi come l'elevata capacità di trattamento, l'elevata efficienza di rimozione e la cinetica veloce. Tra gli svantaggi è opportuno tenere in considerazione che il processo è influenzato da pH, temperatura, concentrazione iniziale di metallo, tempo di contatto, carica ionica, presenza di altre specie ioniche, di ossidanti, di particelle, di solventi e di polimeri ^{29,27,28,30}.

L'adsorbimento è un metodo fisico-chimico comunemente implementato per la rimozione di metalli pesanti dalle acque reflue. Si basa principalmente sul trasferimento di massa tra la fase liquida e la fase solida "adsorbente" ³¹. L'adsorbimento è un metodo impiegato per rimuovere i metalli pesanti in virtù dell'elevata efficienza di rimozione, della possibilità di rigenerazione dei materiali adsorbenti e della flessibilità nella progettazione e nel funzionamento ²⁸. Tuttavia, il suo costo e la sua efficienza di rimozione possono essere limitati dalla scelta dell'adsorbente ¹⁵. Il carbone attivo, 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 ³². Diversi studi si sono focalizzati sull'impiego di adsorbenti a basso costo come sottoprodotti agricoli e rifiuti solidi industriali, in conformità con i principi dell'economia circolare e dello sviluppo sostenibile ^{33,34}.

Il trattamento elettrochimico (EC) è un metodo flessibile e potente per il trattamento delle acque reflue ³⁵; questo processo utilizza l'elettricità per far passare una corrente elettrica attraverso una soluzione metallica contenente una piastra catodica e un anodo. Esempi di EC sono elettrodeposizione, elettrocoagulazione, elettro-flottazione ed elettro-ossidazione ³⁶. Tra i principali vantaggi dei processi elettrochimici rientrano la richiesta di attrezzature semplici, la relativa facilità di applicazione e il breve tempo di ritenzione necessario (variabile nel range 5-120 minuti) ¹⁵. Tuttavia, l'utilizzo di tali processi per il trattamento delle acque reflue è limitato in

quanto comporta costi di investimento e di esercizio relativamente elevati ²⁷. L'elettrocoagulazione è un processo elettrochimico che utilizza corrente elettrica ed elettrodi metallici sacrificali al posto di costosi reagenti chimici per rimuovere efficacemente da una soluzione diversi contaminanti, come solidi sospesi, metalli pesanti e sostanze organiche ³⁷. I contaminanti presenti nelle acque reflue sono mantenuti in soluzione da cariche elettriche. Nel processo di elettrocoagulazione queste particelle vengono neutralizzate da ioni aventi carica elettrica opposta, si destabilizzano e precipitano in una forma stabile ²². L'elettrocoagulazione non solo si traduce in una maggiore efficienza di rimozione, ma può anche essere più economica rispetto alla convenzionale coagulazione chimica. Ad esempio, il consumo di energia dovuto all'aggiunta di un campo elettrico nello studio condotto da ¹⁵ è risultato essere di 0,89 kWh/m³ e, sulla base di quanto riportato nello studio condotto da ³⁸, ciò comporterebbe un costo operativo 3,2 volte inferiore rispetto alla coagulazione chimica.

La scelta della tecnica più adatta per il trattamento delle acque reflue contaminate da metalli pesanti dipende dalla concentrazione iniziale di metallo, dalle prestazioni complessive rispetto ad altre tecnologie, dalla flessibilità e affidabilità dell'impianto, dall'impatto ambientale e dai fattori economici, come l'investimento di capitale e i costi operativi ³⁹. ²⁸ sostengono che attualmente non esiste una singola tecnologia che possa rappresentare una soluzione universale alla rimozione dei metalli dalle acque a causa delle differenti condizioni riscontrabili. Infatti, gli autori sostengono che gli ottimi risultati ottenuti in diversi studi sono validi solo in condizioni ideali (in termini di pH, concentrazioni di contaminanti e altri parametri operativi). Dunque, tali sistemi potrebbero essere suscettibili di sostanziali riduzioni delle efficienze di rimozione se applicati in contesti differenti. Tuttavia, affermano che la combinazione di più tecnologie può risultare un'ottima strategia per garantire un buon trattamento in condizioni che si discostano da quelle ideali.

