

Trattamento delle acque reflue tramite l'utilizzo di membrane multifunzionali in nanofibre elettrofilate

Pasquale Gabriele¹

¹Affiliation not available

Abstract

I processi legati ai trattamenti per migliorare la qualità delle acque sono in costante aumento e in costante evoluzione, a causa soprattutto dell'aumento delle acque reflue contaminate. In particolare riguardo il problema della separazione olio/acqua e la rimozione dei composti farmaceutici dalle acque reflue, si sta studiando ed implementando l'utilizzo di membrane multifunzionali. Tra le varie membrane multifunzionali considerate e i vari catalizzatori presi in riferimento, si è studiato più nel dettaglio una membrana multifunzionale in nanofibre elettrofilate di poli(vinilidene fluoruro-es fluoropropilene) (PVDF-HFP), selezionando adeguatamente come catalizzatore le nanoparticelle di WO₃ (ossido di tungsteno) e come materiale adesivo i rivestimenti in PDA (polidopamina). Tale membrana ha mostrato diversi vantaggi, soprattutto riguardo vari aspetti multifunzionali (resistenze meccaniche, incrostazioni, filtrazione ecc.); d'altro canto vi sono delle problematiche da superare per perfezionare nel miglior modo possibile tale tecnologia innovativa (maggiore disponibilità dei materiali di rivestimento, maggior controllo del biofouling ecc.).

Introduzione

Nell'ultimo secolo, a causa di una domanda costantemente in aumento, la scarsità di acqua dolce è diventata una minaccia per lo sviluppo sostenibile della società umana¹. L'aumento della popolazione mondiale, il miglioramento degli standard di vita, il cambiamento dei modelli di consumo

e l'espansione dell'agricoltura irrigua sono le principali cause della crescente domanda globale di acqua ².

Il cambiamento climatico, la crescita della popolazione e lo sviluppo industriale aumentano l'inquinamento idrico e riducono le risorse di acqua dolce, richiedendo un aumento del riutilizzo dell'acqua e la ricerca di fonti idriche alternative ³. I processi di trattamento delle acque stanno ricevendo una crescente attenzione per migliorare la qualità dell'acqua potabile e migliorare la qualità degli effluenti industriali ⁴.

La separazione olio/acqua e la rimozione dei composti farmaceutici dalle acque reflue trattate sono processi fondamentali nell'ottica del risanamento delle acque ⁵. Milioni di tonnellate di petrolio greggio entrano nei corpi idrici a causa di perdite e numerosi composti farmaceutici vengono rilasciati nei corsi d'acqua tramite l'escrezione umana o lo scarico degli effluenti industriali, e la loro presenza potrebbe causare numerosi problemi ⁶.

A causa del basso consumo energetico e della facilità d'uso, le tecnologie a membrana hanno mostrato vantaggi unici rispetto ai metodi convenzionali e vengono sempre più applicate nei processi di trattamento e bonifica delle acque ⁷. Tali tecnologie presentano numerosi vantaggi come: requisiti energetici minimi, semplicità e natura modulare, prestazioni ottimali grazie a trattamenti di ultrafiltrazione (UF) e microfiltrazione (MF) ⁸.

Le tradizionali membrane di separazione olio/acqua si caratterizzano per la loro natura idrofobica/oleofila, in cui gli oli sono permeati attraverso i pori della membrana bloccando l'acqua ⁹. Tuttavia, queste membrane presentano diversi inconvenienti come: una maggiore propensione all'incrostazione dovuta al rapido intasamento da parte dell'olio, una scarsa riutilizzabilità dovuta all'adesione dell'olio all'interno della struttura dei pori, ecc. ¹⁰.

Le membrane multifunzionali

Per superare le problematiche ricorrenti delle membrane tradizionali utilizzate per il trattamento delle acque reflue si può considerare una tipologia di membrana innovativa, ovvero una membrana superidrofila e superoleofobica subacquea ben progettata ¹¹.

Le membrane che permettono un livello qualitativo del genere sono dette membrane multifunzionali e sono create mescolando materiali inorganici nella matrice organica ¹². La miscelazione di nanomateriali inorganici come biossido di titanio (TiO_2), biossido di silicio (SiO_2), nanotubi di carbonio (CNT), ossido di grafene (GO), ecc. nella matrice della membrana polimerica crea sistemi inorganici-organici multifunzionali, con migliori proprietà fisico-chimiche ¹³.

