

# CONTROLLO DI CONTAMINANTI EMERGENTI NELLE ACQUE REFLUE MEDIANTE ULTRAFILTRAZIONE MIGLIORATA CON ULTRASUONI

Vincenzo Belgiorno<sup>1</sup>, Vincenzo Naddeo<sup>1,\*</sup>,  
Mona F.N. Secondes<sup>2</sup>, Laura Borea<sup>1</sup>, Florencio C. Ballesteros<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Università di Salerno, Dipartimento di Ingegneria Civile, Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale, Fisciano.

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, University of the Philippines – Diliman, Quezon City, Philippines.

**Sommario** – Il riscontro della presenza nelle acque naturali di composti farmaceutici, anche se a basse concentrazioni, ha recentemente portato ad una crescente consapevolezza del loro potenziale pericolo per la salute. L'inadeguatezza dei processi convenzionali alla completa rimozione di tali contaminanti, rende opportuna la sperimentazione di processi di trattamento avanzati in grado di ottenere un'efficienza di rimozione di tali contaminanti significativa prima dello sversamento dei reflui nel corpo idrico ricevente o del loro riutilizzo. Nel presente studio, è stato investigato un processo ibrido chiamato USAMe<sup>®</sup>, che combina ultrafiltrazione su membrana, adsorbimento con carbone attivo ed ultrasuoni, al fine di valutare la sua influenza sulla rimozione dei contaminanti emergenti. Sono stati scelti come contaminanti target l'amoxicillina, la carbamazepina ed il diclofenac, in quanto maggiormente diffusi e per i rischi ambientali che essi comportano. L'indagine è stata focalizzata sui processi singoli e sulla loro combinazione. È stata, altresì, valutata l'influenza della dose di carbone attivo e della frequenza ultrasonica. I risultati ottenuti hanno mostrato come la combinazione di adsorbimento con ultrasuoni è in grado di migliorare significativamente la rimozione di tali contaminanti dalle acque reflue con una rimozione quasi completa nel processo USAMe<sup>®</sup>, evidenziando la sua potenziale applicazione come un processo di trattamento avanzato.

**Parole chiave:** contaminanti emergenti, composti farmaceutici, amoxicillina, carbamazepina, diclofenac, adsorbimento, filtrazione, ultrasuoni.

## EMERGING CONTAMINANT CONTROL IN WASTEWATER THROUGH THE APPLICATION OF ULTRAFILTRATION ENHANCED BY ULTRASOUND

**Abstract** – The presence of pharmaceutical compounds in natural water, at low concentrations, has led to an increasing awareness of their harm for human health. Therefore, since the conventional processes are not able to remove these contaminants, there is an interest in developing advanced treatment processes able to obtain significant removal efficiency before wastewater disposal or reuse. In the present study, a novel hybrid process

called USAMe<sup>®</sup> which combines membrane ultrafiltration, adsorption with activated carbon and ultrasound has been investigated in order to assess its influence on emerging contaminants removal. Diclofenac, carbamazepine and amoxicillin have been chosen as target contaminants due to their high occurrence in the environment and their significant environmental risks. The investigation has been focused on the single and combined processes. The influence of activated carbon dose and ultrasound frequency has been also assessed. The results observed show that adsorption and ultrasound cavitation are able to significantly improve the removal of emerging contaminants with an almost complete removal in the process USAMe<sup>®</sup>, highlighting its potential as advanced wastewater treatment process.

**Keywords:** emerging contaminants, pharmaceutical compounds, amoxicillin, carbamazepine, diclofenac, adsorption, filtration, ultrasound.

Ricevuto il 8-8-2016. Correzioni richieste il 26-9-2016. Accettazione il 21-12-2016.

## 1. INTRODUZIONE

Le sostanze farmaceutiche, utilizzate per prevenire e combattere le malattie, sono prodotte al fine di garantire la loro massima efficacia ed assicurare, al contempo, la loro resistenza all'inattivazione fin quando non svolgano la funzione prevista. Questo comporta un incompleto metabolismo di tali sostanze nel corpo umano. Esse, difatti, confluiscono negli impianti di trattamento delle acque reflue parzialmente metabolizzate, in forme coniugate e lasciano tali impianti senza essere state totalmente degradate. Il recente diffuso rilevamento di tali composti nell'ambiente (Pal et al. 2010) e la maggiore consapevolezza del loro pericolo per la salute hanno portato alla loro designazione come contaminanti emergenti poiché ancora non normati. La loro persistenza nell'ambiente e l'alta attività biologica che le caratterizza rendono tali sostanze dannose sia a basse che ad alte concentrazioni. Tali contaminanti possono provocare, difatti, alterazioni del sistema endocrino (Mills e Chichester, 2005) ed un incremento della resistenza microbi-

\* Per contatti: Via Giovanni Paolo II, n. 132, 84084 Fisciano (SA). Tel. 089 969333, Fax 089 969620, vнадdeo@unisa.it.

ca ai farmaci (Andersson e Hughes, 2012; Le-Minh et al.; Merlin et al., 2011), possono altresì essere adsorbiti dalle piante (Calderón-Preciado et al., 2011) e bioaccumulati (Jean et al., 2012) nella catena alimentare. Ulteriori rischi sono associati alla perdita di biodiversità (Mills e Chichester, 2005), all'infertilità ed al cancro (Fowler et al., 2012; Hess-Wilson e Knudsen, 2006).

Un farmaco sintetizzato in grandi quantità è l'amoxicillina (AMX), che rientra tra gli antibiotici maggiormente prescritti (Merlin et al., 2011). La sua presenza negli impianti di trattamento delle acque reflue è collegata alla formazione di specie resistenti agli antibiotici. Lo sviluppo di queste specie è promosso dalla presenza di concentrazioni in traccia di antibiotici nei reattori biologici anaerobici ed a biofilm che tipicamente hanno alti tempi di residenza cellulari (Merlin et al., 2011). Altri farmaci venduti in grandi quantità e comunemente utilizzati sono il diclofenac (DCF), considerato un antinfiammatorio altamente tossico e la carbamazepina (CBZ).