La combinazione di adsorbimento e processi elettrochimici ha fornito risultati interessanti in termini di rimozione dei metalli pesanti ¹⁵.

Sistema ibrido integrato EC-AD

La combinazione di processi elettrochimici e adsorbimento costituisce un sistema elettrochimico modificato, detto sistema ibrido integrato EC-AD, introdotto da ³⁸ con l'obiettivo di incrementare la rimozione degli inquinanti. In particolare, gli autori registrarono una significativa rimozione del COD, del colore e della torbidità. Successivamente altri studi si sono concentrati sulla rimozione del cromo (Cr), dei coloranti e del manganese (Mn) utilizzando principalmente carbone attivo (AC) come adsorbente.

Nell'ottica di un approccio di economia circolare, ¹⁵ hanno impiegato la scoria (un sottoprodotto dell'industria siderurgica) come materiale adsor-

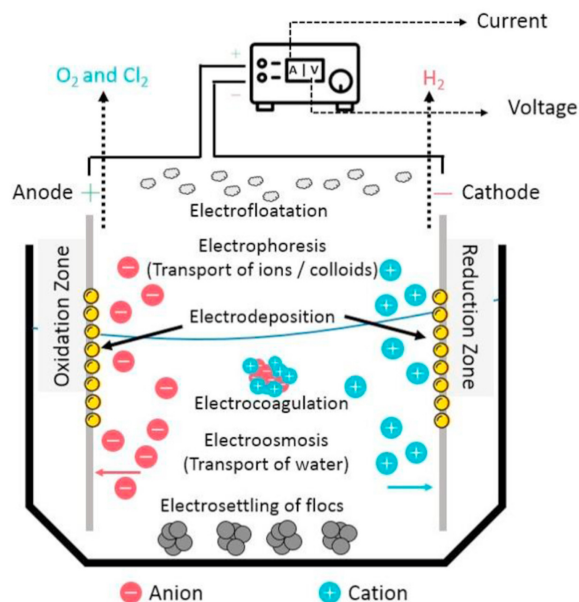


Figure 3: Schema dei fenomeni elettrocinetici che si verificano nel sistema EC-AD ¹⁵

bente in un processo di adsorbimento e in un sistema ibrido EC-AD per la rimozione dei metalli pesanti da acque reflue sintetiche. In particolare, l'impiego del solo processo di adsorbimento ha fatto registrare efficienze di rimozione del 78%, 72% e 75% rispettivamente per zinco (Zn), ferro (Fe) e rame (Cu). A tal proposito, è opportuno ricordare che l'efficienza di rimozione è dipendente dalla dose di adsorbente. In particolare, una dose elevata di adsorbente si traduce in una maggiore efficienza di rimozione ¹⁷. Il sistema EC-AD prevede l'integrazione di processi elettrochimici (Fig. 3) che si instaurano a seguito dell'applicazione di un campo elettrico tramite elettrodi posti nel reattore e collegati ad un alimentatore. Gli autori hanno studiato l'effetto del tempo di trattamento e della densità di corrente (CD) sull'efficienza di rimozione. In particolare, Il sistema EC-AD è stato applicato per la rimozione di Zn, Fe e Cu dalle acque reflue impiegando diversi tempi di trattamento (60, 90 e 120 minuti) e diverse CD (5, 10 e 15 A/m²). Dai risultati si evince che, mantenendo la CD costante (5 A/m²), l'efficienza di rimozione di Fe non è cambiata significativamente tra i diversi tempi di trattamento. Nel caso di Zn e Cu l'aumento del tempo di trattamento ha comportato un incremento dell'efficienza di rimozione circa del 35% per Zn e del 10% per Cu. L'incremento del tempo di trattamento ha comportato l'aumento della formazione di idrossido metallico con conseguente maggiore efficienza di rimozione a CD costante nel processo di elettrocoagulazione ²². Per studiare l'effetto della densità di corrente sulla rimozione di Fe, Zn e Cu sono stati applicate CD pari a 5, 10 e 15 A/m² con