Per quanto riguarda la problematica relativa alla separazione olio/acqua sono stati eseguiti diversi studi. Ad esempio, Al-Husaini et al. hanno miscelato biossido di manganese idrato (MnO_2) per produrre membrane nanofibrose elettrofilate in polietersulfone idrofilo (PES) ¹⁴. Tramite questo studio si è ottenuto un ottimo scarto dell'olio, con valori che variano tra il 97,98 e il 94,04% ¹⁵.

Yang et al. invece hanno rivestito le membrane di microfiltrazione/ultrafiltrazione (MF/UF) in fluoruro di polivinilidene (PVDF) con un materiale ibrido idrofilo ottenuto dalla polimerizzazione di acido gallico e polisilossano derivato dal trietossisilano (APTES). Con questo studio è stato ottenuto uno scarto dell'olio con valori maggiori del 99% ¹⁶.

Un'altra grande preoccupazione ambientale è la presenza di vari composti farmaceutici nei sistemi acquatici ¹⁷. I prodotti farmaceutici sono costituiti da diverse molecole recalcitranti che possono finire negli impianti di trattamento delle acque reflue attraverso le reti fognarie ed entrano nei sistemi acquatici mettendo a rischio la salute dell'uomo, della fauna marina e della flora ¹⁸. Per rimuovere efficacemente questi composti farmaceutici si possono utilizzare dei processi di ossidazione avanzata che coinvolgono fotocatalizzatori come l'ossido di titanio (TiO_2) ¹⁹.

Ad esempio, Lee et al. hanno immobilizzato il TiO_2 fotocatalitico e adsorbente nei tappetini a film sottile di nanofibre elettrofilate di fluoruro di polivinilidene/polivinilpirrolidone (PVDF/PVP) per aumentare la rimozione di coloranti e sostanze chimiche interferenti endocrine ²⁰.

L'immobilizzazione del TiO_2 sulle nanofibre idrofobe di PVDF ha ridotto al minimo il rilascio indesiderato di TiO_2 nell'effluente trattato ²¹.

In un caso studio preso in esame è stato utilizzato l'ossido di tungsteno (WO_3), un composto chimico contenente ossigeno e tungsteno (metallo di transizione) e che viene utilizzato in diverse applicazioni (in celle a combustibile, membrane fotocatalitiche e antibatteriche, ecc.) ²². Le sue proprietà, tra cui la superidrofilia, la superoleofobicità subacquea e l'attività fotocatalitica, potrebbero essere sfruttate nella preparazione di membrane polimeriche multifunzionali ²³.

Invece la dopamina (DA) è un biomateriale che può polimerizzare per formare polidopamina (PDA) e attaccarsi alla maggior parte dei substrati ²⁴. Nel caso studio il PDA è stato applicato a numerosi substrati per conferire superoleofobicità e superidrofilia ²⁵.

Avendo scelto adeguatamente le nanoparticelle di WO_3 (fotocatalizzatore) e i rivestimenti in PDA (materiale adesivo ampiamente utilizzato con funzioni multiple), si è sviluppata una membrana in nanofibre elettrofilate multifunzionale di poli(vinilidene fluoruro-esafluoropropilene) (PVDF-HFP) che può separare una miscela olio/acqua sotto gravità, degrada i composti farmaceutici presenti nelle acque reflue, presenta una maggiore resistenza meccanica e genera vapore acqueo ²⁶.

Una membrana in nanofibre elettrofilate superidrofila e superoleofobica subacquea ben progettata potrebbe superare diverse sfide associate ai tradizionali processi a membrana per la separazione olio/acqua ²⁷.

L'elettrofilatura è considerata uno dei metodi efficienti per la fabbricazione di nanofibre polimeriche ²⁸. La morfologia superficiale delle membrane nanofibrose elettrofilate (ENM) le rende meno resistenti alla pressione comunemente utilizzata nel processo UF. Un'altra preoccupazione

dell'utilizzo degli ENM è l'elevata tendenza al fouling ²⁹.

Il rivestimento in PDA è stato eseguito per migliorare la funzionalità delle membrane fabbricate ³⁰. Ad esempio, questo rivestimento è fondamentale per rendere le membrane di nanofibre elettrofilate PVDF-HFP superidrofile e migliora anche l'oleofobicità ³¹. È fondamentale anche perché aumenta l'efficienza di filtrazione olio/acqua a gravità e migliora la degradazione fotocatalitica dei composti farmaceutici ³².

Gli ENM miscelati con WO₃ hanno mostrato una migliore resistenza meccanica, un maggiore assorbimento UV/Vis e uno spessore simile a quello degli ENM incontaminati ³³. Gli ENM rivestiti con PDA hanno mostrato una maggiore separazione olio/acqua con 97,6% di rigetto dell'olio ³⁴.