L'incremento del limite di rilevabilità degli strumenti analitici ha reso possibile l'individuazione di CBZ a livelli elevati in vari tipi di matrici acquose. La carbamazepina spesso occupa i primi posti nella lista dei contaminanti emergenti in termini di concentrazione e frequenza di rilevamento (Murray et al., 2010). Essa può alterare l'attività di alcuni enzimi ed influenzare le caratteristiche di alimentazione, crescita e riproduzione di organismi non target anche quando è assunta a concentrazioni molto basse (Nassef et al., 2010).

Efficienze di rimozione relativamente basse ed anche negative di DCF e CBZ sono state riscontrate negli impianti di trattamento delle acque reflue (Vieno et al., 2007). Sebbene processi di trattamento avanzati, come i processi di ossidazione avanzata (AOPs), mostrano elevate rimozioni, al contempo, hanno lo svantaggio di incrementare la tossicità degli effluenti (Naddeo et al., 2009) e di produrre composti di trasformazione tossici (Calisto et al., 2010). Un'efficace rimozione dalle principali fonti, in particolare dagli effluenti degli impianti di trattamento delle acque reflue, è fondamentale al fine di ridurre gli effetti nocivi di questi contaminanti emergenti. L'ultrafiltrazione da sola è inefficace per la rimozione di questi contaminanti. Il processo di adsorbimento mediante carboni attivi è stato considerato come un metodo efficace per la rimozione di contaminanti organici in traccia (Knappe et al., 2007), ma la colonna di adsorbimento può essere costosa e richiede un'ul-

teriore fase di separazione. Gli ultrasuoni degradano i contaminanti emergenti (Belgiorno et al., 2007; Naddeo et al., 2009, 2010), ma la completa mineralizzazione di tali composti attraverso la sonolisi è impraticabile. Per ottenere una rimozione efficace, è spesso necessario impiegare metodi alternativi. L'aggiunta di un adsorbente alla membrana migliora la qualità del permeato (Jia et al., 2009). Gli ultrasuoni incrementano le performance del processo di filtrazione, controllando il fouling di membrana (Naddeo et al., 2015a, 2015b), e del processo di adsorbimento, aumentando l'adsorbimento di contaminanti da parte di agenti adsorbenti (Bathen, 2003; Hamdaoui e Naffrechoux, 2009; Landi et al., 2010; Milenković et al., 2013; Zhao et al., 2011).

Il presente studio è rivolto alla combinazione dei singoli processi di ultrasuoni, adsorbimento e filtrazione su membrana in un unico processo ibrido, definito USAMe<sup>®</sup> (brevettato dall'Università degli Studi di Salerno), mediante l'introduzione al sistema di ultrafiltrazione su membrana di carbone attivo in polvere (PAC) e, contemporaneamente, applicando gli ultrasuoni. Il carbone in polvere assorbe i contaminanti e può, inoltre, prevenire l'attaccamento di potenziali agenti foulanti sulla superficie della membrana migliorando, pertanto, la sua permeabilità. L'applicazione combinata degli ultrasuoni (US) può incrementare le performance degli altri due processi poiché la cavitazione comporta effetti fisici e meccanici che, in contemporanea, migliorano l'adsorbimento e controllano il fouling. Obiettivo principale dell'attività condotta è stata la valutazione dell'efficienza di questo processo ibrido nella rimozione di contaminanti emergenti ed il confronto delle sue performance rispetto ai singoli processi di adsorbimento, ultrafiltrazione ed irradiazione ultrasonica. L'influenza di alcuni parametri come la dose di carbone attivo e la frequenza degli ultrasuoni è stata, altresì, investigata.

## 2. MATERIALI E METODI

L'attività sperimentale è stata condotta presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università degli Studi di Salerno.

### 2.1. Reagenti

I composti sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich: DCF (CAS#15307-79-6), CBZ (CAS#298-46-4) ed AMX (CAS#61336-70-7). Il DCF è ca-

ratterizzato da una massa molare pari a 318 g, un valore del  $\log K_{ow}$  di 2,45 e di  $pK_a$  pari a 3,6 (Ace-ro et al., 2010). La CBZ è caratterizzata da una massa molare pari a 236 g, un valore del  $\log K_{ow}$  pari a 4,29 e di  $pK_a$  pari a 4,3 (Comerton et al., 2007). L'AMX è caratterizzata da una massa molare pari a 365 g, un valore del  $\log K_{ow}$  pari a 0,61 e di  $pK_a$  pari a 2,4, 7,4 e 9,6 (Binh et al., 2007). Una concentrazione di 10 mg/L è stata scelta considerando i range di concentrazioni utilizzati in altri studi (Naddeo et al., 2010, 2009; Secondes et al., 2014) ed al fine di identificare le cinetiche ed i meccanismi di rimozione dei contaminanti. In tutte le prove è stato aggiunto al flusso influente una miscela di 10 mg/L di ciascun contaminante CBZ, DCF e AMX in acqua distillata. È stato utilizzato carbone attivo in polvere (PAC) come adsorbente (modello #434454, Carlo Erba Reagenti, Italia).

## 2.2. Setup sperimentale

In questo studio sono stati applicati simultaneamente l'ultrafiltrazione su membrane, l'adsorbimento con carbone attivo in polvere e l'irradiazione ultrasonica in un processo ibrido definito USAMe<sup>®</sup> (brevettato dall'Università di Salerno). In aggiunta agli esperimenti con il processo USAMe<sup>®</sup>, processi di sola ultrafiltrazione (Me) ed ultrafiltrazione combinata con adsorbimento (AMe) sono stati effettuati come test di controllo. Una singola membrana a fibra cava, in polisolfone con un'area effettiva di 0,00066 m<sup>2</sup>, è stata inserita in un tubo di vetro per la raccolta del permeato con un flusso IN-OUT in configurazione cross-flow (Figura 1). Due

pompe peristaltiche (323 S/D, Watson Marlow, UK) sono state impiegate per l'alimentazione ed il flusso di ricircolo. Il flusso di permeato in tutte le prove era costante e pari a 150 L/m<sup>2</sup>h, un valore tipicamente utilizzato per membrane di ultrafiltrazione (Baker, 2004). La pressione di transmembrana (TMP) è stata misurata in linea con un trasduttore di pressione (PCE – 932, PCE Instrument, Italia). I test condotti utilizzando come flusso influente la miscela di contaminanti sono durati per 4 ore. Il permeato è stato campionato ogni 20 minuti durante le varie prove sperimentali. Alla fine dell'esperimento, la membrana è stata pulita mediante controlavaggio e applicazione intermittente degli ultrasuoni. L'assorbanza dell'acqua di lavaggio è stata monitorata regolarmente ed il processo di lavaggio è stato condotto fin quando tale valore fosse trascurabile.