una distanza di 5 cm tra gli elettrodi in 90 minuti di tempo di trattamento. L'applicazione del campo elettrico nel trattamento non ha fatto registrare incrementi dell'efficienza di rimozione del Fe, mentre ha migliorato la rimozione di Zn e Cu rispetto al solo adsorbimento. Ciò potrebbe essere attribuito alla promozione di condizioni che favoriscono il processo di coagulazione. Tuttavia, i risultati mostrano che l'aumento della DC oltre i 10 A/m² ha comportato un leggero calo dell'efficienza di rimozione.

Nello studio condotto da ¹⁵ il sistema ibrido EC-AD ha consentito il raggiungimento di elevate efficienze di rimozione registrando come valori massimi il 91% per Zn e il 99% per Fe e Cu, dimostrando che l'utilizzo di scorie come adsorbente potrebbe avere un grande potenziale come sistema di trattamento alternativo, one-step e a basso costo per la rimozione di tracce di metalli pesanti dalle acque reflue.

In figura 4 sono riportati i risultati relativi alla rimozione dei metalli pesanti ottenuti in diversi studi che hanno previsto l'applicazione di sistemi EC-AD.

Adsorbente	Inquinante/parametro target	Efficienza di rimozione (%)
Ectodermis of Opuntia	Coliformi fecali	99
Filtro in fibra di alluminio	TOC	65
GAC	Marine Blue Eryonile MR	100
GAC	Cr (VI)	99
GAC	Reactive Black 5	100
GAC	Indaco carminio	99
AC	Cr (VI)	75
GAC	Colore	99
Buccia di cipolla rossa	Cr (VI)	97
GAC	Colore	100
	Manganese	97,2
Buccia di banana	Methylene Blue	97
AC	Colorante	98
GAC	COD	98
GAC	Pb (II)	99,8
Scorie di scarto	Fe	99
Scorie di scarto	Zn	91
Scorie di scarto	Cu	99

Figure 4: Sintesi di studi condotti sul trattamento delle acque reflue utilizzando sistemi EC-AD ¹⁵

Processi a membrana per la rimozione dei metalli pesanti

I trattamenti avanzati, come i processi a membrana (Fig. 5), consentono di produrre acqua di elevata qualità da poter destinare a riutilizzo. Con tali processi è possibile rimuovere contaminanti convenzionali ed emergenti,

carica microbica e metalli pesanti riducendo gli impatti ambientali e le preoccupazioni per la salute pubblica. Queste tecnologie sono già sul mercato: Spagna e Italia sono esempi di paesi che hanno iniziato ad implementare la microfiltrazione e l'ultrafiltrazione nei loro schemi di irrigazione delle acque reflue ^{40,4}.

La filtrazione su membrana è una tecnologia promettente per la rimozione dei metalli pesanti, caratterizzata da alta efficienza, facilità d'uso e risparmio di spazio. I principali problemi che ne limitano l'utilizzo sono i costi elevati, la complessità dei processi e il fouling delle membrane.

