

L'elettrocoagulazione come tecnologia per la rimozione dei prodotti farmaceutici nelle acque reflue

Laura Valentina Riccardi¹

¹Affiliation not available

Abstract

Negli ultimi decenni l'eccessivo utilizzo di farmaci ha avuto un forte impatto negativo sull'ambiente, in particolare modo sul comparto idrico. A lungo termine i prodotti farmaceutici, che rientrano nella classe dei contaminanti emergenti, potranno essere responsabili di diversi problemi come la tossicità negli organismi acquatici, la resistenza microbica e la distruzione degli ecosistemi microbici. Gli impianti di depurazione tradizionali, come ad esempio quelli basati sul processo a fanghi attivi, non sono in grado di rimuovere completamente questa tipologia di inquinanti, motivo per il quale è necessario implementare tecnologie alternative. In particolare, nello studio di seguito analizzato è stata posta l'attenzione su un'efficiente e vantaggiosa tecnologia: l'elettrocoagulazione. Tale tecnica è stata adoperata per la rimozione di alcuni farmaci che si trovano con più frequenza nelle acque reflue, come l'amoxicillina (AMX), il diclofenac (DCF) e la carbamazepina (CBZ).

I prodotti farmaceutici nelle acque reflue

Da qualche decennio la sensibilità verso il tema dell'inquinamento del comparto idrico causato dai contaminanti emergenti è aumentata notevolmente. Tali contaminanti rappresentano una potenziale fonte di rischio e per tale motivo risulta necessario attuare opportuni provvedimenti prima che i loro effetti negativi possano causare danni irreversibili. Questa grande famiglia di contaminanti

è composta da vari gruppi di sostanze come ad esempio i prodotti farmaceutici, i prodotti per la cura della persona, i pesticidi e gli additivi plastici industriali ¹. Dal punto di vista normativo sin dalla pubblicazione della Direttiva europea 2000/60/CE si era focalizzata l'attenzione sulla strategia da adoperare per combattere l'inquinamento idrico individuando le sostanze prioritarie che potevano rappresentare un rischio per l'ambiente acquatico ²³. Infatti nel 2001, con la decisione di esecuzione n. 2455/2001/CE, è stato redatto il primo elenco composto da 33 sostanze prioritarie da attenzionare agli Stati membri. Grazie alle successive direttive 2008/105/CE e 2013/39/UE si è passati da 33 a 45 sostanze prioritarie presenti nell'elenco e inoltre sono stati definiti gli standard di qualità ambientale SQA, i quali indicano la concentrazione dei vari inquinanti da non superare per tutelare la salute umana e l'ambiente ⁴.

In merito alle sostanze emergenti, tramite le decisioni di esecuzione 2015/495 e 2018/840 della Commissione europea, è stato realizzato un nuovo meccanismo per identificarle e fornire informazioni attendibili sul monitoraggio di tutte quelle sostanze che potenzialmente potrebbero inquinare l'ambiente acquatico. Tale meccanismo, chiamato elenco di controllo (Watch List), si basa sul monitoraggio di sostanze emergenti, su tutto il territorio europeo, per un periodo di almeno 4 anni e su un numero ristretto di stazioni significative.

La direttiva 2013/39/UE sopracitata è stata recepita con il decreto legislativo n.172 del 13 ottobre 2015 che prevede l'istituzione del monitoraggio delle sostanze presenti nella Watch List. Secondo quanto riportato all'art. 78-undecies di tale decreto, il coordinamento del monitoraggio delle sostanze individuate viene affidato all'ISPRA che ha il compito di selezionare le stazioni di campionamento rappresentative, definire il programma di monitoraggio e redigere una relazione finale sugli esiti del monitoraggio stesso ^{5 6}.

Con particolare riferimento ai farmaci, anche se presenti in quantità esigue, possono avere un impatto negativo sugli ecosistemi acquatici e sulla salute umana ⁷.