Le prestazioni della membrana multifunzionale sono state confrontate con altre membrane per dimostrare i vantaggi della membrana presa in esame rispetto ad altre membrane multifunzionali ³⁵.

Ad esempio, Ritchie et al. hanno rivestito reti in acciaio inossidabile con nanoparticelle polimeriche-fluorotensioattive per formare una membrana con elevata oleofobicità e superidrofilia ³⁶. La membrana rivestita è stata utilizzata per migliorare la separazione olio-acqua, tuttavia non sono state studiate nel dettaglio diverse caratteristiche fisico-meccaniche e la propensione al fouling è solitamente maggiore in queste membrane di tipo idrofobico/oleofilo ³⁷.

Conclusioni

Quindi, in conclusione è stato dimostrato che l'incorporazione di nanoparticelle di WO₃ nelle membrane in nanofibre elettrofilate PVDF-HFP e il rivestimento in PDA delle membrane stesse ha portato a un miglioramento significativo degli aspetti multifunzionali delle membrane.

Le membrane in nanofibre PVDF-HFP rivestite con PDA e miscelate con WO₃ si sono dimostrate

efficienti nella filtrazione a gravità per la separazione olio-acqua, nell'evaporazione interfacciale fototermica e nella degradazione dei composti farmaceutici.

Tuttavia, esistono diverse sfide da superare per aumentare l'efficienza e ottimizzare tali membrane multifunzionali. Per esempio bisogna aumentare la disponibilità dei materiali di rivestimento, oppure controllare maggiormente la formazione del biofouling. Inoltre la maggior parte della ricerca sulla separazione olio/acqua si basa su miscele olio/acqua simulate, ma questi campioni simulati non sono gli stessi dell'acqua oleosa reale che contiene inquinanti petroliferi pesanti e molecole complesse. Pertanto, la maggior parte delle membrane sarà messa alla prova quando testata con le vere emulsioni olio/acqua.

L'utilizzo delle membrane multifunzionali è ancora emergente e impegnativo, ma in futuro molti progetti potrebbero basarsi su sistemi a membrane multifunzionali dalle prestazioni superiori.

References

1. Secondes, M. F., Naddeo, V., Belgiorno, V. & Ballesteros, F. J. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation.. *J Hazard Mater* **264**, 342–9 (2014).
2. Mekonnen, M. M. & Hoekstra, A. Y. Four billion people facing severe water scarcity.. *Sci Adv* **2**, e1500323 (2016).
3. Ensano, B. M. B., L. Borea, V. Naddeo, V. Belgiorno & Luna, M. D. G. de. Combination of Electrochemical Processes with Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Fouling Control: A Review. (2016).
4. M. O. Mavukkandy *et al.*. Synthesis of polydopamine coated tungsten oxide@ poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) electrospun nanofibers as multifunctional membranes for water

applications. (2021).

5.V.Naddeo, L.Borea & V.Belgiorno. Sonochemical control of fouling formation in membrane ultrafiltration of wastewater: Effect of ultrasonic frequency. (2015).

6.Kintisch, E. Gulf Oil Spill. An audacious decision in crisis gets cautious praise.. *Science* **329**, 735–6 (2010).

7.Ling, S. *et al.*. Design and function of biomimetic multilayer water purification membranes.. *Sci Adv* **3**, e1601939 (2017).

8.M.Padaki *et al.*. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. (2015).

9.L.Borea, V.Naddeo & V.Belgiorno. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control - PubMed. (2017).

10.Ensano, B. M. B., Borea, L., Naddeo, V., de, L. M. D. G. & Belgiorno, V. Control of emerging contaminants by the combination of electrochemical processes and membrane bioreactors.. *Environ Sci Pollut Res Int* **26**, 1103–1112 (2019).

11.M.Prado *et al.*. Removal of emerging contaminant and fouling control in membrane bioreactors by combined ozonation and sonolysis. *International Biodeterioration & Biodegradation* **119**, (2016).

12.Ibrahim, Y., Abdulkarem, E., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. W. Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater.. *Sci Total Environ* **690**, 167–180 (2019).

13.M.Kumar *et al.*. Preparation and characterization of low fouling novel hybrid ultrafiltration membranes based on the blends of GOTiO₂ nanocomposite and polysulfone for humic acid removal. (2016).

14.T.Zarra, M.Reiser, V.Naddeo, V.Belgiorno & M.Kranert. A Comparative and Critical Evalu-

ation of Different Sampling Materials in the Measurement of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry — Chemical Engineering Transactions. (2012).