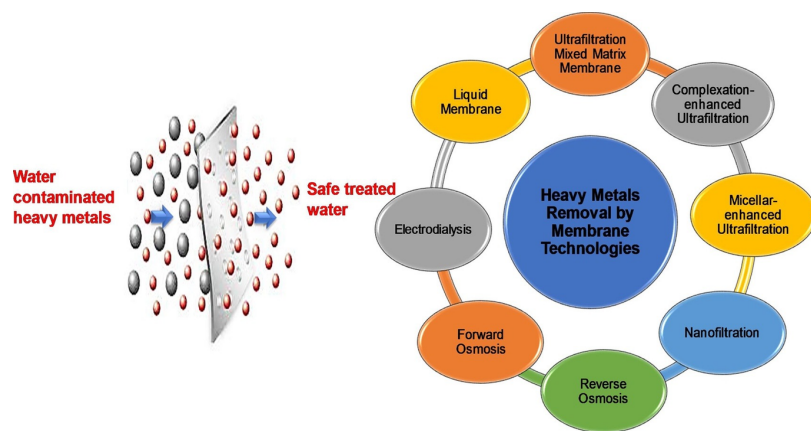


Figure 5: Processi a membrana impiegati nella rimozione dei metalli pesanti ¹⁹

L'ultrafiltrazione (UF) è una tecnica a membrana che lavora a basse pressioni di transmembrana per la rimozione di materiale disciolto e colloidale con dimensioni dell'ordine di 100 nm. Sebbene sia stata utilizzata per rimuovere metalli pesanti, tale sistema non è considerato efficace a tale scopo: le dimensioni dei pori delle membrane UF sono più grandi degli ioni metallici disciolti, dunque questi ultimi passerebbero facilmente attraverso le membrane UF. Per ottenere un'elevata efficienza di rimozione degli ioni metallici è stata proposta l'ultrafiltrazione potenziata micellare (MEUF) e l'ultrafiltrazione potenziata dai polimeri (PEUF) ^{27,41,42}.

MEUF ha dimostrato di essere una tecnica di separazione efficace per rimuovere gli ioni metallici dalle acque reflue. Questa tecnica di separazione si basa sull'aggiunta di tensioattivi alle acque reflue. Quando la concentrazione di tensioattivi in soluzioni acquose è superiore alla concentrazione critica di micelle (CMC), le molecole di tensioattivo si aggregano e possono legare ioni metallici per formare grandi strutture metalliche-tensioattive che possono essere trattenute da una membrana UF. In particolare, devono essere utilizzati tensioattivi di carica elettrica opposta a quella degli ioni da rimuovere. L'efficienza di rimozione del metallo da parte di MEUF dipende

dalle caratteristiche e dalle concentrazioni dei metalli e dei tensioattivi, dal pH della soluzione, dalla resistenza ionica e dai parametri di funzionamento della membrana. Un problema importante che influenza l'applicazione di tale tecnologia è il passaggio attraverso la membrana di molecole di tensioattivo non aggregate aggiunte alla soluzione da trattare, con conseguente inquinamento secondario ²⁷.

PEUF è una tecnica di separazione a membrana che, a differenza dell'ultrafiltrazione convenzionale, ha la capacità di separare le specie a basso peso molecolare (ad esempio, metalli pesanti, composti organici disciolti) da soluzioni acquose grazie all'azione di polielettroliti ad alto peso molecolare. Tale processo differisce dalla UF convenzionale per l'aggiunta di un polimero solubile nella soluzione da trattare in grado di "legare" le molecole di soluto di piccole dimensioni. PEUF garantisce buone efficienze di rimozione lavorando a pressioni di transmembrana relativamente basse, risultando positivo in termini di risparmio energetico ⁴². Tuttavia, tale processo è costoso, complicato e presenta limitazioni per quanto riguarda la concentrazione di metalli pesanti che possono essere efficacemente rimossi ²⁸. Oltre alle condizioni operative rilevanti per l'UF convenzionale (ad esempio, temperatura e pressione di transmembrana), altri parametri specifici (ad esempio, tipo e dosaggio del polimero, pH e concentrazione metallica della soluzione da trattare) influenzeranno l'efficienza del processo ⁴².

In figura 6 sono sintetizzati i risultati relativi alla rimozione dei metalli pesanti ottenuti in diversi studi che hanno previsto l'applicazione delle tecniche MEUF/PEUF.