Tra le diverse modalità con cui i farmaci possono entrare in contatto con gli ecosistemi vi so-

no lo smaltimento improprio di farmaci scaduti o inutilizzati, l'utilizzo di farmaci in acquacoltura, gli scarichi delle industrie farmaceutiche e delle aziende ospedaliere. Tuttavia, la fonte principale di contaminazione da farmaci è rappresentata dall'uomo, poiché i pazienti sottoposti a terapia assumono sostanze che in parte non vengono metabolizzate ma vengono espulse come tali o sottoforma di metaboliti, i quali raggiungono le acque fognarie e successivamente gli impianti di depurazione. Così come accade per alcuni pesticidi e altre sostanze prioritarie, i prodotti farmaceutici sono sostanze ubiquitarie spesso persistenti e bioaccumulabili nell'ambiente, principalmente nelle acque superficiali, in quantità minori nelle acque sotterranee ed infine anche nell'acqua potabile secondo quanto riportato in alcuni studi ^{8 9 10}.

Questi prodotti farmaceutici rilasciati nell'ambiente possono provocare tossicità di diversa entità su cellule, organismi, popolazioni, ecosistemi o ecosfera ¹¹. Oltre agli effetti tossici, da alcuni studi è emerso che si può verificare anche un incremento della resistenza microbica ai farmaci ^{12 13 14} e che la presenza degli interferenti endocrini (EDC) nei sistemi acquatici danneggia il sistema endocrino umano.

Dato che i processi convenzionali risultano inadeguati per la completa rimozione di tali contaminanti è opportuno sperimentare nuovi processi di trattamento in grado di assicurare un'efficienza di rimozione superiore ^{15 16}. In letteratura vengono proposte diverse tecnologie per aumentare tale efficienza come, ad esempio, l'adsorbimento, i processi di ossidazione avanzata e l'elettrocoagulazione. ^{17 18 19 20 21 22}

L'applicazione del processo di elettrocoagulazione per la rimozione dei farmaci nelle acque reflue

Il processo di elettrocoagulazione, oltre ad essere un'alternativa più economica rispetto alla coagulazione chimica, permette di ottenere una rapida rimozione degli inquinanti e una bassa produzione di fanghi. Tale processo si basa su un anodo sacrificale che subisce una dissoluzione elettrochimica per produrre varie specie metalliche, le quali destabilizzano i contaminanti colloidali nelle acque reflue e formano fiocchi e particelle aggregate che assorbono i composti disciolti ²³. Nel momento in cui viene applicata elettricità al sistema si genera ossigeno gassoso all'anodo e idrogeno al catodo. Questi gas facilitano la raccolta dei fiocchi sulla superficie del liquido tramite flottazione, mentre i fiocchi più pesanti si depositano sul fondo del reattore per sedimentazione. Da quanto emerso in vari studi della letteratura scientifica l'elettrocoagulazione è stata applicata per le acque reflue conciarie, per quelle provenienti dalle raffinerie di petrolio, per quelle tessili, e recentemente si è rivelata efficace anche per la rimozione di composti attivi farmaceutici refrattari presenti nelle acque reflue sintetiche²⁴.

Nel

caso studio riportato di seguito vengono analizzate le prestazioni ottenute tramite il processo di elettrocoagulazione per l'eliminazione di alcuni farmaci nelle acque reflue urbane ²⁵. Per condurre tale studio sono stati presi in considerazione i seguenti farmaci, i quali sono riscontrabili più frequentemente nelle acque:

- Amoxicillina (AMX): un farmaco antibiotico utilizzato nel trattamento di infezioni batteriche;
- Carbamazepina (CBZ): un farmaco usato al fine di tenere sotto controllo alcuni tipi di convulsioni associabili all'epilessia;
- Diclofenac (DCF): un farmaco antinfiammatorio non steroideo (FANS), impiegato nel trattamento

di stati infiammatori e dolorosi di varia natura.

Per il setup sperimentale è stato utilizzato un reattore a scala di laboratorio di 2L costituito da un anodo in alluminio e un catodo in acciaio inossidabile, posti ad una distanza di 5 cm.

I parametri di riferimento analizzati per valutare l'efficienza di rimozione dei tre composti farmaceutici sono: la concentrazione farmaceutica iniziale, il tempo di reazione, la modalità di applicazione della corrente e la densità di corrente.