Nel processo AMe, il carbone attivo in polvere è stato pre-depositato sulla membrana prima che l'esperimento iniziasse. Tre dosaggi di carbone attivo (PAC) sono stati utilizzati: 0,75, 1,5 e 4,5 g/m<sup>2</sup> dell'area della membrana. Durante tutto il processo, l'adsorbente circolava all'interno della membrana, nel flusso influente e nella linea di ricircolo. Pertanto, la concentrazione reale di adsorbente nella membrana era inferiore rispetto alla dose iniziale. I test relativi al processo ibrido USAMe<sup>®</sup> sono stati condotti immergendo la membrana in un bagno ultrasonico (TI-H-10, Elma<sup>®</sup>, Germany) riempito con 5 L di acqua distillata. Il bagno è stato impostato alla massima potenza elettrica pari a 800 W che corrisponde ad una densità ultrasonica specifica media, misurata con il metodo colorime-

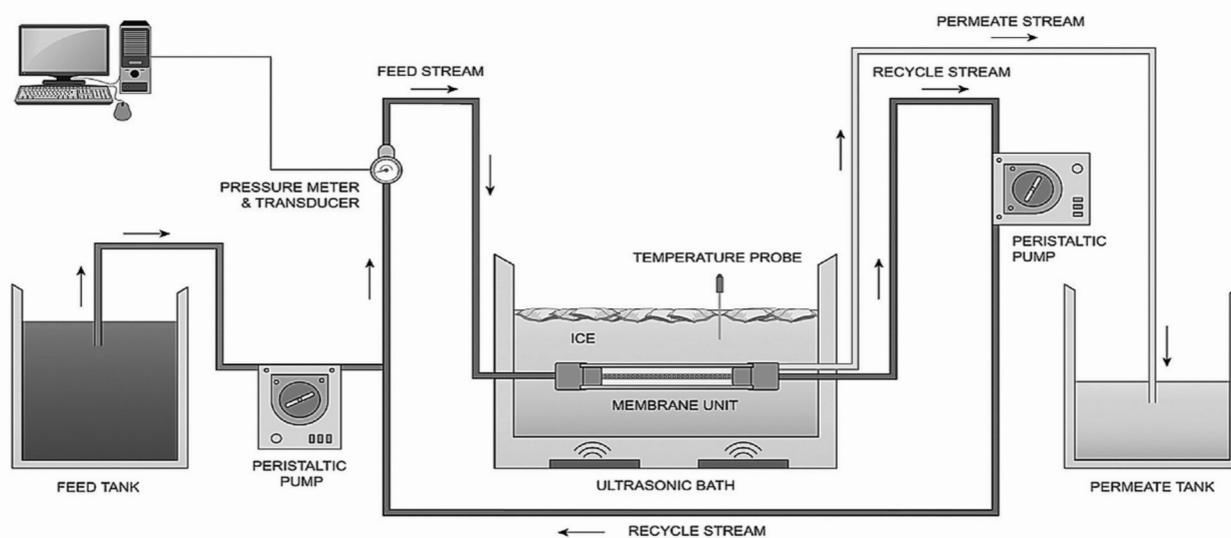


Figura 1 – Illustrazione del processo USAMe<sup>®</sup> (adattata da Secondes et al., 2014)

tro (Mason e Peters, 2002), di 35 W/L e 29 W/L alle frequenze applicate rispettivamente pari a 35 Hz e 130 Hz. Una dose di carbone attivo pari a 0,75 g/m<sup>2</sup> è stata utilizzata nel processo USAMe<sup>®</sup> al fine osservare meglio l'influenza degli ultrasuoni in tempi che erano fattibili per le prove AMe. Gli ultrasuoni sono stati applicati in continuo ed è stata mantenuta una temperatura all'interno del bagno ultrasonico pari a 25± 2°C.

### 2.3. Misurazioni analitiche

La qualità del permeato è stata analizzata utilizzando lo spettrofotometro Lambda 12 UV-Vis (Perkin Elmer, USA) e mediante cromatografia liquidaspettrometria di massa (4000QTrap LC-MS/MS System, Applied Biosystems, Foster City, USA) (Achilleos et al., 2010; Braeutigam et al., 2012) in modalità ESI-positivo con una fase mobile costituita da A: acido formico 0.1% in acqua e B: acetonitrile-acqua (1:1, v/v) (limite di quantificazione inferiore a 1 ng/L). Il limite di rilevamento del metodo era compreso tra 0,9 e 8 ng/L in campioni di acqua. La precisione del metodo, calcolata come deviazione standard relativa, variava da 0,9 al 3,0%. I picchi dell'assorbanza sono stati determinati per il DCF alla lunghezza d'onda di 276 nm, per la CBZ a 284 nm, per l'AMX a 230 nm e per la soluzione contenente tutti e tre i farmaceutici a 282 nm. I valori dell'assorbanza sono stati convertiti in concentrazione utilizzando una curva di calibrazione preparata a partire da soluzioni standard con concentrazioni note di farmaceutici. Una sonda per pH (pH211, Hanna Instruments, USA) è stata utilizzata per monitorare il pH durante il processo a tempi fissati.