Tecnica UF impiegata	Tipologia di membrana	Tensioattivo/agente complessante	Metallo pesante	Concentrazione iniziale	pH ottimale	Efficienza di rimozione (%)
MEUF	Ceramica	Acido dodecilbenzensolfonico; dodecilammina	Pb ²⁺ ; AsO ₄ ³⁻	4,4-7,6 mg/L	7,47	Pb: > 99 %; As: 19%
MEUF	Polisolfone	Sodio dodecilsolfato	Cd ²⁺ ; Zn ²⁺	50 mg/L	-	92-98
MEUF	Amicon cellulosa rigenerata	Sodio dodecilsolfato	Cd ²⁺ ; Zn ²⁺	0,5 mM	-	99
MEUF	Polycarbonato	Sodio lauril etero solfato	Ni ²⁺	0,2 mM	7	98,6
PEUF	Polieterosolfone	Polietilenimina (PEI)	Cu ²⁺ ; Ni ²⁺	50 mg/L	pH > 6; pH > 8	94; 100
PEUF	Polieterosolfone	Carbossimetilcellulosa	Cu ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Cr ³⁺	10 mg/L	7	97,6; 99,5; 99,1
PEUF	Amicon 8400	Poliacrilato di sodio; PEI	Cr(III); Cr(VI)	5,5 mg/L	6-7; 5-6	82-100
PEUF	Ceramica	Poli(acido acrilico) di sodio	Cu ²⁺	160 mg/L	5,5	99,5
PEUF	Polisolfone	Poli(acrilato di ammonio)	Cd (II)	112,4 mg/L	6,32	99

Figure 6: Sintesi di studi sulla rimozione di metalli pesanti con le tecniche MEUF e PEUF ²⁷

Le membrane nanocomposite adsorbenti rappresentano una tecnologia avanzata per il trattamento delle acque reflue contaminate da metalli pesanti che prevede la combinazione delle tecniche di adsorbimento e filtrazione su membrana. Tale sistema garantisce prestazioni significativamente migliorate grazie agli effetti sinergici dei due processi. La membrana nanocomposita adsorbente è ottenuta dalla dispersione di adsorbenti di dimensioni nanometriche come ossidi metallici, materiali a base di carbonio,

zeoliti e strutture organiche metalliche (MOF) in membrane polimeriche ⁴³. Lo scopo principale dell'utilizzo dei nanocompositi è quello di migliorare le prestazioni della membrana polimerica in termini di permeabilità e selettività ⁴⁴. In particolare, le membrane a base di nanomateriali (NMs) sono più efficaci delle membrane convenzionali per quanto riguarda l'idrofilia, la rugosità superficiale, la stabilità termica, la stabilità idraulica, la maggiore permeabilità all'acqua e la maggiore selettività. Inoltre, risultano essere efficaci nella riduzione del fenomeno del fouling ^{45,46}. Nonostante i progressi nell'applicazione di bioreattori a membrana basati sull'utilizzo di membrane costituite da nanomateriali (NMs-MBR) per il trattamento delle acque reflue, ci sono sfide da affrontare per accelerare l'applicazione di tale tecnologia. È necessario considerare le possibili minacce ambientali che possono essere associate a tale utilizzo. La lisciviazione di nanomateriali in ambienti acquatici può verificarsi durante il processo di adsorbimento-filtrazione, durante il processo di sintesi della membrana stessa e a causa dello smaltimento inappropriato delle membrane utilizzate. I nanomateriali così rilasciati possono essere assorbiti da vari organismi acquatici e potrebbero potenzialmente rappresentare un rischio sia per la salute umana che per l'ambiente. Inoltre, la lisciviazione potrebbe influire negativamente sulle prestazioni del processo e sulla durabilità della membrana. Tale aspetto svantaggioso potrebbe essere contenuto fissando i nanomateriali alla membrana con metodi adeguati, come l'innesto chimico. Un ulteriore limite è legato al fatto che, attualmente, la maggior parte degli studi di ricerca sono effettuati su impianti a scala di laboratorio, dunque con condizioni differenti rispetto a quelle reali. Ad esempio, nei sistemi idrici reali sono presenti vari tipi di inquinanti organici e inorganici che potrebbero ridurre la selettività dei siti attivi di adsorbimento nei confronti degli ioni di metalli pesanti. Risulta dunque necessario approfondire la tecnologia con ulteriori studi al fine di avviare la transizione da scala di laboratorio a scala reale, individuando metodi avanzati per la produzione economica di NMs su larga scala e garantendo condizioni che consentano di mantenere i potenziali benefici e superare efficacemente gli ostacoli registrati negli studi in laboratorio ^{43,46}.