Per valutare l'incidenza dei parametri appena citati sull'efficienza di rimozione dei farmaci di riferimento sono stati condotti 31 test sperimentali.

In merito agli effetti che si ottengono ponendo una concentrazione farmaceutica iniziale di 0,01 mg L⁻¹, una densità di corrente di 0,3 mA cm⁻², un tempo di elettrolisi di 3 ore e facendo variare solo la modalità di applicazione della corrente (intermittente o continua), è possibile constatare che le efficienze di rimozione ottenute con alimentazione continua sono superiori per tutti i farmaci considerati, così come si evince dal seguente grafico.

Se invece si aumenta la concentrazione farmaceutica iniziale di 1000 volte, considerato un tempo di reazione di 3 ore e modalità intermittente (5 min ON/ 20 min OFF), si verifica una riduzione delle efficienze di rimozione del 22%, 23% e 40% rispettivamente per DCF, CBZ e AMX.

Circa gli effetti relativi alla densità della corrente e alla durata dell'idrolisi, la rimozione farmaceutica più elevata è stata ottenuta quando la densità di corrente è stata posta su 1,8 mA cm⁻², mentre la più bassa è stata ottenuta con densità di corrente pari a 0,3 mA cm⁻².

Le efficienze di rimozione, invece, risultano essere direttamente proporzionali alla durata dell'elettrolisi a prescindere dalla densità di corrente applicata.

In merito alla rimozione degli inquinanti convenzionali è emerso che essa risulta generalmente direttamente proporzionale alla densità di corrente e al tempo di elettrolisi.

Per la rimozione dei tre composti farmaceutici ai quali si è fatto riferimento pocanzi in letteratura, vengono proposte altre tecniche innovative oltre all'elettrocoagulazione. Ad esempio ²⁶ hanno messo a punto il processo ibrido USAMe®, il quale, grazie alla combinazione dell'ultrafiltrazione su una membrana di carbone attivo in polvere (PAC) e l'applicazione di ultrasuoni, ha permesso di raggiungere efficienze maggiori rispetto ai singoli processi.

Conclusioni

In conclusione, è possibile affermare che l'applicazione del processo di elettrocoagulazione ai reflui urbani contenenti prodotti farmaceutici come DCF, CBZ e AMX, consente di ottenere notevoli efficienze di rimozione. Inoltre, l'efficienza e l'economicità del processo può essere attribuita a vari fattori come le diverse concentrazioni dei composti farmaceutici, le diverse modalità di somministrazione e densità della corrente, la diversa durata dell'elettrolisi. In particolare, nonostante l'applicazione continua del campo elettrico abbia permesso di ottenere rimozioni maggiori rispetto all'applicazione intermittente, è preferibile usare quest'ultima in quanto riduce il consumo di energia e di conseguenza anche i costi operativi.

References

- 1.Naddeo, V. & Korshin, G. Water, energy and waste: The great European deal for the environment. *Science of The Total Environment* **764**, (2021).
- 2.Scannapieco, D., Naddeo, V., Zarra, T. & Belgiorno, V. River water quality assessment: A comparison of binary- and fuzzy logic-based approaches. *Ecological Engineering* **47**, (2012).
- 3.Naddeo, V. Development of environmental biotechnology and control of emerging biological contaminants: the grand challenge for a sustainable future. *Water Environment Research* **92**,

(2020).

4.Nikolaou, A. *et al.*. Multi-parametric water quality monitoring approach according to the WFD application in Evros trans-boundary river basin: priority pollutants. *Desalination* **226**, (2008).

5.Naddeo, V., Zarra, T. & Belgiorno, V. Optimization of sampling frequency for river water quality assessment according to Italian implementation of the EU Water Framework Directive. *Environmental Science & Policy* **10**, (2007).

6.Naddeo, V., Balakrishnan, M. & Choo, K. Frontiers inWater-Energy-Nexus. *Advances in Science, Technology & Innovation* (2018).

7.Rathi, B., Kumar, P. & Show, P. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research.. *J Hazard Mater* **409**, 124413 (2021).

8.Mompelat, S., Bot, B. L. & O.Thomas. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International* **35**, (2009).

9.Naddeo, V., D.Scannapieco & Belgiorno, V. Enhanced drinking water supply through harvested rainwater treatment. *Journal of Hydrology* **498**, (2013).

10.Naddeo, V., Zarra, T. & Belgiorno, V. A Comparative Approach to the Variation of Natural Elements in Italian Bottled Waters According to the National and International Standard Limits. *Journal of Food Composition and Analysis* **6**, (2008).

11.Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International* **35**, (2009).

12.Andersson, D. & Hughes, D. Evolution of antibiotic resistance at non-lethal drug concentrations. *Drug Resistance Updates* **15**, (2012).

13.Le-Minh, N., J.Khan, S., Drewes, J. & Stuetz, R. Fate of antibiotics during municipal water

recycling treatment processes. *Water Research* **44**, (2010).

14.Merlin, C., Bonot, S., Courtois, S. & Block, J. Persistence and dissemination of the multiple-antibiotic-resistance plasmid pB10 in the microbial communities of wastewater sludge microcosms. *Water Research* **45**, (2011).

15.Naddeo, V., Cesaro, A., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D. & Belgiorno, V. WATER AND WASTEWATER DISINFECTION BY ULTRASOUND IRRADIATION A CRITICAL REVIEW. *Global NEST Journal* **16**, (2014).

16.Corpuz, M. *et al.*. Viruses in wastewater: occurrence, abundance and detection methods. *Science of the Total Environment* **745**, (2020).

17.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).

18.Patton, S., Romano, M., Naddeo, V., Ishida, K. & Liu, H. Photolysis of Mono- and Dichloramines in UV/Hydrogen Peroxide: Effects on 1,4-Dioxane Removal and Relevance in Water Reuse. *Environmental science & technology* **52**, (2018).

19.Ibrahim, Y., Abdulkarem, E., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater. *Science of the Total Environment* **690**, (2019).

20.Borea, L. *et al.*. Wastewater treatment by membrane ultrafiltration enhanced with ultrasound: Effect of membrane flux and ultrasonic frequency. *Ultrasonics* **83**, (2017).

21.Naddeo, V., Landi, M., Scannapieco, D. & Belgiorno, V. Sonochemical degradation of twenty-three emerging contaminants in urban wastewater. *Desalination and Water Treatment* **51**, (2013).

22.Landi, M., Naddeo, V. & Belgiorno, V. Influence of ultrasound on phenol removal by adsorption

on granular activated carbon. *Desalination and Water Treatment* **23**, (2010).

23.Mollah, M. *et al.*. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* **114**, (2004).

24.Ensano, B. *et al.*. Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation. *Water* **85**, (2017).

25.Ensano, B. *et al.*. Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds.. *J Hazard Mater* **361**, 367–373 (2019).

26.Belgiorno, V., Naddeo, V., M.F.N.Secondes, L.Borea & F.C.Ballesteros. CONTROLLO DI CONTAMINANTI EMERGENTI NELLE ACQUE REFLUE MEDIANTE ULTRAFILTRAZIONE MIGLIORATA CON ULTRASUONI. *Ingegneria dell'ambiente* **3**, (2016).

Figure Captions

Figure 1. Prodotti farmaceutici presenti nelle acque reflue (Fonte: Unsplash)

Figure 2. Schema elettro-bioreattore ²⁵

Figure 3. Efficienze di rimozione di DFC,CBZ,AMX con applicazione di elettricit@x @x
tempboxaa@spacefactor $\Gamma 18a\Gamma@spacefactor$ *continueintermittente* Ω ²⁵

Figure 4. Efficienze di rimozione di DCF, CBZ and AMX con l'applicazione di diversa densit@x
tempboxaa@spacefactor $\Gamma 18a\Gamma@spacefactor$ *dicorrenteediversaduratadielettrolisi* Ω ²⁵

Figures



Figure 1: Prodotti farmaceutici presenti nelle acque reflue (Fonte: Unsplash)

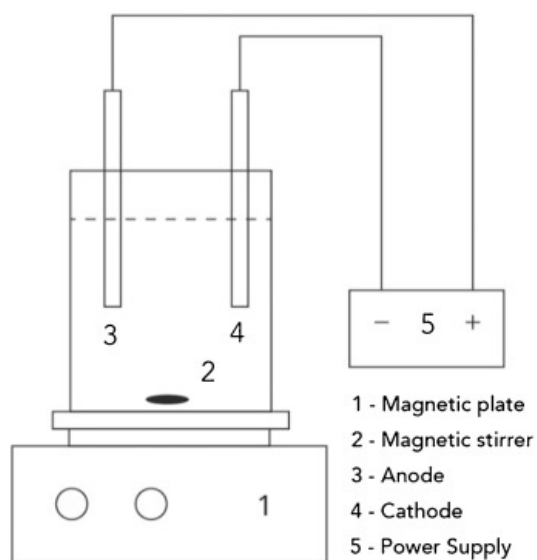


Figure 2: Schema elettro-bioreattore ²⁵

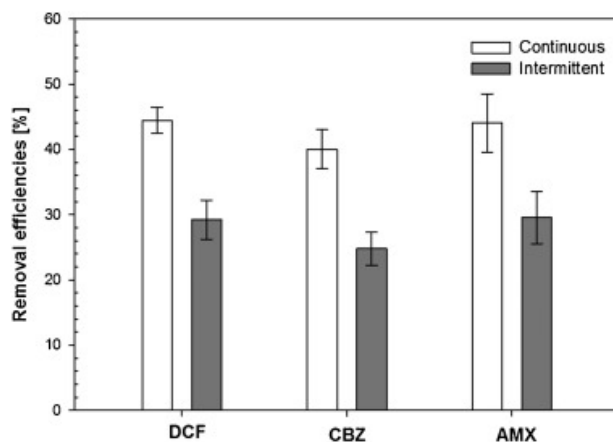


Figure 3: Efficienze di rimozione di DCF,CBZ,AMX con applicazione di elettricit@x @x
tempboxaa@spacefactor $\Gamma 18a\Gamma @spacefactor$ continuaeintermittente Ω Ω 25

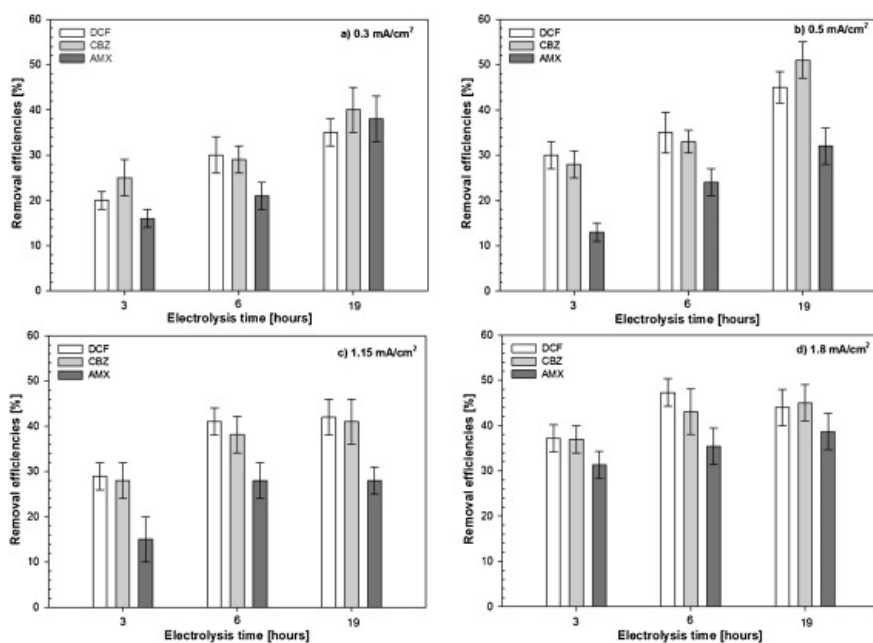


Figure 4: Efficienze di rimozione di DCF, CBZ and AMX con l'applicazione di diversa densit@x @x
tempboxaa@spacefactor $\Gamma 18a\Gamma @spacefactor$ dicorrente ediversa duratadielettrolisi Ω Ω 25