## 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 3.1. Ultrafiltrazione su membrana (Me)

I risultati ottenuti in relazione alle prove di sola ultrafiltrazione (Me), riportati in Figura 2, hanno mostrato come la ritenzione da parte della membrana è maggiore nel caso del DCF, seguita dalla CBZ ed, infine, dall'AMX. In relazione alle caratteristiche dei contaminanti emergenti, la ritenzione è correlata ai valori di logKow che sono decrescenti passando dalla CBZ all'AMX come riportato nel paragrafo 2.1. L'adsorbimento di un composto è legato, difatti, alla sua idrofobicità (Florence ed Attwood, 2005) espressa come logKow. Pertanto, in questo studio, l'adsorbimento sulla superficie del-

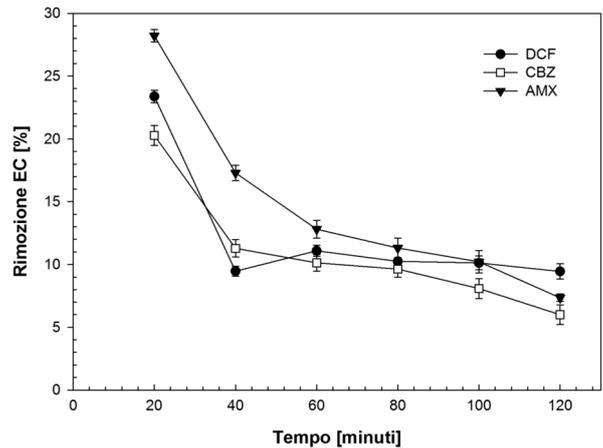


Figura 2 – Rimozione dei contaminanti emergenti dovuta al processo di ultrafiltrazione su membrana ad un flusso pari a 150 L/m<sup>2</sup>h

la membrana è potenzialmente il principale meccanismo di rimozione dei contaminanti emergenti. Questa affermazione è stata verificata anche in altri studi riguardanti la filtrazione di acqua ultrapura contenente contaminanti emergenti (Acero et al., 2010; Comerton et al., 2007).

Come evidenziato in Figura 2, la percentuale di rimozione è più alta all'inizio rientrando in un range tra circa il 20 ed il 30% per tutti e tre i contaminanti e poi diminuisce con il progredire del processo di ultrafiltrazione. Dopo 60 minuti, la percentuale di rimozione è rimasta quasi costante intorno al 10% ed è molto bassa se confrontata con la percentuale di rimozione iniziale.

### 3.2. Processo combinato di ultrafiltrazione ed adsorbimento (AMe)

L'aggiunta del carbone attivo alla membrana ha incrementato drasticamente le efficienze di rimozione da una media percentuale del 10% nel solo processo di ultrafiltrazione fino al 99% nel processo AMe (Figura 3). Questo suggerisce che il processo di adsorbimento su carboni attivi ha un ruolo significativo nella rimozione dei contaminanti emergenti ed è, pertanto, può essere considerato come il principale meccanismo per l'eliminazione di tali composti nel processo AMe. Differenti dosi di PAC sono state testate basandosi su studi precedenti (Cai et al., 2013; Kim et al., 2010, 2009), che hanno impiegato dosi comprese tra i 4,5-80 g/m<sup>2</sup> utilizzando differenti adsorbenti. Nel presente studio sono state utilizzate dosi più basse per evitare di provocare un intasamento del flusso interno-esterno attraverso la membrana. Le tre dosi sono state inizialmen-

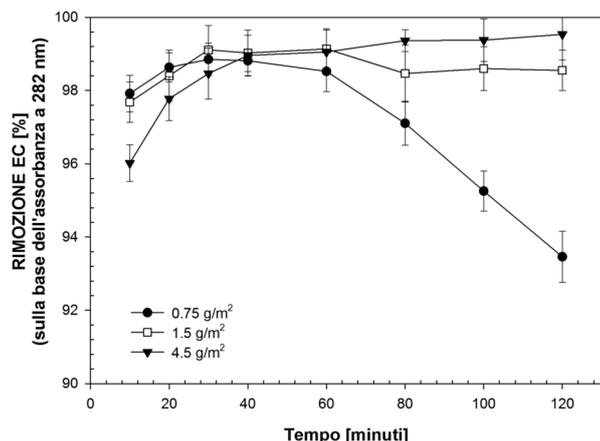


Figura 3 – Rimozione dei contaminanti emergenti nel processo AME ad un flusso di 150 L/m<sup>2</sup>h e differenti dosi di carbone attivo

te testate per due ore. La dose più bassa pari a 0,75 g/m<sup>2</sup> ha comportato un brusco incremento delle efficienze di rimozione all'incirca pari al 99% in 30-40 minuti ma con un successivo rapido declino delle stesse fino ad un valore finale all'incirca pari al 93% (Figura 3). La dose più alta di 4,5 g/m<sup>2</sup> ha mostrato efficienze di rimozione del 99% in un'ora che sono poi aumentate continuamente fino ad un valore finale di 99,5%, come evidenziato in Figura 3. Durante i primi 20 minuti, la rimozione è inversamente proporzionale alla dose di adsorbente. Questo trend iniziale è stato osservato, probabilmente, perché la velocità di cross-flow miscela efficacemente soluzioni con concentrazioni di adsorbente più basse rispetto ad alte concentrazioni di adsorbente. Pertanto, la soluzione con concentrazione di adsorbente più bassa ha il maggior tasso di adsorbimento. Dopo la prima ora, il trend è stato inverso con le dosi più alte che hanno raggiunto efficienze di rimozioni maggiori. Mentre la rimozione si è incrementata con il tempo negli esperimenti con la dose più alta, l'opposto è accaduto quando sono state utilizzate le altre due dosi più basse. La dose più bassa di adsorbente ha causato, difatti, una rimozione di oltre il 99% nei primi 40 minuti per tutti i singoli composti che rapidamente è diminuita a circa il 92%.

Questa diminuzione delle efficienze di rimozione nel tempo è probabilmente dovuta al fatto che i siti di adsorbimento sono stati saturati prima o le particelle di carbone attivo sono state immobilizzate all'interno dei tubi di alimentazione e ricircolo dato che le pareti interne dei tubi erano visibilmente oscurate dopo un determinato lasso temporale. L'adsorbimento su carboni attivi è influenzato da diversi fattori quali le caratteristiche dell'adsor-