Basandosi su quanto presente in letteratura, ²¹ hanno ipotizzato che le nanoparticelle alfa-zirconio fosfato (α -ZrP) possano essere incorporate in membrane a matrice mista (MMM) per rimuovere metalli pesanti da soluzioni acquose sostenendo bassi costi operativi. Le eccezionali proprietà delle nanoparticelle α -ZrP, come le elevate capacità di scambio ionico, l'elevata biocompatibilità e la capacità di intrappolare diversi tipi di molecole di dimensioni differenti, le rendono un buon materiale di assorbimento nei processi di trattamento delle acque reflue. In particolare, sono state realizzate membrane a matrice mista polivinilidenfluoruro-alfa-zirconio fosfato (PVDF- α -ZrP) tramite il metodo di inversione di fase (NIPS method), incorporando nanoparticelle idrofile α -ZrP nella membrana idrofobica in polivinilidenfluoruro (PVDF). Queste membrane hanno garantito buone ef-

ficienze di rimozione di tracce di metalli pesanti da acque reflue sintetiche, risultando altamente selettive nei confronti di ioni di piombo e rame. Inoltre, le MMM in PVDF- α -ZrP hanno garantito tassi di incrostazione inferiore rispetto alla sola membrana PVDF, dimostrandosi una tecnologia efficace anche in termini di minore propensione al fouling.

Conclusioni

L'utilizzo dell'acqua implica il suo successivo inquinamento: qualsiasi attività, sia essa domestica, agricola o industriale, produce effluenti contaminati. Lo smaltimento incontrollato di acque contenenti metalli pesanti rappresenta un rischio significativo sia per l'uomo che per gli ecosistemi. Tra le tecniche di trattamento impiegate per la loro rimozione rientrano: precipitazione chimica, scambio ionico, adsorbimento, filtrazione su membrane e processi elettrochimici. Al fine di incrementare le efficienze di rimozione e superare i limiti dei processi convenzionali, la combinazione di più tecniche di trattamento rappresenta un'ottima strategia. Ad esempio, la combinazione di processi elettrochimici e adsorbimento consente di ottenere un sistema ibrido EC-AD che incrementa la rimozione dei metalli pesanti dalle acque reflue. L'ultrafiltrazione, invece, non è un processo efficace a tale scopo a causa delle minori dimensioni di questi contaminanti rispetto ai pori delle membrane UF. Le tecniche MEUF e PEUF, basate sull'aggiunta di tensioattivi e agenti complessanti nell'acqua reflua da trattare con membrana UF, consentono di superare questo limite ottenendo elevate efficienze di rimozione dei metalli pesanti. L'impiego di membrane nanocomposite adsorbenti migliora le prestazioni e il controllo del fouling rispetto ai sistemi che prevedono l'utilizzo di membrane convenzionali.

I trattamenti avanzati rappresentano una soluzione tecnica per ottenere dalle acque reflue effluenti di elevata qualità rimuovendo metalli pesanti, agenti patogeni, contaminanti convenzionali ed emergenti. Ne consegue che tali effluenti possono essere destinati a riutilizzo, nell'ottica di un approccio conforme con i principi dell'economia circolare e dello sviluppo sostenibile.