15.I.S.Al-Husaini *et al.*. Fabrication of polyethersulfone electrospun nanofibrous membranes incorporated with hydrous manganese dioxide for enhanced ultrafiltration of oily solution. (2019).

16.J.Wang, L.Hou, K.Yan, L.Zhang & Q.J.Yu. Polydopamine nanocluster decorated electrospun nanofibrous membrane for separation of oil/water emulsions. (2018).

17.Borea, L. *et al.*. Wastewater treatment by membrane ultrafiltration enhanced with ultrasound: Effect of membrane flux and ultrasonic frequency.. *Ultrasonics* **83**, 42–47 (2018).

18.M.Isidori, M.Bellotta, M.Cangiano & A.Parrella. Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment. (2009).

19.T.T.Nguyen, S.-N.Nam, J.Son & J.Oh. Tungsten Trioxide (WO₃)-assisted Photocatalytic Degradation of Amoxicillin by Simulated Solar Irradiation - Scientific Reports. (2019).

20.Z.Ren, J.Luo & Y.Wan. Highly permeable biocatalytic membrane prepared by 3D modification: Metal-organic frameworks ameliorate its stability for micropollutants removal. (2018).

21.Naddeo, V., Belgiorno, V., Borea, L., Secondes, M. F. & Ballesteros, F. J. Control of fouling formation in membrane ultrafiltration by ultrasound irradiation.. *Environ Technol* **36**, 1299–307 (2015).

22.L.Borea *et al.*. Microbial fuel cell technology as a downstream process of a membrane bioreactor for sludge reduction. (2017).

23.U.Sathya, M.Nithya & Keerthi. Fabrication and characterisation of fine-tuned Polyetherimide (PEI)/WO₃ composite ultrafiltration membranes for antifouling studies. (2020).

24.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®).. *Ultrason Sonochem* **68**, 105237 (2020).

25.Y.Yin *et al.*. A durable mesh decorated with polydopamine/graphene oxide for highly efficient oil/water mixture separation. (2019).

26.Y.Ibrahim, V.Naddeo, F.Banat & S.W.Hasan. Preparation of novel polyvinylidene fluoride (PVDF)-Tin(IV) oxide (SnO₂) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions. (2020).

27.Borea, L. *et al.*. Are pharmaceuticals removal and membrane fouling in electromembrane bioreactor affected by current density?. *Sci Total Environ* **692**, 732–740 (2019).

28.Millanar-Marfa, J. M. J. *et al.*. Fouling Mitigation and Wastewater Treatment Enhancement through the Application of an Electro Moving Bed Membrane Bioreactor (eMB-MBR).. *Membranes (Basel)* **8**, (2018).

29.H.Abdallah *et al.*. Amino-functionalized mesoporous nano-silica/polyvinylidene fluoride composite as efficient ultrafiltration membrane. (2020).

30.V.Naddeo, A.Cesaro, D.Mantzavinos, D.Fatta-Kassinos & V.Belgiorno. Water and wastewater disinfection by ultrasound irradiation - a critical review — *Global NEST Journal*. (2014).

31.Naddeo, V. & Korshin, G. Water, energy and waste: The great European deal for the environment.. *Sci Total Environ* **764**, 142911 (2021).

32.V.Naddeo, V.Belgiorno, T.Zarra & D.Scannapieco. Dynamic and embedded evaluation procedure for strategic environmental assessment. (2013).

33.A.Nesticò, C.Elia & V.Naddeo. Sustainability of urban regeneration projects: Novel selection model based on analytic network process and zero-one goal programming. (2020).

34.D.Scannapieco, V.Naddeo & V.Belgiorno. Sustainable power plants: A support tool for the analysis of alternatives. (2014).

- 35.A.D.Nikolaou *et al.*. Multi-parametric water quality monitoring approach according to the WFD application in Evros trans-boundary river basin: priority pollutants. (2008).
- 36.A.W.Ritchie, H.J.Cox, S.N.Barrientos-Palomo, G.J.Sharpley & J.P.S.Badyal. Bioinspired multifunctional polymer–nanoparticle–surfactant complex nanocomposite surfaces for antibacterial oil–water separation. (2019).
- 37.V.Naddeo, T.Zarra & V.Belgiorno. A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits — Health & Environmental Research Online (HERO) — US EPA. (2008).

Figure Captions

Figure 1. Acqua contaminata da composti farmaceutici (fonte: teknoring.com)

Figures



Figure 1: Acqua contaminata da composti farmaceutici (fonte: teknoring.com)