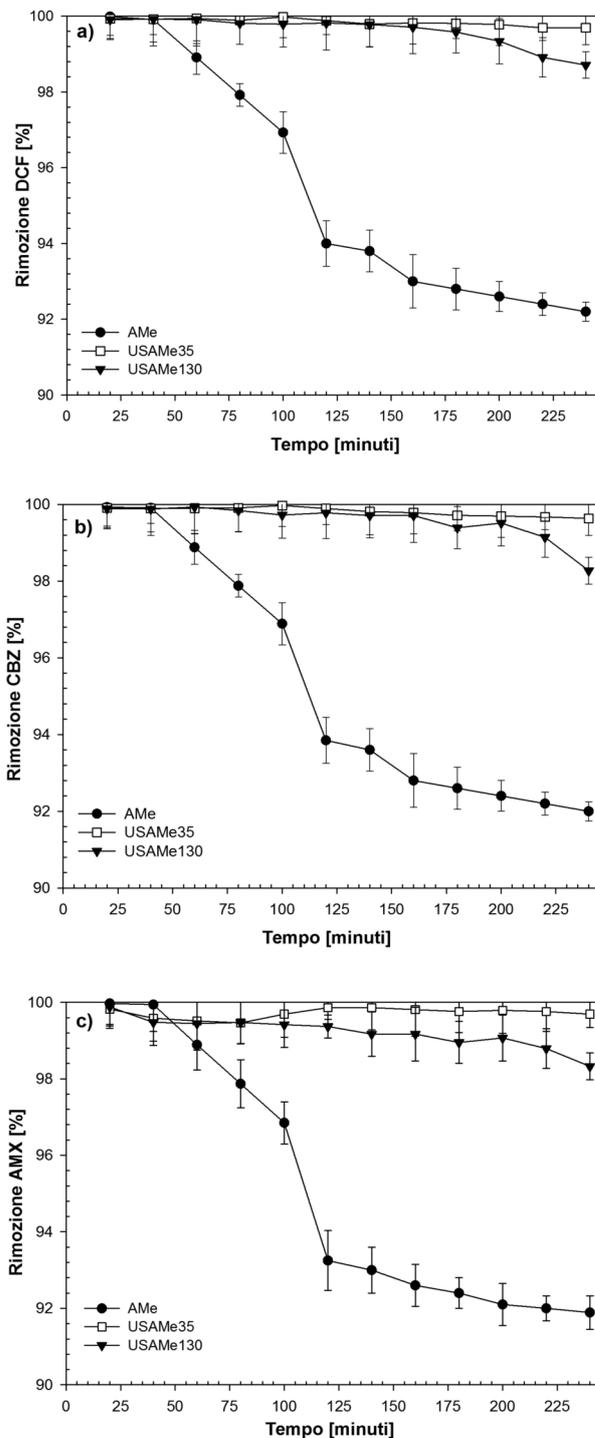
bente utilizzato, le caratteristiche dei contaminanti analizzati come l'idrofobicità, la presenza di altri composti che possono competere per i siti di adsorbimento o il cambiamento delle condizioni della soluzione come il pH (Vieno et al., 2007). Infatti, è stato riscontrato come all'aumentare del tempo di filtrazione, l'influenza delle caratteristiche dei contaminanti emergenti sono prevalse e il trend dell'adsorbimento AMX < CBZ < DCF ha seguito l'ordine dell'incremento del valore di log Kow, riportato al paragrafo 2.2, in accordo alla loro idrofobicità come evidenziato in studi precedenti (Vieno et al., 2007; Torrellas et al., 2015).

### 3.3. Processo combinato di ultrafiltrazione, adsorbimento ed ultrasuoni (USAMe<sup>®</sup>)

Nel processo USAMe<sup>®</sup>, una dose specifica è stata selezionata e testata a frequenza ultrasonica bassa (35 kHz) ed alta (130 kHz). Poiché la rimozione è aumentata fino alla seconda ora alla dose più elevate di PAC utilizzata nel processo AME, la dose inferiore pari a 0,75 g/m<sup>2</sup> è stata scelta per il processo USAMe<sup>®</sup> al fine di osservare l'influenza effettiva dell'applicazione degli ultrasuoni sulla rimozione dei contaminanti emergenti entro un fattibile lasso di tempo.

La Figura 4 mostra i risultati per ciascun contaminante emergente senza ultrasuoni (AME) e con ultrasuoni a 35 kHz (USAMe<sup>®</sup> 35) e 130 kHz (USAMe<sup>®</sup> 130).

Le rimozioni hanno subito un incremento, ottenendo efficienze anche pari al 100%. Questo miglioramento è il risultato della cavitazione, dovuta alla crescita continua ed al collasso delle microbolle formatesi. Mason e Peters (2002) riportano che le forze generate dalla cavitazione creano effetti fisici e chimici. Questi effetti comportano temperature e pressioni estreme all'interno delle bolle che generano, poi, la cavitazione con il collasso delle bolle, specialmente in prossimità delle particelle di carbone attivo e delle pareti delle membrane nel caso del processo USAMe<sup>®</sup>. Inoltre, si genera un effetto del flusso fluido chiamato microstreaming ed un intenso sforzo di taglio quando la velocità del flusso cambia. Questi meccanismi possono provocare la degradazione e la riduzione della dimensione delle particelle di carbone attivo causando un incremento della loro area superficiale o un deterioramento della loro superficie che consente l'introduzione dei contaminanti emergenti negli strati più interni.



**Figura 4 – Rimozione del diclofenac (a), carbamazepina (b) ed amoxicillina (c) nel processo AMe e nel processo ibrido USAMe® ad un flusso di 150 L/m<sup>2</sup>h, 0,75 g/m<sup>2</sup> PAC e due frequenze ultrasoniche 35 kHz e 130 kHz**

L'apparente ritardo iniziale nella rimozione dei contaminanti in presenza degli ultrasuoni nel processo USAMe®, come mostrato in Figura 4, testimonia l'incremento del numero o dell'accessibilità dei siti di adsorbimento. Gli effetti chimici degli ultrasuoni comportano, inoltre, la formazione dei radicali ossidrilici. Le reazioni associate con l'at-

tivazione di queste molecole causano la degradazione sonolitica dei contaminanti emergenti con un'ulteriore miglioramento delle efficienze di rimozione. Considerando che la diminuzione delle efficienze di rimozione riscontrate nel presente studio sono avvenute lentamente anche alle concentrazioni più alte di contaminanti emergenti utilizzate, si può affermare che tale diminuzione sarebbe ancora più graduale nel caso di utilizzo di concentrazioni inferiori di contaminanti emergenti.