References

1. Naddeo, V. One planet, one health, one future: The environmental perspective.. *Water Environ Res* **93**, 1472–1475 (2021).
2. Shannag, H. K., Al-Mefleh, N. K. & Freihat, N. M. Reuse of wastewaters in irrigation of broad bean and their effect on plant-aphid interaction. *Agricultural Water Management* **257**, 107156 (2021).
3. Salehi, M. Global water shortage and potable water safety; Today's concern and tomorrow's crisis. *Environment International* **158**, 106936 (2022).

4. Ofori, S., Puškáčková, A., Růžicková, I. & Wanner, J. Treated wastewater reuse for irrigation: Pros and cons. *Science of The Total Environment* **760**, 144026 (2021).
5. Büntgen, U. *et al.*. Recent European drought extremes beyond Common Era background variability. *Nature Geoscience* **14**, 190–196 (2021).
6. Salgot, M. *et al.*. Criteria for Wastewater Treatment and Reuse under Water Scarcity. in 263–282 (2018). doi:10.1201/9781315226781-15.
7. Chen, C. Y. *et al.*. Non-conventional water reuse in agriculture: A circular water economy. *Water Research* **199**, 117193 (2021).
8. 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).
9. Giakoumis, T., Vaghela, C. & Voulvoulis, N. Chapter Six - The role of water reuse in the circular economy. in *Wastewater treatment and Reuse – Present and future perspectives in technological developments and management issues* (ed. Verlicchi, P.) vol. 5 227–252 (Elsevier, 2020).
10. Giwa, A., Chakraborty, S., Mavukkandy, M. O., Arafat, H. A. & Hasan, S. W. Nanoporous hollow fiber polyethersulfone membranes for the removal of residual contaminants from treated wastewater effluent: Functional and molecular implications. *Separation and Purification Technology* **189**, 20–31 (2017).
11. Voulvoulis, N. Water reuse from a circular economy perspective and potential risks from an unregulated approach. *Current Opinion in Environmental Science & Health* **2**, 32–45 (2018).
12. Naddeo, V. & Korshin, G. Water, energy and waste: The great European deal for the environment. *Science of The Total Environment* **764**, 142911 (2021).
13. Toze, S. Reuse of effluent water—benefits and risks. *Agricultural Water Management* **80**, 147–159 (2006).
14. Pedrero, F., Kalavrouziotis, I., Alarcón, J. J., Koukoulakis, P. & Asano, T. Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture—Review of some practices in Spain and Greece. *Agricultural Water Management* **97**, 1233–1241 (2010).
15. Al Ali, A., Ouda, M., Naddeo, V., Puig, S. & Hasan, S. W. Integrated electrochemical-adsorption process for the removal of trace heavy metals from wastewater. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* **4**, 100147 (2021).
16. Ahmad, A., Kurniawan, S. B., Abdullah, S. R. S., Othman, A. R. & Hasan, H. A. Contaminants of emerging concern (CECs) in aquaculture