### 3.3.1. Influenza della frequenza ultrasonica

Come osservato in Figura 4, le efficienze di rimozione nel processo ibrido sono risultate più alte a frequenze ultrasoniche pari a 35 kHz rispetto a quelle riscontrate a frequenze pari a 130 kHz. Gli effetti della cavitazione dipendono dalla frequenza. Basse frequenze ultrasoniche generano bolle di cavitazioni più grandi che collassano più violentemente, mentre alte frequenze ultrasoniche producono una maggiore quantità di radicali ossidrilici a causa del collasso meno violento (Mason e Peters, 2002). Pertanto, gli effetti meccanici influenzano il processo a frequenze ultrasoniche applicate più basse. L'adsorbimento su carboni attivi è considerato il principale meccanismo di rimozione nel processo AMe. L'aggiunta degli ultrasuoni migliora questo adsorbimento, specialmente a frequenze ultrasoniche pari a 35 kHz rispetto a quelle pari a 130 kHz, a causa dei maggiori effetti meccanici. Il miglioramento dell'adsorbimento su carboni attivi in seguito all'applicazione di basse frequenze ultrasoniche è stato riportato anche in altri studi (Milenković et al., 2013; Zhao et al., 2011). Basse frequenze ultrasoniche aumentano la capacità di adsorbimento incrementando l'area superficiale totale (Thompson e Doraiswamy, 2000) o rendendo i siti di adsorbimento più accessibili grazie al microstreaming e microjets (Milenković et al., 2013). Le efficienze di rimozione alla frequenza di 35 kHz hanno raggiunto valori più alti rispetto ai valori osservati alla frequenza di 130 kHz per il DCF e la CBZ ed hanno mostrato una minima e ritardata diminuzione nel tempo per tutti e tre i contaminanti emergenti evidenziando, pertanto, un incremento del tasso di adsorbimento e della sua capacità. Un miglioramento delle efficienze di rimozione è stato causato nel processo ibrido anche dalla degradazione sonochimica dei contaminanti emergenti. Questa è risultata evidente ad entrambe le frequenze applicate dato che la forma delle curve di assorbimento hanno subito delle modifiche. L'in-

cremento dei valori di assorbanza alle più basse lunghezze d'onda indica la formazione di sottoprodotti a basso peso molecolare, dimostrando l'avvenuta degradazione. La degradazione sonochimica è favorita ad alte frequenze dato che l'energia è diretta alla formazione di radicali ossidrilici più che alla produzione di grandi bolle (Mason e Peters, 2002). In questo studio, il contributo della degradazione sonochimica, in aggiunta al processo di adsorbimento, è stato, difatti, maggiormente significativo alla frequenza di 130 kHz. La degradazione sonochimica è un processo lento (Hartmann et al., 2008), quindi, nelle prime fasi quando le rimozioni erano alte, gli ultrasuoni alla frequenza di 130 kHz hanno contribuito a migliorare il processo di adsorbimento. Questo è possibile perché gli effetti chimici comportano, comunque, un miglioramento del trasferimento di massa e di flusso fluido. Alte frequenze ultrasoniche aiutano effettivamente inizialmente l'adsorbimento sulla superficie del carbone attivo, la continua diminuzione delle efficienze di rimozione indica, però, che l'adsorbimento era ancora il principale meccanismo di rimozione, in particolare durante la prima ora di trattamento quando il contributo della sonolisi è minimale rispetto a quello dell'adsorbimento. Se il contributo della sonolisi fosse stata significativa, sarebbero risultate rimozioni maggiori nelle fasi successive del processo.

I risultati ottenuti ad entrambe le frequenze suggeriscono che l'aggiunta di ultrasuoni nel processo ibrido migliora l'adsorbimento dei contaminanti emergenti sul carbone attivo più che la loro degradazione.

### 3.3.2. Rimozione dei contaminanti emergenti

Nella Figura 4a, si può notare come la rimozione del DCF è aumentata quasi fino al 100% ad entrambe le frequenze applicate durante la prima ora. Alla frequenza di 35 kHz, la rimozione è diminuita lentamente ma ha mantenuto un'alta percentuale di rimozione pari al 99,7% dopo 4 ore. Una diminuzione più pronunciata è iniziata alla terza ora di applicazione di una frequenza pari a 130 kHz ed è terminata con un valore di rimozione pari al 99%. In confronto agli altri composti, il diclofenac ha mostrato percentuali di rimozioni più elevate. Ciò può essere attribuibile a due fattori: degradazione sonochimica e miglioramento dell'adsorbimento a causa degli ultrasuoni applicati. Dato che il DCF è un acido debole, piccoli cambiamenti di pH avvengono come conseguenza della cavitazione e la sonolisi comporta grandi cambiamenti nella per-

centuale di ionizzazione (Pandit, 2007). Questi cambiamenti favoriscono la presenza di forme non ionizzate riducendo le forze repulsive e migliorando l'adsorbimento. Per quanto concerne la degradazione, studi confermano l'efficace degradazione del DCF mediante sonolisi (Hartmann et al., 2008; Naddeo et al., 2010).

Nel caso della CBZ, le rimozioni riscontrate sono leggermente più basse rispetto a quelle del DCF a causa del comportamento molto simile dei due composti. Entrambi sono, difatti, acidi deboli e moderatamente idrofobici. Tuttavia, la CBZ è inferiore al DCF per entrambi aspetti.

Una tendenza differente è stata rivelata per l'AMX dove un significativo miglioramento è stato osservato dopo la prima ora. Dal ventesimo al quarantesimo minuto, quando il processo AMe ha mostrato la massima rimozione dell'AMX, gli ultrasuoni hanno avuto un effetto negativo. Questi potrebbero aver causato, difatti, il desorbimento dell'AMX dato che questo fenomeno è stato osservato in altri studi (Hamdaoui e Naffrechoux, 2009; Juang et al., 2006). Le forze meccaniche causate dalla cavitazione possono avere portato ad una rottura delle particelle di carbone e rilasciato alcune delle particelle adsorbite, come per esempio la AMX che ha un valore di  $K_{ow}$  più basso, alterando l'adsorbimento. Con il progredire del processo, la dimensione delle particelle di PAC si è stabilizzata ed esse hanno iniziato ad adsorbire i composti avendo maggiore superficie a disposizione. Dopo un'ora, un significativo miglioramento nella rimozione è stato osservato, specialmente alle frequenze ultrasoniche più basse, raggiungendo una rimozione di quasi il 100% in 2 ore. Questa percentuale di rimozione si è mantenuta quasi costante nel tempo con una leggera diminuzione fino al raggiungere un valore pari al 99,7% dopo 4 ore. Alla frequenza ultrasonica di 130 kHz, i miglioramenti osservati sono stati inferiori e la diminuzione delle efficienze di rimozione nel tempo è risultata più pronunciata anche se sempre più alta rispetto alla rimozione senza ultrasuoni.

## 4. CONCLUSIONI

Lo studio ha mostrato le potenzialità del processo USAMe® nella rimozione dei contaminanti emergenti con il raggiungimento di alte efficienze di rimozione per tutti e tre i composti farmaceutici investigati. Tale risultato è dovuto principalmente al processo di adsorbimento di tali composti sul carbone attivo utilizzato come adsorbente. L'irradia-

zione ultrasonica ha migliorato ulteriormente questo adsorbimento. Il processo di ultrafiltrazione da solo (Me) ha mostrato, difatti, solo un 10% di efficienza di rimozione dei contaminanti emergenti. Nel processo AMe, l'adsorbimento iniziale dei contaminanti emergenti è apparentemente influenzato dalla presenza di altri componenti nella miscela. Tuttavia, all'aumentare del tempo di filtrazione, l'influenza delle caratteristiche dei contaminanti emergenti sono prevalse e il trend dell'adsorbimento è stato  $AMX < CBZ < DCF$  in accordo all'incremento del valore del  $\log K_{ow}$  e, pertanto, all'idrofobicità. L'aggiunta del carbone attivo ha aumentato, difatti, considerevolmente le efficienze di rimozione approssimativamente fino al 99%, ma un'apparente diminuzione di tale rimozione è stata osservata nel tempo.

Nel processo USAMe<sup>®</sup>, l'irradiazione ultrasonica ad entrambe le frequenze investigate ha mostrato elevate efficienze di rimozione e ha ritardato il loro decremento nel tempo. L'applicazione degli ultrasuoni ha migliorato, infatti, ulteriormente le efficienze di rimozione fino a quasi il 100%. Le migliori performance rilevate alla frequenza di 35 kHz sono state causate dalla maggiore cavitazione che avviene a tale frequenza con il collasso delle bolle caratterizzate da dimensioni maggiori. In tal caso si sviluppano forze che migliorano l'adsorbimento e causano in una certa misura la degradazione sonochimica. L'irradiazione ultrasonica e la presenza di altri composti nel flusso di alimentazione hanno notevolmente migliorato la rimozione dell'amoxicillina. In generale, il DCF viene rimosso maggiormente rispetto agli altri contaminanti emergenti investigati perché ha una più alta idrofobicità e la tendenza ad essere degradato mediante sonolisi.

Studi futuri saranno rivolti all'applicazione del processo USAMe<sup>®</sup> alle acque reflue reali al fine di comprendere l'effetto della sostanze organiche naturali sulla rimozione dei contaminanti emergenti.

L'utilizzo di acque reflue reali come flusso influente consentirà, altresì, l'analisi del fouling di membrana e di investigare il contributo alla sua rimozione offerto dal processo USAMe<sup>®</sup>.

## 5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Acero, J.L., Benitez, F.J., Teva, F., Leal, A.I., (2010). Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chem. Eng. J.* 163: 264-272. Doi:10.1016/j.cej.2010.07.060.

Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D., (2010). Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chem. Eng. J.* 161: 53-59. Doi:10.1016/j.cej.2010.04.020.

Andersson, D.I., Hughes, D., (2012). Evolution of antibiotic resistance at non-lethal drug concentrations. *Drug Resist. Updat.* 15: 162-172. Doi:10.1016/j.drug.2012.03.005.

Baker, R., (2004). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons.

Bathen, D., (2003). Physical waves in adsorption technology an overview. *Sep. Purif. Technol.* 33: 163-177. Doi:10.1016/S1383-5866(03)00004-2.

Belgiorno, V., Rizzo, L., Fatta, D., Della Rocca, C., Lofrano, G., Nikolaou, A., Naddeo, V., Meric, S., (2007). Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination* 215: 166-176. Doi:10.1016/j.desal.2006.10.035.

Binh, C.T.T., Heuer, H., Gomes, N.C.M., Kotzerke, A., Fulle, M., Wilke, B.-M., Schloter, M., Smalla, K., (2007). Short-term effects of amoxicillin on bacterial communities in manured soil. *FEMS Microbiol. Ecol.* 62: 290-302. Doi:10.1111/j.1574-6941.2007.00393.x.

Braeutigam, P., Franke, M., Schneider, R.J., Lehmann, A., Stolle, A., Ondruschka, B., (2012). Degradation of carbamazepine in environmentally relevant concentrations in water by Hydrodynamic-Acoustic-Cavitation (HAC). *Water Res.* 46: 2469-2477. Doi:10.1016/j.watres.2012.02.013.

Cai, Z., Wee, C., Benjamin, M.M., (2013). Fouling mechanisms in low-pressure membrane filtration in the presence of an adsorbent cake layer. *J. Membr. Sci.* 433: 32-38. Doi:10.1016/j.memsci.2013.01.007.

Calderón-Preciado, D., Matamoros, V., Bayona, J.M., (2011). Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. *Sci. Total Environ.* 412-413, 14-19. Doi:10.1016/j.scitotenv.2011.09.057.

Calisto, V., Domingues, M.R.M., Erny, G.L., Esteves, V.I., (2011). Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry. *Water Res.* 45: 1095-1104. Doi:10.1016/j.watres.2010.10.037.

Comerton, A.M., Andrews, R.C., Bagley, D.M., Yang, P., (2007). Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. *J. Membr. Sci.* 303: 267-277. Doi:10.1016/j.memsci.2007.07.025.

Florence, A.T., Attwood, D., (2005). *Physicochemical Principles of Pharmacy*, 4th Revised edition. ed. Pharmaceutical Press.

Fowler, P.A., Bellingham, M., Sinclair, K.D., Evans, N.P., Pocar, P., Fischer, B., Schaedlich, K., Schmidt, J.-S., Amezaga, M.R., Bhattacharya, S., Rhind, S.M., O'Shaughnessy, P.J., (2012). Impact of endocrine-disrupting compounds (EDCs) on female reproductive health. *Mol. Cell. Endocrinol.* 355: 231-239. Doi:10.1016/j.mce.2011.10.021.

Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., (2009). Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 16: 15-22. Doi:10.1016/j.ultsonch.2008.05.008.