- effluent: Insight into breeding and rearing activities, alarming impacts, regulations, performance of wastewater treatment unit and future approaches. *Chemosphere* **290**, 133319 (2022).
- 17.Wang, F. Y., Wang, H. & Ma, J. W. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *Journal of Hazardous Materials* **177**, 300–306 (2010).
- 18.Srivastava, N. K. & Majumder, C. B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater.. *J Hazard Mater* **151**, 1–8 (2008).
- 19.Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W. J., Jaafar, J. & Ismail, A. F. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **76**, 17–38 (2019).
- 20.Ibrahim, Y. *et al.*. Highly selective heavy metal ions membranes combining sulfonated polyethersulfone and self-assembled manganese oxide nanosheets on positively functionalized graphene oxide nanosheets. *Chemical Engineering Journal* **428**, 131267 (2022).
- 21.Abdulkarem, E. *et al.*. Polyvinylidene fluoride (PVDF)--zirconium phosphate (-ZrP) nanoparticles based mixed matrix membranes for removal of heavy metal ions. *Chemosphere* **267**, 128896 (2021).
- 22.Bazrafshan, E., Mohammadi, L., Ansari-Moghaddam, A. & Mahvi, A. H. Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process- a systematic review.. *J Environ Health Sci Eng* **13**, 74 (2015).
- 23.Ahmad, K., Bhatti, I., Muneer, M. & Iqbal, Z. Removal of heavy metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in aqueous media. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences* **2**, 48–53 (2012).
- 24.Ihsanullah, I. *et al.*. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology* **157**, 141–161 (2016).
- 25.Ibrahim, Y., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. W. Preparation of novel polyvinylidene fluoride (PVDF)-Tin(IV) oxide (SnO₂) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* **250**, 117250 (2020).
- 26.Eckenfelder, W. W. *Industrial Water Pollution Control*. (McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 2000).
- 27.Fu, F. & Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* **92**, 407–418 (2011).
- 28.Bolisetty, S., Peydayesh, M. & Mezzenga, R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis.. *Chem Soc Rev* **48**, 463–487 (2019).

- 29.Gode, F. & Pehlivan, E. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 330–337 (2006).
- 30.Choi, J. W., Song, M. H., Bediako, J. K. & Yun, Y. S. Sequential recovery of gold and copper from bioleached wastewater using ion exchange resins. *Environmental Pollution* **266**, 115167 (2020).
- 31.Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Reviews* **4**, 37–59 (2017).
- 32.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).
- 33.Bădescu, I. S., Bulgariu, D., Ahmad, I. & Bulgariu, L. Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review. *Journal of Environmental Management* **224**, 288–297 (2018).
- 34.Katha, P. S. *et al.*. Efficiency analysis of eggshell and tea waste as Low cost adsorbents for Cr removal from wastewater sample. *South African Journal of Chemical Engineering* **37**, 186–195 (2021).
- 35.Hunsom, M., Pruksathorn, K., Damronglerd, S., Vergnes, H. & Duverneuil, P. Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction. *Water Research* **39**, 610–616 (2005).
- 36.Shim, H. *et al.*. Application of Electrocoagulation and Electrolysis on the Precipitation of Heavy Metals and Particulate Solids in Washwater from the Soil Washing. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment* **03**, 130–138 (2014).
- 37.Cairone, S. Nuovi processi biologici a membrane per la depurazione sostenibile delle acque reflue. (2021) doi:10.22541/au.161185838.80607936/v1.
- 38.Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B. & Ureña-Núñez, F. A combined electrocoagulation–sorption process applied to mixed industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **144**, 240–248 (2007).
- 39.Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H. & Babel, S. Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* **118**, 83–98 (2006).
- 40.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).

41. Ibrahim, G. P. S. *et al.*. Performance intensification of the polysulfone ultrafiltration membrane by blending with copolymer encompassing novel derivative of poly(styrene-co-maleic anhydride) for heavy metal removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal* **353**, 425–435 (2018).
42. Huang, Y. & Feng, X. Polymer-enhanced ultrafiltration: Fundamentals, applications and recent developments. *Journal of Membrane Science* **586**, 53–83 (2019).
43. Nasir, A. M., Goh, P. S., Abdullah, M. S., Ng, B. C. & Ismail, A. F. Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges. *Chemosphere* **232**, 96–112 (2019).
44. Zimmerman, C. M., Singh, A. & Koros, W. J. Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science* **137**, 145–154 (1997).
45. Lv, J., Zhang, G., Zhang, H. & Yang, F. Graphene oxide-cellulose nanocrystal (GO-CNC) composite functionalized PVDF membrane with improved antifouling performance in MBR: Behavior and mechanism. *Chemical Engineering Journal* **352**, 765–773 (2018).
46. Pervez, M. N. *et al.*. A critical review on nanomaterials membrane bioreactor (NMs-MBR) for wastewater treatment. *npj Clean Water* **3**, (2020).