- Hess-Wilson, J.K., Knudsen, K.E., (2006). Endocrine disrupting compounds and prostate cancer. *Cancer Lett.* 241: 1-12. Doi:10.1016/j.canlet.2005.10.006.
- Jean, J., Perrodin, Y., Pivot, C., Trepo, D., Perraud, M., Droguet, J., Tissot-Guerraz, F., Locher, F., (2012). Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents. *J. Environ. Manage.* 103: 113-121. Doi:10.1016/j.jenvman.2012.03.005.
- Juang, R.-S., Lin, S.-H., Cheng, C.-H., (2006). Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 13: 251-260. Doi:10.1016/j.ultsonch.2005.05.001.
- Kim, J., Cai, Z., Benjamin, M.M., (2010). NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system. *J. Membr. Sci.* 349: 35-43. Doi:10.1016/j.memsci.2009.11.017.
- Kim, K.-Y., Kim, H.-S., Kim, J., Nam, J.-W., Kim, J.-M., Son, S., (2009). A hybrid microfiltration-granular activated carbon system for water purification and wastewater reclamation/reuse. *Desalination* 243: 132-144. Doi:10.1016/j.desal.2008.04.020.
- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at  $\mu\text{g L}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Res.* 44: 545-554. Doi:10.1016/j.watres.2009.09.059.
- Knappe, D.R.U., Rossner, A., Snyder, S., Strickland, C., (2007). Alternative Adsorbents for the Removal of Polar Organic Contaminants. American Water Works Research Foundation.
- Landi, M., Naddeo, V., Belgiorno, V., (2010). Influence of ultrasound on phenol removal by adsorption on granular activated carbon. *Desalination Water Treat.* 23: 181-186. Doi:10.5004/dwt.2010.1992.
- Le-Minh, N., Khan, S.J., Drewes, J.E., Stuetz, R.M., (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res.* 44: 4295-4323. Doi:10.1016/j.watres.2010.06.020.
- Mason, T.J., Peters, D., (2002). *Practical Sonochemistry: Power Ultrasound Uses and Applications*, Second Edition. ed. Woodhead Publishing.
- Membrane Filtration Guidance Manual by EPA | Desalination.com (Guidance Manual), (2005). US EPA, United States of America.
- Merlin, C., Bonot, S., Courtois, S., Block, J.-C., (2011). Persistence and dissemination of the multiple-antibiotic-resistance plasmid pB10 in the microbial communities of wastewater sludge microcosms. *Water Res.* 45: 2897-2905. Doi:10.1016/j.watres.2011.03.002.
- Milenković, D.D., Bojić, A.L., Veljković, V.B., (2013). Ultrasound-assisted adsorption of 4-dodecylbenzene sulfonate from aqueous solutions by corn cob activated carbon. *Ultrason. Sonochem.* 20: 955-962. Doi:10.1016/j.ultsonch.2012.10.016.
- Mills, L.J., Chichester, C., (2005). Review of evidence: Are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations? *Sci. Total Environ.* 343: 1-34. Doi:10.1016/j.scitotenv.2004.12.070.
- Murray, K.E., Thomas, S.M., Bodour, A.A., (2010). Prioritizing research for trace px1.
- Naddeo V, Borea L, Belgiorno V (2015b) Sonochemical control of fouling formation in membrane ultrafiltration of wastewater: Effect of ultrasonic frequency. *J Water Process Eng* 8:e92-e97. Doi: 10.1016/j.jwpe.2014.12.005.
- Naddeo, V., Belgiorno, V., Kassinos, D., Mantzavinos, D., Meric, S., (2010). Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters. *Ultrason. Sonochem.* 17: 179-185. Doi:10.1016/j.ultsonch.2009.04.003.
- Naddeo, V., Meric, S., Kassinos, D., Belgiorno, V., Guida, M., (2009). Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. *Water Res.* 43: 4019-4027. Doi:10.1016/j.watres.2009.05.027.
- Nassef, M., Kim, S.G., Seki, M., Kang, I.J., Hano, T., Shimasaki, Y., Oshima, Y., (2010). In ovo nanoinjection of triclosan, diclofenac and carbamazepine affects embryonic development of medaka fish (*Oryzias latipes*). *Chemosphere* 79: 966-973. Doi:10.1016/j.chemosphere.2010.02.002.
- Pal, A., Gin, K.Y.-H., Lin, A.Y.-C., Reinhard, M., (2010). Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total Environ.* 408: 6062-6069. Doi:10.1016/j.scitotenv.2010.09.026.
- Pandit, N.K., (2007). *Introduction To The Pharmaceutical Sciences*. Lippincott Williams & Wilkins.
- Saravia, F., Frimmel, F.H., (2008). Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination* 224: 168-171. Doi:10.1016/j.desal.2007.02.089.
- Secondes, M.F.N., Naddeo, V., Belgiorno, V., Ballesteros Jr., F., (2014). Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *J. Hazard. Mater.* 264: 342-349. Doi:10.1016/j.jhazmat.2013.11.039.
- Thompson, L.H., Doraiswamy, L., (2000). The rate enhancing effect of ultrasound by inducing supersaturation in a solid-liquid system. *Chem. Eng. Sci.* 55: 3085-3090. Doi:10.1016/S0009-2509(99)00481-9.
- Vieno, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., (2007). Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Res.* 41: 1001-1012. Doi:10.1016/j.watres.2006.12.017.
- Zhao, D., Cheng, J., Vecitis, C.D., Hoffmann, M.R., (2011). Sorption of Perfluorochemicals to Granular Activated Carbon in the Presence of Ultrasound. *J. Phys. Chem. A* 115: 2250-2257. Doi:10.1021/jp111784k.

### RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato effettuato grazie alla collaborazione scientifica tra il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università degli Studi di Salerno, l'Università delle Filippine – Dili-man e l'Università di Negros Occidental – Recoletos. L'attività di ricerca è stata finanziata dal progetto PRIN intitolato “Contaminanti emergenti in aria, acqua e suolo: dalla sorgente all'ambiente marino”, finanziato dal MIUR e dal progetto FARB finanziato dall'Università degli Studi di Salerno. Si ringrazia la dott.ssa Anna Farina e il sig. Paolo Napodano per l'assistenza fornita in laboratorio.



# INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2016 è sostenuta da:

