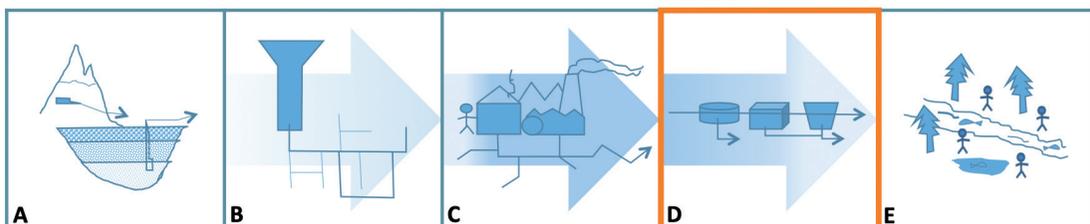


QUADERNI AUSIR **D-4**

processi di ossidazione avanzata (AOPs) nel trattamento dei rifiuti liquidi

a cura di
Eleonora Aneggi



Stampa

Impressum, Marina di Carrara (Ms)

© **FORUM** 2023

Editrice Universitaria Udinese

FARE srl con unico socio

Società soggetta a direzione e coordinamento

dell'Università degli Studi di Udine

Via Palladio, 8 – 33100 Udine

Tel. 0432 26001

www.forumeditrice.it

ISBN 978-88-3283-423-9

QUADERNI AUSIR D-4

**processi di ossidazione avanzata (AOPs)
nel trattamento dei rifiuti liquidi**

**a cura di
Eleonora Aneggi**

INDICE

| | | |
|---|----|----|
| Prefazione | p. | 7 |
| 1. Introduzione | » | 11 |
| 2. Processi di ossidazione avanzata | » | 15 |
| 2.1. Ossidazione a umido | » | 16 |
| 2.2. Trattamenti con ozono | » | 18 |
| 2.3. Trattamenti con UV | » | 19 |
| 2.4. Trattamenti con plasma non termico | » | 21 |
| 2.5. Trattamenti con metodo Fenton | » | 24 |
| 2.5.1. <i>Trattamenti con metodo Fenton omogeneo</i> | » | 25 |
| 2.5.2. <i>Trattamenti con metodo Fenton eterogeneo</i> | » | 27 |
| 3. Processi Fenton eterogenei: casi studio | » | 31 |
| 3.1. Sviluppo di catalizzatori eterogenei altamente attivi per processi Fenton per la degradazione dell'ibuprofene | » | 34 |
| 3.2. Ottimizzazione di catalizzatori di ferro e rame supportati su zirconia per processi Fenton | » | 42 |
| 3.3. Rimozione di sostanze organiche dal percolato di discarica mediante processo Fenton con catalizzatori a base di rame | » | 53 |
| 3.4. Sviluppo di un metodo per una semplice e rapida valutazione preliminare dell'efficacia di detossificazione di un rifiuto liquido | » | 62 |
| 3.5. Rifiuti di scaglie di acciaio utilizzati come catalizzatore per il trattamento del percolato di discarica con processo Fenton | » | 68 |
| 4. Conclusioni | » | 77 |
| Bibliografia | » | 79 |

PREFAZIONE

Questo report riporta i risultati preliminari ottenuti nel percorso di ricerca sui *Processi di ossidazione avanzata (AOPs) nel trattamento dei rifiuti liquidi*. La ricerca si focalizza sulla necessità di trattare opportunamente i rifiuti liquidi per poterli poi introdurre nel sistema di depurazione del Ciclo Idrico Integrato. Tali rifiuti, infatti, solitamente non possono essere direttamente convogliati in fognatura perché difficilmente rispettano i parametri di legge e non verrebbero efficacemente trattati in un sistema di depurazione convenzionale.

L'idea alla base del progetto di ricerca che riguarda il presente elaborato è di ottimizzare i processi di ossidazione avanzata per poter gestire nel modo migliore i rifiuti liquidi, riducendone significativamente il carico inquinante dovuto alle sostanze organiche refrattarie e poterli rendere idonei ai trattamenti convenzionali.

Le innovazioni tecnologiche nella gestione delle risorse idriche sono necessarie per risolvere le sfide del cambiamento climatico, della carenza di risorse, dei contaminanti emergenti, urbanizzazione, sviluppo sostenibile e cambiamenti demografici. In particolare, le tecniche convenzionali di trattamento di acque reflue e rifiuti liquidi sono spesso limitate dalla presenza di materia organica scarsamente biodegradabile.

Al giorno d'oggi l'uso di processi convenzionali per il trattamento di acque reflue e rifiuti liquidi sta diventando sempre più problematico, principalmente a causa della presenza di materia organica biorecalcitrante.

I rifiuti liquidi possono essere prodotti da tutti i settori dell'attività antropica compresi i processi industriali e possono essere suddivisi in sottogruppi a seconda della loro natura e del loro rischio tossicologico. Pertanto, è necessaria una tecnologia efficace per affrontare questi inquinamenti altamente concentrati, tossici e non biodegradabili. Questa tipologia di rifiuti liquidi necessita di sistemi di trattamento avanzati, e in particolare di ossidazioni in presenza di ossidanti molto forti, in grado di degradare efficacemente molecole refrattarie.

Processi di ossidazione avanzati come Fenton, processi Fenton-like e ibridi sono stati impiegati con successo per il trattamento di diversi tipi di acque reflue e rifiuti liquidi.

In questo studio abbiamo sviluppato e ottimizzato formulazioni catalitiche per il loro utilizzo in sistemi di trattamento di tipo Fenton eterogeneo, un processo di ossidazione avanzata che risulta essere particolarmente promettente. La ricerca si è focalizzata, non solo sulla riduzione complessiva del carico inquinante ma anche sulla valutazione della formazione di sottoprodotti pericolosi per l'uomo e per l'ambiente durante il processo di trattamento. È infatti fondamentale capire le trasformazioni in atto e verificare che durante il trattamento stesso non si vengano a formare sottoprodotti indesiderati, ma che la reazione porti effettivamente a una detossificazione del rifiuto liquido e alla formazione di prodotti ossidati più biodegradabili rispetto a quelli di partenza. Per questo motivo durante lo studio sono sempre stati analizzati sia la degradazione delle sostanze organiche sia la loro mineralizzazione ovvero la trasformazione in CO_2 e H_2O . Il miglior processo è quello che produce i più elevati livelli di mineralizzazione.

In una prima fase si sono sviluppate e studiate formulazioni a base di ferro e rame supportati su zirconia per il trattamento di una soluzione modello a base di ibuprofene. L'ibuprofene è stato scelto perché rappresentativo dei reflui liquidi di origine farmaceutica e perché ampiamente studiato in letteratura consentendo quindi un confronto con altre soluzioni e studi.

Successivamente la ricerca si è focalizzata sul trattamento del percolato di discarica. Il percolato è stato scelto come rifiuto liquido reale complesso. Infatti, il percolato di discarica è un rifiuto liquido fortemente inquinato che rappresenta un importante problema ambientale. Il percolato è una miscela molto eterogenea di molecole con migliaia di composti diversi e difficile da degradare con sistemi di trattamento convenzionali.

Nella seconda parte dello studio non ci si è solo concentrati sull'ottimizzazione delle formulazioni catalitiche con trattamento Fenton, ma ci si è anche focalizzati sullo sviluppo di un metodo facile e rapido per una valutazione preliminare dell'efficacia di detossificazione di un rifiuto liquido. Questo studio, per la prima volta, ha suggerito con successo un nuovo modo per monitorare le prestazioni qualitative della reazione Fenton utilizzando la risonanza magnetica nucleare protonica (^1H NMR). Infatti, ha evidenziato la possibilità di utilizzare l'abbattimento qualitativo di specifiche classi di composti come gli organici aromatici e alogenati mediante

analisi ^1H NMR, UV e AOX come veloce e semplice strumento preliminare per una prima approssimazione della riduzione del rischio ecotossicologico e di riservare i più complessi test di tossicità ai processi catalitici più promettenti.

Infine, ci si è occupati di utilizzare un rifiuto solido per il trattamento di un rifiuto liquido, in una perfetta ottica di economia circolare. I rifiuti di acciaio (*Steel Scale Waste*, SSW), uno dei sottoprodotti della produzione di acciaio, si formano sulla superficie dei monoliti di acciaio durante i loro trattamenti termici ad alta temperatura che vengono effettuati dopo la fusione per migliorare le microstrutture e le proprietà dell'acciaio. I SSW contengono ossidi di ferro e frazioni minori di altri ossidi metallici in funzione della composizione dell'acciaio; viene generalmente chiamato dai metallurgisti 'calamina' e attualmente viene smaltito prevalentemente in discarica. Lo smaltimento di grandi volumi di rifiuti solidi metallici può perturbare l'equilibrio ambientale del suolo e delle acque sotterranee.

Il SSW è ricco di contenuto di ferro e pertanto abbiamo investigato il suo utilizzo come catalizzatore eterogeneo per il trattamento dei rifiuti liquidi. Questo concetto di utilizzo dei rifiuti solidi per il trattamento dei rifiuti liquidi è molto importante per raggiungere gli obiettivi di crescita sostenibile e minimizzazione dei rifiuti. In questa ricerca abbiamo studiato la capacità catalitica dei rifiuti di scaglie di acciaio come possibile catalizzatore eterogeneo in reazioni tipo Fenton per il trattamento di rifiuti liquidi complessi come il percolato di discarica.

La novità di questo studio consiste nella conversione di un rifiuto (SSW) in un prodotto di valore, ovvero un catalizzatore estremamente efficiente per il trattamento dei rifiuti liquidi mediante tecnologia Fenton-like.

Vengono quindi qui riportati e descritti i principali risultati ottenuti durante le ricerche approfondite condotte in questa parte di progetto e pubblicate su importanti riviste internazionali.

1. INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni, la massiccia industrializzazione e urbanizzazione ha provocato un enorme stress per l'ambiente. L'acqua, essendo il pilastro fondamentale dell'ambiente, è stata la più colpita e numerosi inquinanti organici vengono continuamente rilevati nelle acque sotterranee e superficiali. La contaminazione dell'acqua ha sollevato un allarme per la comunità scientifica perché ha gravi conseguenze non solo per gli esseri umani ma anche per l'ecosistema (Kolpin et al., 2002). Per salvaguardare gli standard di qualità dei corpi idrici, è fondamentale gestire con attenzione questa preziosa risorsa, soprattutto di fronte alle sfide attuali: cambiamenti climatici, crescita demografica, urbanizzazione e inquinamento.

Le innovazioni nella tecnologia dell'acqua sono fondamentali per trovare soluzioni a questi problemi essenziali.

Una caratteristica fondamentale è l'inquinamento di origine antropica costantemente introdotto nell'ambiente (Bokare e Choi, 2014). Al giorno d'oggi, nell'ambiente acquatico europeo sono presenti più di 700 inquinanti emergenti, i loro metaboliti e prodotti di trasformazione.

L'elenco dei composti e delle sostanze chimiche emergenti è notevolmente ampio e in continua crescita con l'introduzione di nuovi composti commerciali, lo smaltimento di sostanze chimiche e l'ulteriore identificazione di nuove molecole che include prodotti farmaceutici e per la cura personale (PPCP), pesticidi, sostanze chimiche che alterano il sistema endocrino (EDC), prodotti chimici industriali, tensioattivi e batteri resistenti agli antibiotici (Gavrilescu et al., 2015).

I processi di trattamento convenzionali (sedimentazione e trattamento biologico) non sono in grado di rimuovere questi microinquinanti e quindi sono necessarie tecnologie innovative (Chan et al., 2009; Glassmeyer et al., 2005; Gogate e Pandit, 2004; Kasprzyk-Hordern et al., 2008; Kim et al., 2007; Kim et al., 2008; Metz e Ingold, 2014; Quinn et al., 2008).

I processi di ossidazione avanzata (AOPs) si sono dimostrati efficaci per il trattamento di inquinanti organici persistenti (Andreozzi et al., 1999; Bello

e Raman, 2019; Boczkaj e Fernandes, 2017; Glaze e Kang, 1989; Mousset e Dionysiou, 2020; Rueda Márquez et al., 2018; Salimi et al., 2017; Wang e Zhuan, 2020). Le tecnologie AOPs sono caratterizzate dalla formazione di specie temporanee, fundamentalmente radicali idrossilici ($\bullet\text{OH}$) che attaccano gli inquinanti specifici e li ossidano (Fakhru'l-Razi et al., 2009; Ioannou et al., 2015; Shahidi et al., 2015; Tiya-Djowe et al., 2016). Le caratteristiche chiave che rendono gli AOP superiori ad altri processi sono la loro capacità di funzionare in condizioni prossime a quelle ambiente, la natura non selettiva dei radicali $\bullet\text{OH}$ e la conversione di inquinanti in prodotti non tossici come CO_2 e H_2O (Neyens e Baeyens, 2003).

Le tecniche AOPs possono anche essere integrate con processi biologici esistenti come strategia di pretrattamento per il trattamento di flussi di acque reflue fortemente inquinate (Oller et al., 2011).

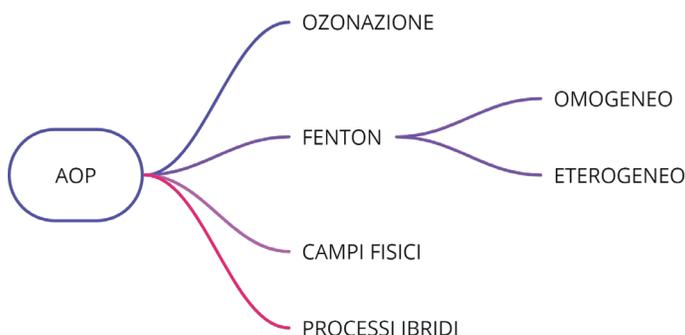
Esistono diversi tipi di AOPs basati sul meccanismo di generazione di $\bullet\text{OH}$. Nel caso specifico del trattamento di acque reflue con tecnologie di ossidazione avanzata si fa riferimento principalmente a tre processi che sfruttano tre particolari reagenti per creare i radicali: l'ozonazione, che sfrutta la molecola di ozono (O_3); le reazioni Fenton e Fenton eterogeneo, che sfruttano il perossido di idrogeno (H_2O_2) (Hussain et al., 2020) e le reazioni che impiegano campi fisici, come campi elettrici, microonde, ultravioletti, ultrasuoni ecc. (Comninellis et al., 2008; John e Shaik, 2015; Lahkimi et al., 2007; Rayaroth et al., 2016), come riassunto in Figura 1.1. I radicali ossidrilici vengono prodotti con l'aiuto di uno o più ossidanti primari (come l'ozono, il perossido d'idrogeno, l'ossigeno) e/o sorgenti di energia (come, ad esempio, la luce ultravioletta), e/o catalizzatori (Hussain et al., 2021a).

I trattamenti che coinvolgono campi fisici non sono stati ancora ampiamente adottati su scala industriale per un trattamento affidabile delle acque reflue a causa dell'elevato costo energetico.

Nonostante i processi ossidativi che sfruttano i radicali $\bullet\text{OH}$ siano in uso dalla fine dell'Ottocento, come le reazioni che impiegano reagenti Fenton, l'utilizzo di queste specie ossidanti nel trattamento delle acque iniziò a riscuotere l'interesse della comunità scientifica per la prima volta verso la fine degli anni '80 del secolo scorso (Neyens e Baeyens, 2003).

Il crescente interesse verso la rigenerazione dell'acqua dolce come risorsa, insieme a norme sempre più stringenti in materia di inquinamento idrico, sta spingendo per l'adozione su vasta scala di questa tipologia di processi chimici negli impianti di trattamento.

Fig. 1.1. Schema riassuntivo dei principali processi di ossidazione avanzata.



Tra i vantaggi dei processi avanzati di ossidazione c'è la possibilità di rimuovere i composti organici inquinanti nella fase acquosa, senza trasferirli o concentrarli in un'altra fase che andrà trattata e gestita con la dovuta cautela in un secondo momento.

Un altro grande vantaggio è la non selettività della specie radicalica impiegata: lo ione ossidrilico ha una reattività così elevata che può attaccare un elevato numero di specie diverse, presenti contemporaneamente nella matrice da trattare. In alcuni casi può anche avere un effetto sanificante, andando ad aggredire ed eliminando alcuni microorganismi patogeni. Uno dei limiti principali che accompagna questa tecnica è il costo elevato del continuo apporto di reagenti richiesto, in quanto è necessario produrre una quantità di radicali $\bullet\text{OH}$ proporzionale alla quantità di contaminanti da rimuovere (Zhang et al., 2019). Un altro limite riguarda la necessità di dover pretrattare il refluo modificando il pH della matrice affinché si raggiungano le condizioni ideali per il processo (Zhang et al., 2019). Su ampia scala questo significa fornire al sistema ingenti quantità di specie chimiche in grado di regolare il valore del pH, aumentando i costi di gestione del processo e dovendo prevedere anche un successivo trattamento di neutralizzazione.

In questo report discuteremo prima brevemente delle tecniche AOPs utilizzate per il trattamento delle acque reflue e dei rifiuti liquidi, per poi esaminare il processo Fenton tradizionale e infine concentrarsi sulla reazione Fenton-like eterogenea, in particolare sulla ricerca svolta su questa tematica dal gruppo di lavoro dell'Università degli Studi di Udine.

2. PROCESSI DI OSSIDAZIONE AVANZATA

I trattamenti convenzionalmente utilizzati per la depurazione delle acque reflue, nella maggior parte dei casi, non risultano sufficientemente efficaci nell'eliminazione dei residui organici refrattari. Negli ultimi anni, la ricerca in questo settore si è occupata molto dell'ottimizzazione dei processi di trattamento, cercando di ottenere una maggiore efficacia nei confronti degli inquinanti più refrattari, sviluppando tecniche in grado di produrne l'ossidazione completa, o almeno la loro trasformazione in composti facilmente degradabili biologicamente.

I processi di ossidazione chimica avanzata fanno parte di queste tecniche, infatti riescono a produrre l'ossidazione di costituenti organici complessi, trasformandoli in prodotti finali più semplici.

I processi di ossidazione avanzata prevedono generalmente la formazione e l'impiego del radicale ossidrile $\bullet\text{OH}$. I radicali $\bullet\text{OH}$ reagiscono con le specie disciolte, innescando una serie di reazioni di ossidazione che possono portare alla loro completa mineralizzazione. Le principali caratteristiche degli $\bullet\text{OH}$ sono:

- a) elevato potenziale di ossidazione;
- b) capacità di ossidare quasi tutte le sostanze presenti allo stato ridotto;
- c) indipendenza dalla temperatura e dalla pressione;
- d) scarsa selettività nelle modalità di attacco chimico.

A differenza dei processi convenzionali, gli AOPs non producono una diminuzione della concentrazione degli inquinanti, o il loro trasferimento in una fase differente, ma danno luogo alla loro distruzione chimica. Come già evidenziato, questo è un enorme vantaggio perché non danno origine a materiale di scarto, che necessita poi di un adeguato smaltimento o rigenerazione, mentre il principale svantaggio di questi processi è di natura economica, essendo processi costosi.

2.1. Ossidazione a umido

L'ossidazione a umido (*Wet Air Oxidation*, WAO) appartiene alla famiglia degli AOPs ed è un processo termochimico dove i radicali ossidrilici e altre specie attive dell'ossigeno si formano ad alte temperature (200-300 °C) e pressioni (2-20 MPa) (Klavarioti et al., 2009). Questo processo ha un grande potenziale nel trattamento dei reflui caratterizzati da un contenuto organico da moderato ad alto (10-100 g/L di COD), convertendo gli inquinanti organici disciolti in composti intermedi altamente ossidati ed eventualmente in biossido di carbonio e acqua (Klavarioti et al., 2009).

A condizioni di temperatura e pressione al di sopra del punto critico dell'acqua (374 °C e 22 MPa), il processo è indicato come ossidazione in condizioni super-critiche dell'acqua (*Supercritical Water Oxidation*, SCWO) (Klavarioti et al., 2009). In questo modo le fasi liquida e gassosa diventano un'unica fase omogenea, dove le sostanze organiche e l'ossigeno sono completamente mescolabili, eliminando così le limitazioni derivanti dal trasferimento di massa, generando tassi di reazione elevati.

A conclusione di numerosi studi portati avanti negli anni, il processo WAO si è rivelato una valida alternativa all'incenerimento per il trattamento di acque reflue ad alto contenuto di composti organici.

Tuttavia, nonostante i processi termici in fase liquida abbiano una grande resa in termini di trattamento dei reflui, alcuni aspetti come il mantenimento di pesanti condizioni di reazione (temperature dai 200 °C ai 300 °C e pressioni comprese tra i 70 bar e i 130 bar) e la presenza di intermedi di reazione ossigenati corrosivi, li rendono sfavorevoli da un punto di vista economico. La successione delle varie fasi che porta alla degradazione di un composto è piuttosto complessa e implica la formazione di sottoprodotto via via più semplici, attraverso reazioni di ossidazione e di idrolisi.

Questa necessità, unita all'esigenza di lavorare in fase liquida per favorire il contatto tra ossigeno e sostanza da ossidare, obbliga a operare a pressioni elevate, in un range che va dai 30 ai 150 bar. In generale, però, la pressione viene mantenuta più alta della minima per favorire la diffusione dell'ossigeno; non si supera comunque il limite dei 250 bar oltre il quale la maggior spesa per la compressione non è ripagata da un aumento consistente della velocità di reazione. La temperatura invece è mantenuta in un intervallo compreso tra i 150 °C e i 360 °C: non può essere mantenuta al di sotto del limite inferiore per motivi cinetici (la velocità deve essere tale da consentire volumi ridotti del reattore), mentre non può essere superiore ai 374 °C, che corrispondono alla temperatura critica dell'acqua, perché

altrimenti non potrebbe essere mantenuta allo stato liquido. Pur all'interno di questo range è consigliabile inoltre mantenere un'elevata temperatura perché in questo modo aumenta la capacità ossidativa dell'ossigeno.

L'ossidazione a umido può essere realizzata, oltre che per via termica, anche per via catalitica; di solito si utilizza un catalizzatore in presenza di un perossido (il più usato è quello di idrogeno, H_2O_2). Ciò permette di lavorare in condizioni meno severe. Da un punto di vista storico la WAO ha trovato inizialmente scarsa diffusione a causa della difficoltà nel realizzare materiali in grado di sopportare un ambiente di reazione molto ossidante senza eccessivi problemi di corrosione. Le pesanti condizioni operative della WAO ne hanno poi limitato l'adozione al solo caso di reflui particolarmente refrattari, che necessitassero di rendimenti depurativi molto alti. Non a caso la WAO è stata originariamente impiegata per il trattamento di reflui ad alto contenuto di COD, come quelli provenienti dall'industria cartaria; successivamente questa tecnica è stata adattata a un'ampia varietà di casi. Attualmente i settori di maggiore interesse riguardano il trattamento o il pretrattamento di reflui industriali, di percolati di discarica e, più in generale, di reflui contenenti sostanze tossiche o non biodegradabili, specialmente a basse concentrazioni.

Spesso, infatti, con la WAO si mira soltanto alla trasformazione di sostanze tossiche per i processi biologici in sostanze biodegradabili; dove ciò non fosse possibile si passa alla loro distruzione. In questo contesto la WAO si presenta quindi non come un trattamento completo in sé, ma come un processo ausiliario a un successivo trattamento biologico. Per quanto riguarda le applicazioni industriali, la WAO è stata usata, grazie alla sua flessibilità, oltre che nell'industria cartaria e chimico-farmaceutica anche per l'industria galvanica, della gomma, della plastica, dei prodotti intermedi, della birra e in tutti quei settori che determinano la produzione di effluenti contenenti zolfo, cianuri fenoli, coloranti, pesticidi, ecc. Perfino alcuni materiali esplosivi, come ad esempio la nitrocellulosa vengono distrutti facilmente con l'ossidazione a umido, operando in condizioni sicure. I risultati della ricerca su impianti pilota e *bench-scale* sono promettenti e, anche se non in tutti i casi sono stati seguiti dalla realizzazione di impianti full-scale, essi hanno potuto dimostrare che l'ossidazione a umido per via termica o catalitica offre la possibilità di conseguire elevati abbattimenti per fenoli, acidi carbossilici, solfiti, solfuri, tiosolfati e cianuri.

Anche i composti organoalogenati vengono ossidati con liberazione dei rispettivi acidi.

I processi termici in fase liquida vengono classificati sulla base delle temperature e delle pressioni usate e sul fatto che siano o meno catalitici. In questo modo essi si dividono in:

- *Subcritical Wet Oxidation* (WO);
- *Supercritical Wet Oxidation* (SCWO);
- *Catalytic Wet Oxidation* (CWO).

La WO è quasi sempre associata alla depurazione biologica convenzionale mentre le altre due tecniche si sono dimostrate sufficienti per la distruzione totale di inquinanti nelle acque reflue.

2.2. Trattamenti con ozono

L'ozono è un gas composto da tre atomi di ossigeno (O_3) ed è uno dei più potenti ossidanti. L'ozono è stato utilizzato nel trattamento delle acque dalla fine del XIX secolo. L'ozonizzazione è un tipo di processo di ossidazione avanzato, che prevede la produzione di specie di ossigeno molto reattive in grado di attaccare un'ampia gamma di composti organici e tutti i microrganismi. Il trattamento dell'acqua con l'ozono ha una vasta gamma di applicazioni, in quanto è efficace sia per la disinfezione delle acque potabili che per la degradazione di inquinanti organici e inorganici nelle acque reflue (processo di ossidazione avanzata)

L'ozono viene prodotto con l'utilizzo di energia sottoponendo l'ossigeno (O_2) ad alta tensione elettrica o a radiazione UV. Le quantità richieste di ozono possono essere prodotte nel punto di utilizzo, ma la produzione richiede molta energia ed è quindi costosa.

L'ozonizzazione è un trattamento efficace per ridurre le quantità di microinquinanti rilasciati nei sistemi acquatici dagli impianti di trattamento delle acque reflue (Margot et al., 2015). Sebbene non vengano generati sottoprodotti residui dall'ozono stesso, vengono sollevate alcune preoccupazioni riguardo ai sottoprodotti dell'ossidazione quando l'acqua contenente sia sostanze organiche che ioni, come ioni bromuro, ioduro e cloro, viene trattata con l'ozonizzazione. Un tipico sistema di ozonizzazione è costituito da un generatore di ozono e da un reattore in cui l'ozono viene fatto gorgogliare nell'acqua da trattare.

L'efficacia dell'ozono deriva dal suo potente effetto ossidante su sostanze chimiche e microrganismi causato dalla generazione di specie reattive dell'ossigeno durante la trasformazione dell'ozono in ossigeno. L'ozono

attacca direttamente la superficie dei microrganismi e distrugge le loro pareti cellulari. Le cellule perdono così il loro citoplasma e non possono più riattivarsi (Stucki et al., 2005). L'ozono può indurre una degradazione ossidativa di molte sostanze organiche portando alla formazione di composti più biodegradabili (Derco et al., 2001). Inoltre, l'ozono può ossidare ioni metallici come Fe(II), Mn(II) o As(III) producendo ossidi solidi insolubili che possono essere facilmente separati dall'acqua mediante filtrazione o sedimentazione. A causa del suo tempo di dimezzamento relativamente breve, l'ozono viene generato in loco da un generatore di ozono. I modi convenzionali per produrre ozono sono la luce UV e la scarica corona. La generazione di ozono mediante scarica corona è la più comune al giorno d'oggi e presenta molti vantaggi come una maggiore durata dell'unità, una maggiore produzione di ozono e una maggiore efficienza dei costi. La produzione con luce UV è un'opzione dove sono richieste solo piccole quantità di ozono. Altri generatori di ozono disponibili comportano l'elettrolisi dell'acqua e l'uso di membrane. Con questo metodo, l'ozono viene dissolto nell'acqua di processo non appena si forma, determinando l'ozonizzazione attraverso l'utilizzo di un'attrezzatura minima. I principali processi base per la produzione di ozono sono ozono/perossido di idrogeno e ozono/UV. Il primo processo è favorito nei trattamenti generali delle acque reflue e dei rifiuti liquidi perché la dissociazione di H₂O₂ potenzia la produzione di radicali idrossilici.

Nel secondo processo, la radiazione UV favorisce la formazione di perossido di idrogeno che poi produce i radicali OH, come descritto dalle reazioni riportate di seguito (Pandis et al., 2022):



2.3. Trattamenti con UV

Tra le tecnologie alternative ai sistemi tradizionali per il trattamento dei rifiuti liquidi ad oggi sono annoverati i trattamenti fotocatalitici in cui, attraverso l'impiego di un fotocatalizzatore, si accelerano le reazioni di degradazione delle sostanze organiche ossidabili e trasformabili in CO₂ e H₂O (Sacco et al., 2020). La fotocatalisi è il processo che permette, in presenza di un catalizzatore, di aumentare la velocità di una fotoreazione. La fotocatalisi eterogenea, in particolare, permette di accelerare reazioni di ossidazione radicalica di sostanze organiche sfruttando le carat-

teristiche di alcuni solidi semiconduttori denominati fotocatalizzatori (Kowalska e Rau, 2010).

Gli elettroni nella banda di conduzione sono chiamati ‘elettroni liberi’, anche se spesso li si chiama semplicemente ‘elettroni’; gli stati energetici liberi nella banda di valenza sono chiamati ‘lacune’ (*boles*). I semiconduttori, dunque, se opportunamente sollecitati ad esempio con radiazioni luminose, possono divenire materiali conduttori: l’assorbimento di un fotone di energia uguale o superiore al *band gap* del semiconduttore promuove un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione, generando una lacuna nella banda di valenza e il passaggio di un elettrone nella banda di conduzione (Augugliaro et al., 1997). I due portatori di carica sono chimicamente molto reattivi in quanto la lacuna è un forte ossidante, mentre l’elettrone è un forte riducente. Le proprietà ottiche di un semiconduttore sono determinate da due bande: una a più bassa energia, la banda di valenza e una a più elevata energia, la banda di conduzione. Il *band gap* o ‘banda proibita’ è la differenza di energia tra il bordo inferiore della banda di conduzione e il bordo superiore della banda di valenza.

Dal punto di vista della dinamica del processo, esso ha inizio nel momento in cui la radiazione luminosa, di opportuna lunghezza d’onda, investe il semiconduttore e consente la creazione di una coppia buca-elettrone. Questi ultimi possono, in determinate circostanze, interagire provocando l’ossidazione e la riduzione di specie chimiche adsorbite sulla superficie del supporto e di opportuno potenziale redox.

In generale, per questo tipo di applicazioni i materiali più utilizzati sono gli ossidi metallici come TiO_2 , ossido di zinco e altri ossidi metallici binari.

Abbassando il *band gap* dei fotocatalizzatori, è richiesta meno energia per avviare il processo di fotoossidazione; pertanto, è necessaria una minore energia di irraggiamento. Tutti i fotocatalizzatori operano nella regione UV, sebbene sia stato fatto uno sforzo considerevole per estendere la fotoiniziazione alla luce visibile (Zaleska, 2008; Fagan et al., 2016; Cubillos-Lobo et al., 2017). La ricerca scientifica si focalizza sul cercare soluzioni per modificare il *band gap* energetico, andando ad aggiungere alle formulazioni esistenti di fotocatalizzatori metalli o non metalli.

Generalmente, la fotocatalisi viene utilizzata nel trattamento delle acque reflue, utilizzando la superficie del catalizzatore per decontaminare in modo più efficiente gli inquinanti. È una tecnologia di ossidazione avanzata caratterizzata da un basso costo operativo. L’efficienza del trattamento è principalmente legata ai catalizzatori utilizzati e alla potenza della radiazio-

ne. Le limitazioni sono prevalentemente dovute alla bassa attività dei catalizzatori e alla lunghezza d'onda della radiazione.

Molta attenzione viene posta anche allo sviluppo di reattori adatti ad accelerare l'efficienza di trattamento delle acque reflue inducendo un notevole risparmio di energia (Molinari et al., 2019). I reattori fotocatalitici, infatti, svolgono un ruolo estremamente importante nell'industria del trattamento fotocatalitico delle acque. Attualmente, la maggior parte delle reazioni fotocatalitiche sono limitate alla fase sperimentale e sono difficili da mettere in pratica nell'industria, in parte a causa dei catalizzatori stessi, e principalmente perché la maggior parte dei catalizzatori non dispone di reattori adatti per l'amplificazione industriale. Il reattore fotocatalitico utilizza la luce come energia di reazione, pertanto è necessario considerare l'efficienza di utilizzo della sorgente luminosa e l'efficienza di trasferimento di massa della luce nel reattore. Il posizionamento del catalizzatore nel reattore aumenterà l'area di contatto, le prestazioni catalitiche, accelererà la velocità di reazione e ottimizzerà la reazione fotocatalitica. Pertanto, lo sviluppo di un nuovo reattore fotocatalitico è anche un modo importante per accelerare l'applicazione pratica della fotocatalisi. Oltre alle prestazioni del catalizzatore stesso, anche la concentrazione di degradazione, il pH, la temperatura, la carica dell'inquinante, il reattore e la lampada della sorgente luminosa sono molto importanti per ottenere la massima efficienza (Sacco et al., 2020). Pertanto, tutti i fattori dovrebbero essere considerati e attentamente ottimizzati durante la progettazione e la produzione di fotocatalizzatori per il trattamento fotocatalitico di inquinanti organici. Per realizzare la fotocatalisi di vari inquinanti, che abbia una reale potenzialità a livello industriale, è necessario considerare i seguenti aspetti:

- migliore comprensione dei meccanismi di fotocatalisi per vari inquinanti;
- progettazione razionale dei catalizzatori e del sistema fotochimico;
- tecniche avanzate di caratterizzazione per il trattamento fotocatalitico delle acque;
- realizzazione pratica del trattamento fotocatalitico delle acque reflue e dei rifiuti liquidi.

2.4. Trattamenti con plasma non termico

Una tecnologia AOP più giovane e meno nota ma che sta riscuotendo notevole interesse è il plasma non termico (NTP). Questo processo si basa sulla formazione di specie reattive dell'ossigeno e dell'azoto (ROS e RNS)

che vengono generate direttamente da una scarica elettrica a contatto con il liquido (Locke et al., 2006; Takeuchi e Yasuoka, 2021; Zeghioud et al., 2020). La generazione in situ di specie reattive rappresenta un evidente vantaggio rispetto agli altri AOPs, poiché non sono richiesti additivi esterni. Nel processo al plasma a scarica elettrica, vari processi chimici e fisici possono partecipare alla rimozione dei contaminanti. Il trattamento al plasma non termico si è rivelato essere una tecnologia promettente per i trattamenti dei rifiuti liquidi; le specie altamente reattive generate nel plasma in ambiente liquido o gas-liquido attaccano le molecole inquinanti portando a una loro degradazione (Zeghioud et al., 2020).

L'applicazione di forti campi elettrici in acqua e liquidi organici è stata studiata per numerosi anni per le sue numerose applicazioni pratiche in biologia, chimica e elettrochimica.

Più recentemente, i reattori a scarica elettrica in fase liquida sono stati studiati anche per applicazioni ambientali, tra cui i sistemi di potabilizzazione dell'acqua e il trattamento delle acque reflue. In particolare, lo studio del plasma per la degradazione di composti farmaceutici è iniziato una decina di anni fa e si è focalizzato prevalentemente sul trattamento degli antibiotici (Magureanu et al., 2015; Magureanu et al., 2021).

Il plasma non termico è caratterizzato dal fatto di non trovarsi in equilibrio termodinamico, infatti, a causa della loro piccola massa, gli elettroni possono essere facilmente accelerati sotto l'influenza di un campo elettrico e possono quindi raggiungere alte temperature, mentre le altre particelle non accelerate rimangono a temperatura ambiente. Può essere generato attraverso una scarica elettrica in un gas, sia a bassa che ad alta pressione.

La scarica a pressione atmosferica è la più utilizzata, in quanto non richiede la formazione del vuoto e, di conseguenza, la manipolazione degli oggetti trattati è più semplice. Il plasma non termico generato a pressione atmosferica in aria ambiente consiste in vari agenti attivi: UV e fotoni, atomi neutri o eccitati, molecole, ioni negativi e positivi, radicali liberi ed elettroni liberi, specie ossidanti e specie riducenti. Alcune delle specie reattive formate sono, ad esempio, O_2 e N_2 elettronicamente eccitati, specie reattive dell'ossigeno (ROS) e dell'azoto (RNS) e, se è presente umidità, vengono generati anche H_2O^+ , l'anione OH^- , il radicale ossidrilico HO^\bullet e H_2O_2 .

Questo insieme risulta altamente reattivo e in grado di attaccare una grande varietà di microrganismi e composti inquinanti, con meccanismi di vario genere. La composizione e la quantità di tali agenti variano in funzione della sorgente di plasma.

Quando il plasma viene utilizzato per la depurazione delle acque contaminate si possono osservare due diversi effetti distintivi, quelli diretti derivanti dalle collisioni degli elettroni e altri impatti generati da sostanze ioniche, molecolari (H_2O_2 , O_2 e O_3) e una miriade di specie chimicamente attive generate in-situ ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}\bullet$, $\text{O}_2\bullet^-$ e $\text{H}\bullet$) tramite reazioni di pirolisi e fotolisi. Questi ossidanti/reagenti hanno tempi di vita e potenziali di ossidazione differenti. In aggiunta, gli inquinanti organici possono essere anche distrutti attraverso percorsi di degradazione riduttiva sotto l'effetto di alcune specie riduttive, come l'elettrone acquoso ($E^\circ \text{H}_2\text{O}/e_{\text{aq}} = -2.77 \text{ V}$) e radicali $\text{H}\bullet$ ($E^\circ \text{H}_2\text{O}/\text{H}\bullet = -2.30 \text{ V}$).

Il plasma non-termico a pressione atmosferica può essere utilizzato per promuovere reazioni chimiche. I processi collisionali che coinvolgono gli elettroni 'caldi' e le molecole del gas 'fredde' possono dare luogo a reazioni di dissociazione e alla formazione di specie radicaliche.

Questa tipologia di scariche elettriche presenta delle proprietà che solitamente sono osservabili in sistemi caratterizzati da temperature più elevate. Il plasma non termico può anche essere utilizzato in combinazione con un catalizzatore per promuovere ulteriormente la conversione di un processo chimico o per cambiarne la selettività.

Si è riscontrato che i composti target possono essere rimossi dalla soluzione in tempi relativamente brevi, anche utilizzando scariche a bassa potenza, generalmente più efficienti dal punto di vista del consumo energetico. In generale, la mineralizzazione è considerevolmente più lenta della rimozione del composto originario e aumenta quando si utilizza una maggiore potenza in ingresso.

Sia l'efficienza energetica che la mineralizzazione possono essere migliorate mediante l'aggiunta di catalizzatori o mediante la combinazione di plasma e ozonizzazione. Si è anche scoperto che la biodegradabilità è sostanzialmente migliorata come risultato del trattamento al plasma.

Sebbene esperimenti su scala pilota con acque reflue reali suggeriscano che il trattamento al plasma può essere un'alternativa ad altri processi di ossidazione avanzata, l'applicabilità del plasma per il trattamento dell'acqua e delle acque reflue dovrebbe considerare molti fattori oltre all'energia (vale a dire il prezzo dei gas, l'energia per il pompaggio, ecc.), e quindi i veri costi di impiego di tali unità su larga scala sono ancora relativamente poco chiari.

2.5. Trattamenti con metodo Fenton

Il metodo Fenton, come descritto brevemente in precedenza, è basato sull'utilizzo di un agente ossidante molto forte, il perossido di idrogeno (H_2O_2). La grande capacità ossidativa di questo composto (potenziale standard di 1,70 V) permette di operare in condizioni meno severe rispetto all'ossigeno, rappresentando per questo motivo una tecnologia innovativa di grande interesse (Hussain et al., 2021a).

Tuttavia il potere ossidante del perossido di idrogeno non è sufficiente a ossidare alte concentrazioni di alcuni composti refrattari, come i composti aromatici altamente clorurati e quelli inorganici, a causa delle basse velocità di reazione a concentrazioni ragionevoli di H_2O_2 .

Per questo motivo il perossido di idrogeno viene attivato, favorendo la sua decomposizione in radicali ossidrilici $\cdot\text{OH}$, che hanno maggior potere ossidante (potenziale standard pari a 2.8V). Il metodo Fenton realizza la decomposizione di H_2O_2 attraverso l'impiego di sali di metalli di transizione (soprattutto il ferro). La reazione tra sali di ferro e perossido di idrogeno è descritta nella seguente equazione:



Il processo Fenton omogeneo coinvolge un forte agente ossidante (il perossido di idrogeno) ed un catalizzatore (un sale o un ossido di ferro). Il processo *foto-Fenton* (o *Fenton foto-assistito*) utilizza la radiazione UV per aumentare l'efficienza del processo, favorendo la riduzione di Fe(III) (ione ferrico, stato di ossidazione 3) a Fe(II) (ione ferroso, stato di ossidazione 2).

Il processo Fenton eterogeneo (o Fenton-like) prevede l'utilizzo di catalizzatori eterogenei al posto dei tradizionali sali di ferro.

I principali vantaggi derivanti dall'utilizzo dei processi di ossidazione Fenton sono i seguenti:

- l'ossidazione avviene in condizioni ambientali di temperatura e pressione;
- la natura semplice e flessibile del processo ne permette la facile implementazione in sistemi indipendenti o ibridi e ne facilita inoltre l'integrazione in sistemi di trattamento esistenti;
- la formazione dei radicali ossidrilici avviene in maniera molto più veloce rispetto agli altri AOPs;
- l'utilizzo di reagenti (Fe e H_2O_2) economici, moderatamente reattivi e facili da gestire, rende il metodo pratico e fattibile economicamente;

- L'alta efficienza di mineralizzazione consente la trasformazione degli inquinanti organici in CO₂, non tossico.

Il principale limite dei processi Fenton basati sull'utilizzo di catalizzatori a base di ferro è costituito dalle severe condizioni di acidità necessarie (Bokare e Choi, 2014).

Come si è già detto, il processo Fenton impiega dei catalizzatori, ovvero delle sostanze, presenti in piccole quantità, che fanno variare la velocità della reazione (aumentandola o diminuendola). I catalizzatori non si consumano durante la reazione, non entrando a far parte dei prodotti finali.

L'ottimizzazione delle concentrazioni del catalizzatore e dell'agente ossidante, in relazione al carico inquinante dell'effluente da trattare, rende il metodo Fenton adatto al trattamento di reflui ospedalieri pesantemente contaminati o dei reflui provenienti dalle industrie farmaceutiche (Klavarioti et al., 2009). Come già detto, in molti casi l'ossidazione Fenton riesce a mineralizzare una frazione sostanziale del carico inquinante, rilasciando effluenti che sono meno tossici e prontamente suscettibili di post-trattamento biologico (Klavarioti et al., 2009).

2.5.1. Trattamenti con metodo Fenton omogeneo. I processi di trattamento dei reflui, basati sulle reazioni Fenton sono noti per essere molto efficienti nella rimozione dall'acqua di numerose sostanze organiche inquinanti pericolose (Neyens e Baeyens, 2003). Il vantaggio principale è la completa distruzione dei contaminanti in sostanze innocue, come CO₂, acqua e sali inorganici. La distruzione degli inquinanti avviene attraverso l'attacco dei radicali ossidrilici che si formano dalla dissociazione di H₂O₂.

Il metodo Fenton omogeneo è tale quando tutti i reagenti sono presenti in soluzione, tuttavia durante il processo e negli stadi successivi, può avvenire la precipitazione di alcune specie insolubili. Il processo tradizionale avviene in assenza di radiazione luminosa (dark-Fenton).

Il reagente Fenton è una miscela di H₂O₂ e ione ferroso (Fe²⁺), che genera radicali ossidrilici secondo la reazione 2.3, vista in precedenza.

Lo ione ferroso inizia e catalizza la decomposizione di H₂O₂, generando radicali •OH. La generazione di radicali coinvolge una complessa sequenza di reazioni in soluzione acquosa che porta dalla reazione 2.3 di iniziazione della catena fino alla seguente reazione di terminazione:



Gli ioni ferrici (Fe³⁺) appena formati, possono reagire con il perossido di idrogeno, decomponendolo in acqua e ossigeno; durante la reazione si

formano anche ioni ferrosi e radicali. Si può semplificare complessivamente la chimica della reazione Fenton, con la reazione:



Questa equazione suggerisce che per permettere la decomposizione di H_2O_2 è necessaria la presenza di H^+ , indicando la necessità di avere un ambiente acido per la produzione del massimo quantitativo di radicali ossidrilici (Neyens e Baeyens, 2003).

Infatti, il valore ottimale di pH della soluzione è compreso tra 2 e 4 (Klavarioti et al., 2009).

Il radicale $\cdot\text{OH}$ attacca la sostanza organica presente (RH), formando radicali organici $\cdot\text{R}$. Ha così inizio una catena di reazioni di ossidazione ad opera di specie radicaliche, che porta all'ossidazione dei radicali organici in forme più stabili. Questo processo segue le seguenti reazioni:



Le reazioni fin ora descritte costituiscono lo schema della catena della reazione Fenton. I parametri principali del sistema sono:

- concentrazioni $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$;
- pH;
- temperatura;
- quantità di costituenti organici ed inorganici.

L'efficienza è strettamente correlata al pH della soluzione, i cui valori ottimali sono compresi tra 2 e 4, così come il rapporto COD: H_2O_2 : catalizzatore nella soluzione (Klavarioti et al., 2009). Generalmente il tasso di degradazione aumenta all'aumentare della concentrazione dello ione ferroso (Fe^{2+}). Tuttavia si osserva che in alcuni casi l'entità dell'aumento è marginale, al di sopra di una certa concentrazione di Fe^{2+} . Inoltre una grande presenza di ioni ferrosi porta a un aumento della quantità di sali di ferro inutilizzati, che contribuisce a sua volta a un incremento del contenuto di solidi totali disciolti nell'effluente. Il dosaggio del perossido di idrogeno gioca un ruolo fondamentale in questi processi. Generalmente si osserva che la percentuale di degradazione degli inquinanti aumenta all'aumentare di $[\text{H}_2\text{O}_2]$; tuttavia l'eccesso presenta delle controindicazioni:

- la porzione di H_2O_2 inutilizzata, contribuisce al COD;

- diminuisce l'efficienza di un successivo trattamento biologico, perché dannosa per alcuni microrganismi;
- consumo dei radicali ossidrilici (*scavenging effect*).

L'utilizzo di sali ferrosi o ferrici, generalmente crea due grandi inconvenienti (Klavarioti et al., 2009). Il primo è che il range operativo del pH è stretto, al fine di evitare la formazione e conseguente precipitazione degli idrossidi di ferro, mentre il secondo è legato alla necessità di aggiungere un ulteriore step alla fine del trattamento, per eliminare gli ioni disciolti.

2.5.2. Trattamenti con metodo Fenton eterogeneo. Il metodo Fenton eterogeneo (Fenton-like) utilizza una fonte di ioni di ferro o di altro metallo di transizione in fase solida, mentre le reazioni di ossidazione avvengono in fase liquida. Oltre al ferro si possono utilizzare anche altri tipi di metalli, ad esempio il cobalto (Co), il rame (Cu), il manganese (Mn), il titanio (Ti) e altri. Il principale vantaggio di questa tecnica è che non è necessario inserire un ulteriore step nella filiera di depurazione per eliminare i fanghi che si formano durante il processo omogeneo.

Nei sistemi omogenei il processo catalitico si verifica nell'intera fase liquida, mentre in quelli eterogenei, si verifica sempre sulla superficie del catalizzatore. I parametri che influenzano significativamente questi processi sono:

- pH;
- dosaggio di H_2O_2 ;
- dosaggio dei catalizzatori;
- temperatura.

Il processo Fenton eterogeneo possiede vantaggi intrinseci, come un ampio intervallo di applicazione del pH, un minor consumo di perossido e la riciclabilità tramite rigenerazione del catalizzatore, rispetto all'ossidazione omogenea di Fenton (Lai et al., 2021; Xie et al., 2021). Gli obiettivi principali alla base dello sviluppo della tecnologia di ossidazione Fenton eterogenea sono la preparazione di catalizzatori in fase solida altamente efficienti, economici e facili da separare.

La finalità del progetto è lo sviluppo di nuovi materiali catalitici attivi nel processo Fenton eterogeneo per il trattamento dei rifiuti liquidi.

Il progetto è stato realizzato in diverse fasi:

- selezione dei catalizzatori su molecole modello;
- ottimizzazione delle formulazioni catalitiche;
- applicazione dei sistemi catalitici sviluppati a matrici reali;
- utilizzo di rifiuti solidi per il trattamento di rifiuti liquidi.

I prerequisiti fondamentali per sviluppare un catalizzatore eterogeneo sostenibile per l'ossidazione Fenton sono elevata attività e stabilità. Per ottenere queste caratteristiche in un catalizzatore, è essenziale che il metallo utilizzato per lo sviluppo del catalizzatore possa esistere in più stati di ossidazione in modo tale da poter efficacemente interagire con H_2O_2 per formare radicali $\bullet\text{OH}$. Inoltre, tutti questi stati di ossidazione dovrebbero essere stabili in un ampio intervallo di pH per evitare la perdita di catalizzatore attraverso la lisciviazione. Inoltre, è necessario che i catalizzatori siano fortemente attivi nella mineralizzazione degli inquinanti a CO_2 e H_2O .

Ogni sistema catalizzatore metallico- H_2O_2 ha un ciclo redox unico che è fortemente influenzato da un fattore intrinseco come gli stati di ossidazione del metallo coinvolto nel ciclo redox e un fattore estrinseco più importante come il pH della fase acquosa.

Originariamente, il processo Fenton eterogeneo è stato sviluppato sfruttando il ferro (Fe^{3+}) per superare gli svantaggi del processo Fenton omogeneo, mitigando diversi vincoli di elaborazione come la ridotta generazione di fanghi, un minor input di sostanze chimiche e quindi un costo inferiore. Tuttavia, l'ottimizzazione e il controllo del pH rimangono il principale difetto del processo poiché, per garantire un'elevata efficienza, è comunque necessario lavorare in condizioni acide, ma così facendo gli ioni metallici vanno maggiormente incontro a lisciviazione (rilascio dalla superficie del catalizzatore). La lisciviazione del metallo attivo dalla superficie del catalizzatore comporta inevitabilmente un abbassamento dell'attività catalitica, rendendo il processo meno sostenibile. Pertanto, molti ricercatori si sono sforzati di impiegare vari metalli, incluso il ferro, per sviluppare catalizzatori eterogenei con maggiore stabilità senza compromettere la soglia di attività accettabile.

Negli anni sono state sviluppate e investigate numerose formulazioni catalitiche, in particolare a base di rame, manganese, ferro, argento e cerio.

I catalizzatori a base di ferro sono stati principalmente investigati perché l'idea principale dei processi Fenton e simili a Fenton ha avuto origine utilizzando materiali contenenti ferro. Inoltre, i ricercatori sono ancora concentrati sullo sviluppo di catalizzatori eterogenei a base di ferro per la sua ampia disponibilità ed economicità.

Il rame è il secondo metallo di transizione più utilizzato nel processo Fenton eterogeneo grazie alla sua economicità, l'abbondante disponibilità, la natura non tossica e l'elevata attività. Un'altra caratteristica che ha attirato l'attenzione della comunità scientifica è il suo comportamento redox simi-

le a quello del ferro, con due stati di ossidazione Cu^+ e Cu^{2+} . Inoltre, il rame ha la capacità di formare complessi temporanei con prodotti di ossidazione, una proprietà che lo rende un sistema catalitico molto interessante. I prodotti di ossidazione non formano complessi permanenti con il rame e quindi i siti attivi rimangono disponibili per il ciclo catalitico continuo. Pertanto, il rame non solo offre un migliore ciclo redox, ma è anche attivo nella mineralizzazione delle sostanze organiche.

L'argento è un metallo ampiamente utilizzato a livello industriale come catalizzatore di ossidazione (ad esempio per la sintesi della formaldeide, per la produzione di ossido di etilene, per l'ossidazione dell'ammoniaca, ecc.), ma non è stato ancora ampiamente investigato per il processo Fenton eterogeneo.

Il manganese è un metallo di transizione, abbondantemente disponibile, con bassa tossicità e poco costoso, ed esiste in più stati di ossidazione, permettendo due diversi cicli redox.

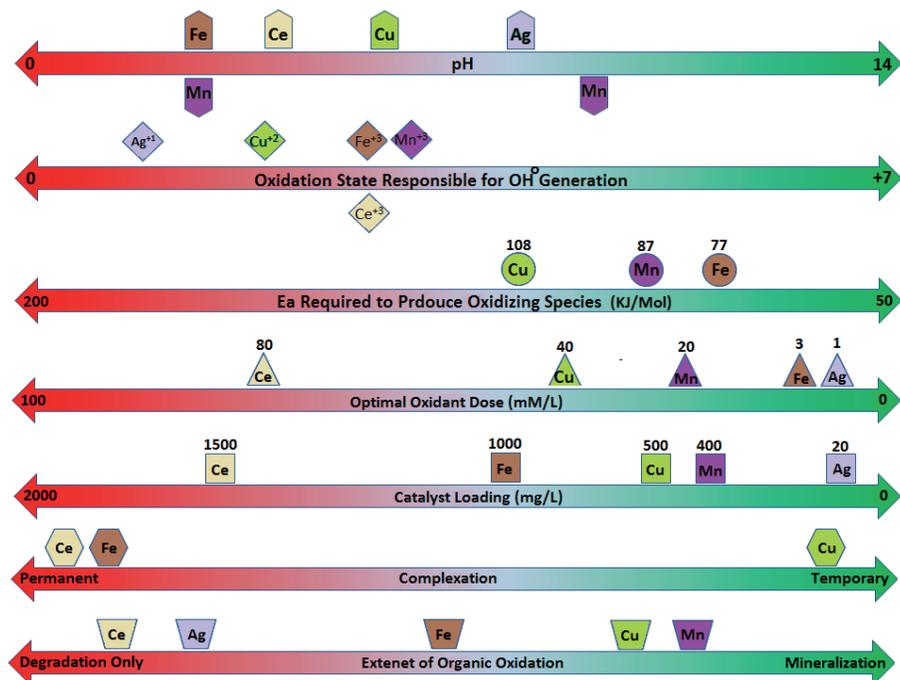
I limiti innati del classico processo Fenton, come grandi volumi di fanghi e rigorosi prerequisiti di pH, possono essere facilmente superati adattando l'approccio eterogeneo, impiegando ferro o altri sistemi metallici. La scelta di un metallo appropriato non solo offre condizioni di pH più miti, ma migliora anche notevolmente l'efficacia del processo Fenton fornendo un ciclo redox alternativo e migliore. Un'analisi dettagliata degli studi presenti in letteratura permette di evidenziare le caratteristiche peculiari di ogni metallo utilizzato per processi Fenton eterogenei, come evidenziato in Figura 2.1.

I catalizzatori a base di ferro richiedono severe condizioni acide, elevate dosi di catalizzatore e formano complessi stabili con i prodotti di ossidazione ed è difficile ottenere la completa mineralizzazione delle sostanze organiche. Tuttavia, questi catalizzatori possono sopportare attività ottimali con un minimo eccesso di H_2O_2 e l'energia richiesta per produrre specie ossidanti è la più bassa tra i metalli discussi.

Sebbene i catalizzatori a base di argento richiedano meno H_2O_2 in eccesso e bassi carichi di catalizzatore per prestazioni ottimali, presentano una maggiore suscettibilità alla lisciviazione che limita la loro applicazione nel processo Fenton.

I catalizzatori a base di cerio formano complessi molto stabili con l'ossidante che possono essere rotti solo se vengono applicate rigorose condizioni acide. Inoltre, richiedono i massimi carichi di catalizzatore e un eccesso di H_2O_2 .

Fig. 2.1. *Analisi comparativa di alcuni parametri di reazione per l'ossidazione Fenton eterogenea con formulazioni a base di diversi metalli (da Hussain et al., 2021a, CC BY 4.0).*



Il rame e il manganese possiedono entrambi cicli redox superiori, richiedono carichi di catalizzatore fattibili, lavorano con un leggero eccesso di H₂O₂ e sono caratterizzati da attività ottimali in condizioni di pH flessibili, inoltre hanno una elevata capacità di mineralizzare completamente le sostanze organiche.

Questa analisi dettagliata ci ha permesso di selezionare come metalli principali per lo sviluppo di formulazioni catalitiche il ferro e il rame.

3. PROCESSI FENTON ETEROGENEI

Il progetto di ricerca è stato focalizzato allo sviluppo e ottimizzazione di formulazioni catalitiche innovative per il trattamento dei rifiuti liquidi in modo tale da ridurre il carico di inquinanti organici refrattari e renderli idonei alla loro successiva immissione nel sistema fognario.

Si è cercato di sviluppare dei sistemi:

- efficienti (raggiungimento di un elevato grado di abbattimento degli inquinanti organici, con valutazione della potenziale tossicità dei sottoprodotti generati);
- versatili (efficienti su diverse matrici inquinanti e per diversi carichi inquinanti);
- sostenibili (basso costo e rispettosi dell'ambiente).

I materiali sono stati preparati per deposizione di metalli di transizione, in particolare ferro e rame, su ossido di zirconia attraverso il metodo dell'impregnazione a umido incipiente (*Incipient Wetness Impregnation, IWI*). I precursori dei metalli (nitrati) sono stati disciolti in un volume d'acqua precedentemente determinato tramite valutazione del punto di bagnabilità della zirconia; in seguito, tale soluzione acquosa è stata aggiunta al supporto per impregnazione IWI.

La tecnica IWI è un metodo molto utilizzato per la preparazione di catalizzatori eterogenei. Questo metodo è attraente per la sua semplicità tecnica, i bassi costi e la quantità limitata di rifiuti. Generalmente, un supporto viene impregnato goccia a goccia con una soluzione contenente un precursore e successivamente essiccato.

Il prodotto, dopo essiccazione, viene quindi ulteriormente trattato mediante trattamenti di attivazione (ad esempio la calcinazione e/o la riduzione) per ottenere il catalizzatore desiderato. L'uso di nitrati come precursori è molto interessante per la loro economicità, l'elevato grado di solubilità nei solventi polari e la facile decomposizione.

Dopo impregnazione dei rispettivi precursori metallici, i campioni preparati in questo studio sono stati essiccati a 100 °C per tutta la notte e poi calcinati in una muffola a 500 °C per 3 h per allontanare i nitrati, lasciando la specie metallica, probabilmente sotto forma di ossido, legata al supporto. Il procedimento è schematizzato in Figura 3.1.

Ciascun catalizzatore è stato poi esaustivamente caratterizzato con tecniche convenzionali. La texture della superficie dei catalizzatori è stata misurata grazie al metodo Brunauer, Emmett e Teller (BET), mentre le caratteristiche strutturali sono state rilevate mediante diffrazione a raggi X (XRD).

L'attività redox è stata studiata per mezzo di esperimenti di riduzione in temperatura programmata (TPR) con idrogeno.

La caratterizzazione delle formulazioni sviluppate è fondamentale per poter correlare l'attività catalitica dei differenti materiali alle loro proprietà chimico-fisiche in modo tale da poter formulare un meccanismo di reazione e poter ottimizzare i sistemi più promettenti.

Alla fase di preparazione e di caratterizzazione delle formulazioni sviluppate è seguita la fase di valutazione dell'attività catalitica che è stata misurata grazie a tecniche quali la misurazione del carbonio organico totale (TOC), la domanda chimica di ossigeno (COD) e la spettrometria UV-visibile.

Gli esperimenti per determinare l'attività catalitica dei vari catalizzatori sono stati eseguiti secondo un protocollo base, opportunamente modificato, variandone di volta in volta alcuni parametri, per indagare la risposta dei composti testati. Il protocollo base è stato strutturato secondo i seguenti step:

- la soluzione di riferimento è stata acidificata/basificata tramite la progressiva aggiunta di H₂SO₄ (Sigma Aldrich) o NaOH (Sigma Aldrich) in gocce, fino al raggiungimento del pH desiderato e introdotta in un pallone a tre colli minuti di refrigerante (necessario per impedire la perdita di reagenti per evaporazione);
- nel pallone è stata aggiunta la quantità opportuna di catalizzatore e uno stirrer magnetico;
- vengono impostate la temperatura desiderata e, impostata la velocità di mescolamento (500 rpm);
- non appena i campioni hanno raggiunto la temperatura prefissata viene aggiunto il perossido di idrogeno nella quantità voluta;
- questo dà inizio alla reazione di ossidazione avanzata con catalizzatore Fenton eterogeneo, che viene lasciata procedere per un tempo prefissato;

- al termine i palloni vengono rimossi dalla piastra, i campioni vengono prelevati e filtrati con filtri a trottola da $0,45\ \mu\text{m}$ per eliminare la fase solida in sospensione;
- infine, i campioni vengono lasciati raffreddare a temperatura ambiente, prima di procedere alle analisi.

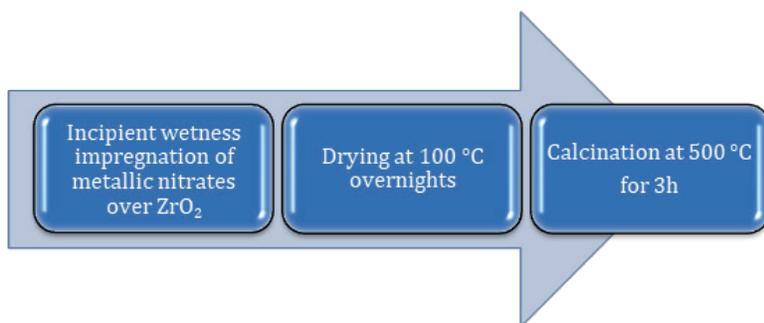
La procedura base è stata poi opportunamente modificata per valutare l'influenza di ciascun parametro sull'attività catalitica e determinare le migliori condizioni operative.

Per tutti i sistemi investigati, preliminarmente, sono stati effettuati dei test iniziali per valutare:

- l'effetto della sola temperatura sulla possibile degradazione degli inquinati organici (prove condotte in assenza di perossido di idrogeno e di catalizzatore);
- la capacità ossidativa di H_2O_2 (prove condotte in assenza di catalizzatore);
- l'effetto di adsorbimento del materiale catalitico (prove condotte in assenza di perossido di idrogeno). Quest'ultima prova è molto importante perché l'obiettivo dello studio è la degradazione/mineralizzazione delle sostanze organiche refrattarie e non solo la diminuzione legata all'adsorbimento degli inquinanti organici sulla superficie del catalizzatore.

Per tutti i sistemi investigati, le prove preliminari hanno prodotto valori di mineralizzazione/rimozione delle sostanze inferiori al 10% indicando quindi che la degradazione delle sostanze è legata all'attività catalitica del processo Fenton e non all'assorbimento o all'azione ossidante del solo perossido di idrogeno.

Fig. 3.1. *Processo di preparazione delle formulazioni catalitiche.*



3.1. Sviluppo di catalizzatori eterogenei altamente attivi per processi Fenton per la degradazione dell'ibuprofene

Lo scopo di questa prima parte della ricerca è stato lo sviluppo di catalizzatori innovativi per un processo simile a Fenton, per la mineralizzazione di una soluzione modello contenente ibuprofene (IBP). I catalizzatori di ferro e rame supportati su zirconia sono stati preparati e studiati nella conversione/mineralizzazione di IBP mediante reazione di Fenton eterogenea. Inoltre, il processo è ottimizzato variando il carico del catalizzatore, il pH, la temperatura di reazione e la dose di ossidante (Hussain et al., 2020).

L'ibuprofene è un farmaco antinfiammatorio non steroideo ampiamente utilizzato per il trattamento di febbre, emicrania e dolori muscolari.

Viene rilasciato insieme ai suoi metaboliti nell'ambiente per via domestica o industriale.

L'IBP e i suoi metaboliti sono molto persistenti e hanno gravi impatti sull'uomo e sull'ambiente acquatico. Poiché gli impianti di trattamento biologico convenzionali non sono in grado di abbattere completamente la rimozione dell'ibuprofene dalle acque reflue, sono necessari processi di ossidazione avanzati per il trattamento degli inquinanti emergenti e non biodegradabili. Sono stati condotti numerosi studi sull'abbattimento dell'IBP impiegando processi di ossidazione avanzata come l'ossidazione Fenton e Fenton-like, la fotocatalisi, l'elettrolisi, la sonolisi e l'ozonizzazione e per questo rappresenta un ottimo candidato per valutare le performance catalitiche delle formulazioni investigate.

Poiché alcuni dei metaboliti sono ancora più tossici dello stesso IBP, è inoltre essenziale trovare un processo che mineralizzi completamente l'ibuprofene o lo mineralizzi al massimo grado; inoltre, i metaboliti prodotti durante il processo devono essere meno tossici rispetto alla molecola originaria. Riassumendo, la decisione di utilizzare l'ibuprofene come molecola modello nel processo Fenton eterogeneo con catalizzatori a base di Cu e Fe supportati su zirconia è dovuta al suo grave impatto ambientale, alla grande diffusione e alla numerosità degli studi presenti in letteratura relativi al suo abbattimento.

È stata preparata una serie di catalizzatori al 5% in peso di Cu (o Fe) eventualmente drogati con Sr (10% in peso) per impregnazione acquosa di un supporto ZrO_2 precedentemente preparato mediante calcinazione di idrossidi di zirconio (Mel Chemicals, UK) a 500 °C per 3 ore.

La composizione e l'area superficiale BET dei materiali sono riportate nella Tabella 3.1.

Tab. 3.1. *Composizione e area superficiale dei campioni indagati (da Hussain et al., 2020. Reprinted from Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, Hussain et al., 103586 Copyright (2020), with permission from Elsevier).*

| Campione | Composizione | Area superficiale (m ² /g) |
|----------|---------------------------------|--|
| Zr | ZrO ₂ | 64 |
| ZrCu | Cu(5%)/ZrO ₂ | 55 |
| ZrFe | Fe(5%)/ZrO ₂ | 53 |
| ZrSr | Sr(10%)/ZrO ₂ | 40 |
| ZrSrCu | Cu(5%)-Sr(10%)/ZrO ₂ | 36 |
| ZrSrFe | Fe(5%)-Sr(10%)/ZrO ₂ | 35 |

L'aggiunta di Cu o Fe non influisce fortemente sull'area superficiale (53 vs 64 m²/g), mentre l'aggiunta di Sr impatta maggiormente sulle proprietà di tessitura a causa dell'aggiunta di una percentuale maggiore di materiale a bassa area superficiale (10%) che influisce negativamente sulla superficie complessiva disponibile (35-40 vs 64 m²/g).

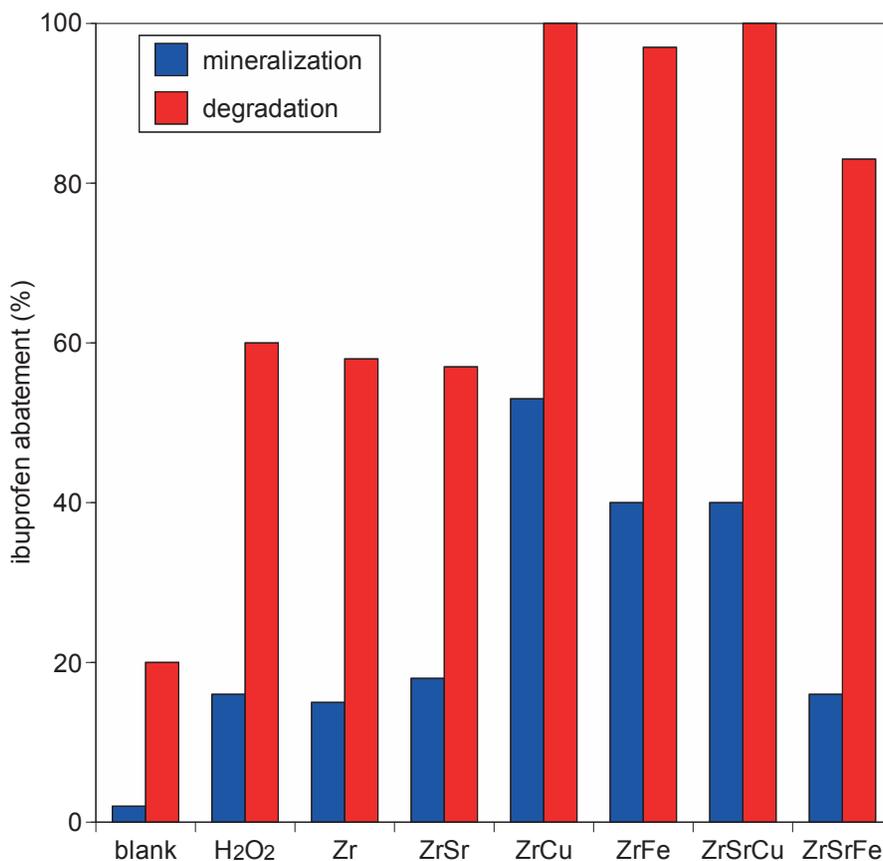
Le caratteristiche strutturali dei materiali a base di zirconio sono state analizzate mediante diffrazione di raggi X per polveri. I materiali mostrano la presenza simultanea di ZrO₂ tetragonale e monoclina mentre non è stata rilevata alcuna evidenza di fasi a base di rame o ferro, suggerendo che Fe o Cu sono omogeneamente dispersi sulla superficie, come confermato anche dalle analisi di microscopia elettronica a scansione (SEM).

Il processo Fenton eterogeneo è stato studiato eseguendo reazioni a 70 °C per 2 ore. Sono state analizzate due diverse serie di dati: la mineralizzazione (come abbattimento del TOC) e la degradazione dell'IBP. È estremamente importante valutare entrambi i parametri, poiché il catalizzatore potrebbe degradare l'IBP in composti secondari senza una conversione completa in CO₂ e H₂O. La mineralizzazione viene calcolata sulla base dei valori di TOC prima e dopo la reazione e indica la frazione quantitativa di IBP che viene completamente ossidata a CO₂ e H₂O mentre la degradazione è calcolata sulla quantità di IBP prima e dopo la reazione derivante dall'analisi Orbitrap LC-MS e indica la frazione di ibuprofene che è stata ossidata a molecole secondarie (comprese anche CO₂ e H₂O). È di fondamentale importanza valutare criticamente anche l'effetto di adsorbimento dei materiali per due motivi: a) lo scopo del processo è la mineralizzazione dell'IBP e

non solo la sua rimozione per mero adsorbimento; b) l'adsorbimento sulla superficie del materiale può causare la disattivazione del catalizzatore, o bloccando i siti attivi o avvelenando il catalizzatore. A questo scopo, è stata valutata la rimozione del TOC in presenza dei soli catalizzatori e in assenza di H_2O_2 . È emerso che l'adsorbimento sui catalizzatori è un fenomeno trascurabile. In assenza di catalizzatore e H_2O_2 la conversione di IBP, dovuta solo al trattamento termico a $70\text{ }^\circ\text{C}$, è piccola, circa il 20% ma solo circa il 2% è completamente mineralizzato. L'uso del perossido di idrogeno accoppiato al trattamento termico ha aumentato la degradazione dell'IBP al 60%, tuttavia, la sua mineralizzazione del composto originario è ancora molto bassa, circa intorno al 16%, indicando che l'ossidante può indurre la formazione di sottoprodotti ma non è in grado di ottenere un importante abbattimento dell'inquinante. Quando il processo Fenton viene eseguito in presenza dei catalizzatori investigati, si riscontra un netto miglioramento nella mineralizzazione/degradazione come riportato in Figura 3.2.

L'ossido di zirconio non è attivo per la degradazione dell'inquinante e l'aggiunta di Sr non modifica significativamente l'attività. Quando nella formulazione vengono introdotti ferro o rame, si ottiene una degradazione quasi completa dell'IBP, con una mineralizzazione del 40% e del 53% rispettivamente per ZrFe e per ZrCu. La maggiore attività di ZrCu potrebbe essere correlata alle sue proprietà di riduzione. Infatti, i materiali a base di rame mostrano una migliore riduzione a bassa temperatura e questa capacità può essere correlata a una maggiore degradazione dell'IBP in condizioni blande. La presenza di diverse specie di CuO diversamente correlate al supporto consente una migliore rimozione dell'ibuprofene per il catalizzatore ZrCu. L'aggiunta di Sr su ZrCu non influisce in modo significativo sull'attività, si osserva solo una leggera diminuzione, mentre su ZrFe la mineralizzazione di IBP è drasticamente ridotta. La degradazione dell'attività per il catalizzatore ZrFeSr potrebbe essere probabilmente correlata a una minore riducibilità del materiale a bassa temperatura. È di fondamentale importanza valutare non solo la degradazione della molecola originaria (conversione dell'IBP in altri composti) ma anche la sua mineralizzazione (diminuzione del TOC correlata alla completa ossidazione in CO_2 e H_2O); infatti, la reazione potrebbe degradare l'IBP formando composti secondari e la natura di questi composti è cruciale nella valutazione del processo. L'analisi Orbitrap LC-MS è stata utilizzata per quantificare la conversione dell'ibuprofene e per identificare alcuni dei più importanti prodotti di degradazione.

Fig. 3.2. Degradazione e mineralizzazione dell'IBP. L'esperimento indicato come 'bianco' è stato eseguito senza ossidante e senza catalizzatore (da Hussain et al., 2020. Reprinted from *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, Hussain et al., 103586 Copyright (2020), with permission from Elsevier).



Numerosi sottoprodotti dell'IBP possono essere più tossici della molecola originaria, come il diidrossibuprofene, l'1-(4-isobutilfenil)-1-etanolo e il 4-isobutilacetofenone (Illés et al., 2013; Marco-Urrea et al., 2009; Quero-Pastor et al., 2014), pertanto la presenza di uno qualsiasi di questi metaboliti può portare a una maggiore tossicità del campione trattato.

L'analisi preliminare Orbitrap LC-MS ha confermato che nessuno di questi metaboliti è presente nei campioni, quando trattati con catalizzatore a

base di zirconia, mentre sono rilevabili quando viene eseguito il trattamento con solo H_2O_2 (senza catalizzatore).

Questo è un risultato molto importante perché è di fondamentale importanza degradare l'IBP in composti meno tossici. Inoltre, l'analisi LC-MS, non rilevando alcun composto di degradazione che contenga ancora il gruppo fenile, suggerisce che i catalizzatori utilizzati sono in grado di aprire l'anello e quindi produrre sottoprodotti di degradazione meno recalcitranti e meno tossici della molecola di partenza.

Riassumendo ZrFe, ZrCu e ZrSrCu si dimostrano catalizzatori molto promettenti per la degradazione dell'IBP; infatti, degradano quasi completamente l'inquinante (oltre il 97%) raggiungendo una mineralizzazione superiore al 40%, evitando la produzione di molecole di degradazione più recalcitranti o tossiche.

Si può quindi concludere che il meccanismo attraverso il quale avviene l'ossidazione è di fondamentale importanza per un corretto trattamento dell'inquinante e che è necessario impiegare sistemi catalitici, perché la sola presenza di una specie ossidante può degradare ma con alta formazione di specie ancora pericolose per l'ambiente.

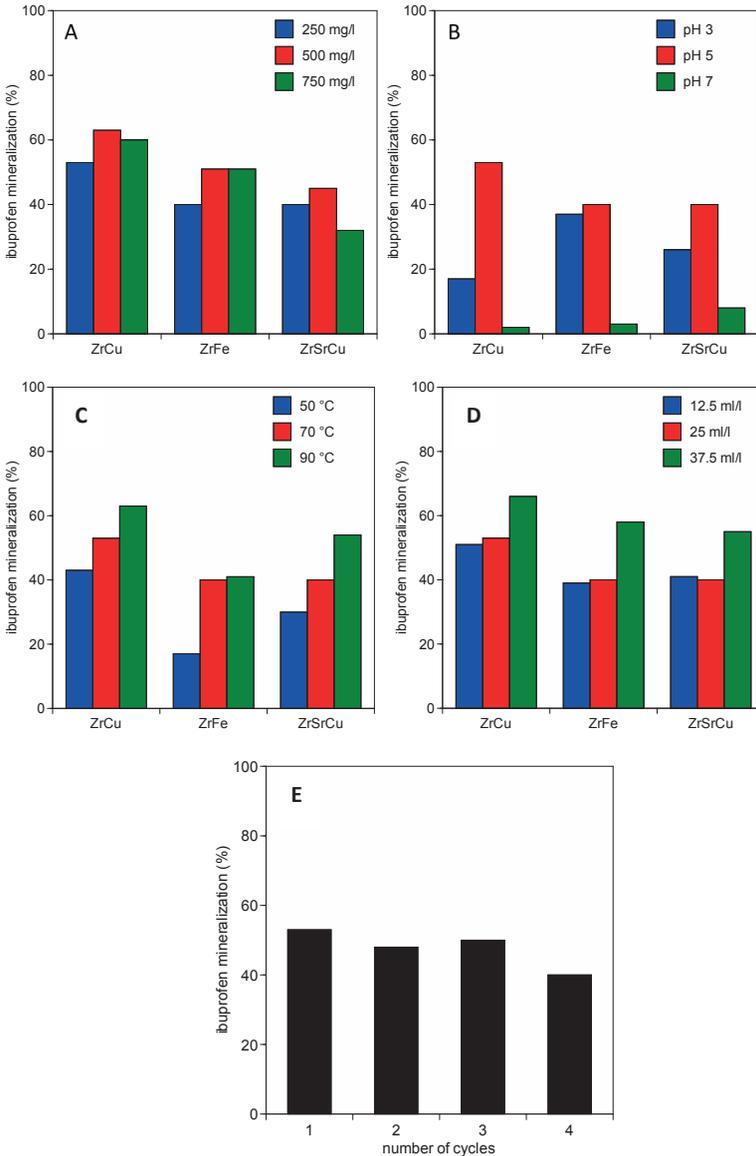
Concentrandosi su queste tre formulazioni, è stato studiato l'effetto dei parametri di reazione. La dose ottimale di catalizzatore deve essere trovata sperimentalmente perché una quantità troppo bassa non è sufficiente per ottenere una buona attività catalitica, mentre quantità troppo elevate possono influenzare negativamente la reazione oltre a rendere il processo economicamente non sostenibile.

L'aumento della dose di catalizzatore da 250 a 500 mg/L influisce solo leggermente sull'abbattimento dell'IBP (Fig. 3.3A). Questi risultati indicano che una maggiore dose di catalizzatore ha causato la generazione di un numero maggiore di radicali liberi, che a sua volta ha aumentato l'efficienza del processo. Tuttavia, un ulteriore aumento della dose di catalizzatore da 500 a 750 mg/L non influisce in modo significativo sulla mineralizzazione dell'IBP quando vengono impiegati ZrCu e ZrFe, ma influisce negativamente sull'attività quando viene utilizzato ZrSrCu.

Questi risultati suggeriscono che un ulteriore aumento del carico del catalizzatore causa un effetto di *scavenging*, ovvero il catalizzatore consuma i radicali liberi generati nel sistema, dando luogo a una minore efficienza del processo (Wang et al., 2016).

Uno dei parametri più critici nei processi Fenton è il pH perché governa l'attività del catalizzatore (Fig. 3.3B).

Fig. 3.3. Effetti sulla mineralizzazione dell'IBP di A) dose di catalizzatore; B) pH; C) temperatura; D) dose di ossidante; E) riutilizzo (adattato da Hussain et al., 2020. Reprinted from *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, Hussain et al., 103586 Copyright (2020), with permission from Elsevier).



Sebbene molti studi di ricerca suggeriscano che i processi Fenton diano risultati migliori a pH più bassi (Xu et al., 2014; Yang et al., 2014), i valori ottimali di pH possono variare a seconda della natura del catalizzatore e degli inquinanti e devono essere determinati sperimentalmente (Feng et al., 2012; Huang et al., 2013). Al fine di studiare l'effetto del pH sulla mineralizzazione IBP, le soluzioni acquose vengono trattate rispettivamente a pH 7, 5 e 3.

Per ciascun catalizzatore impiegato, la mineralizzazione di IBP a pH neutro è quasi trascurabile. Tuttavia, quando il pH della soluzione acquosa viene mantenuto a 5, ciascun catalizzatore mostra la massima mineralizzazione di IBP. Questi risultati suggeriscono che tutti i catalizzatori impiegati sono più attivi in condizioni leggermente acide, cioè pH 5. Quando il pH viene ulteriormente ridotto da 5 a 3, la mineralizzazione dell'IBP diminuisce. È possibile che a pH più bassi, i siti attivi/ioni metallici del catalizzatore vengano persi per lisciviazione, portando a un abbassamento dell'attività come proposto da Xia (Xia et al., 2011).

Pertanto, si può dedurre che l'attività catalitica è prevalentemente correlata alla presenza di siti attivi sulla superficie del supporto piuttosto che alla dissoluzione di ioni ferro e rame nel mezzo acquoso (Wang et al., 2016).

Per studiare l'effetto della temperatura sull'abbattimento dell'IBP (Fig. 3.3C), le soluzioni acquose sono state trattate a diverse temperature (50, 70 e 90 °C). La temperatura di reazione è un parametro di fondamentale importanza nella mineralizzazione di IBP e un aumento della temperatura di reazione ha migliorato significativamente la sua rimozione. A 50 °C ZrCu, ZrFe e ZrSrCu consentono rispettivamente un abbattimento del 43, 17 e 30% dell'IBP. Quando la temperatura di reazione viene aumentata da 50 a 70 °C, il cambiamento più significativo si osserva per Zr5Fe, dove la mineralizzazione IBP è aumentata dal 17 al 40%. Allo stesso modo, anche l'abbattimento dell'IBP con Zr5Cu e Zr10Sr5Cu è aumentato rispettivamente dal 43 al 53% e dal 30 al 40%. Quando la temperatura è stata ulteriormente aumentata da 70 a 90 °C, la percentuale di abbattimento dell'IBP aumenta. Il massimo abbattimento dell'ibuprofene, indipendentemente dalla temperatura utilizzata è stato ottenuto utilizzando ZrCu. La minore attività catalitica osservata a 50 °C, non è dovuta all'indisponibilità di ossidante (si lavora in grande eccesso di H₂O₂), ma è correlata all'influenza della temperatura sulla formazione di specie radicaliche.

Infatti, l'efficienza di utilizzo di H₂O₂ aumenta anche aumentando la temperatura di reazione, cioè a temperature più elevate aumenta la velocità di

reazione tra il perossido di idrogeno e il catalizzatore, aumentando così la velocità di generazione di radicali liberi OH ossidanti (Munoz et al., G. 2014). Oltre a un più alto tasso di conversione dell'ossidante in radicali OH, l'aumento della temperatura abbassa l'energia di attivazione, secondo l'equazione di Arrhenius favorendo la reazione tra l'IBP e i radicali OH liberi e migliorando la rimozione degli inquinanti (Hashemian et al., 2013; Ifelebuegu et al., 2011) H_2O_2 è la fonte primaria di radicali OH, generati dai catalizzatori; pertanto, la dose di ossidante è il parametro chiave nei processi simili a Fenton. Per esaminare l'effetto dell'ossidante sulla mineralizzazione di IBP, sono state impiegate diverse dosi di ossidante (Fig. 3.3D).

I risultati indicano che quando viene utilizzata una dose di ossidante di 12.5 mL/L, gli abbattimenti complessivi di IBP sono del 51% con ZrCu, del 39% con ZrFe e del 41% con ZrSrCu. Un aumento della dose di ossidante da 12.5 a 25 mL/L ha leggermente incrementato la mineralizzazione dell'IBP. Tuttavia, quando la dose di ossidante viene ulteriormente aumentata da 25 a 37.5 mL/L, le riduzioni di IBP sono notevolmente aumentate dal 53 al 66% con ZrCu, dal 40 al 58% con ZrFe e dal 40 al 55% con ZrSrCu. Questi risultati suggeriscono che quando la dose di ossidante viene aumentata da 12.5 a 25 mL/L, l'aumento nella generazione di radicali OH è trascurabile. È possibile che l'ossidante aggiunto si decomponga rapidamente e non aggiunga molti radicali liberi nel sistema acquoso per migliorare l'efficienza del processo.

Tuttavia, un'ulteriore aggiunta dell'ossidante, cioè 37.5 mL/L, genera una quantità sufficientemente maggiore di radicali liberi che aumenta notevolmente la mineralizzazione dell'IBP.

Per il catalizzatore più promettente, ZrCu, è stata studiata la stabilità su diversi cicli di reazione (Fig. 3.3E). Nessuna variazione significativa della mineralizzazione dell'ibuprofene è stata osservata in quattro cicli confermando la stabilità dei materiali dopo numerosi riutilizzi. La bassa concentrazione media di Cu nei flussi di uscita (0.02 mmol/L) rivela la buona stabilità del catalizzatore ZrCu rispetto alla lisciviazione dei componenti attivi. Ciò conferma l'elevata attrattività dei sistemi in rame supportati su zirconia per la rimozione dell'ibuprofene dai rifiuti liquidi.

Lo studio ha evidenziato che il processo Fenton eterogeneo su catalizzatori di rame o ferro può essere utilizzato con successo nel trattamento dell'ibuprofene dai rifiuti liquidi. Risultati promettenti sono stati ottenuti con catalizzatori ZrCu con una degradazione quasi completa dell'ibuprofene e una mineralizzazione del 50%. La maggiore attività di

ZrCu è probabilmente dovuta alla presenza di diverse specie di CuO. L'analisi LC-MS di Orbitrap ha evidenziato che i materiali a base di rame/zirconia sono in grado di degradare la molecola madre aprendo l'anello e quindi inducendo la degradazione in composti meno resistenti e meno tossici.

3.2. Ottimizzazione di catalizzatori di ferro e rame supportati su zirconia per processi Fenton

Nella fase successiva del progetto si sono ottimizzate le formulazioni catalitiche a base di ferro e rame che sono risultate essere promettenti nella prima fase.

Sono state preparate due serie di catalizzatori a base di ferro e rame (Tab. 3.2): una serie monometallica (Hussain et al., 2021b) con carichi variabili di rame o ferro e una serie di catalizzatori bimetallici rame/ferro (Hussain et al., 2021c). I sistemi sono tutti stati preparati mediante impregnazione a umido su supporto di zirconia e testati come catalizzatori per il trattamento dell'ibuprofene con processo Fenton.

Le proprietà strutturali e morfologiche dei catalizzatori sono studiate mediante tecniche standard.

L'aggiunta di Cu e/o Fe influisce solo leggermente sull'area superficiale di ZrO₂ che scende da 64 m²/g a 54-60 m²/g.

Tab. 3.2. *Composizione e area superficiale dei campioni indagati.*

| Campione | Composizione | Area superficiale (m ² /g) |
|-------------|------------------------------------|--|
| Zr5Cu | Cu(5%)/ZrO ₂ | 59 |
| Zr7.5Cu | Cu(7.5%)/ZrO ₂ | 60 |
| Zr10Cu | Cu(10%)/ZrO ₂ | 59 |
| Zr5Fe | Fe(5%)/ZrO ₂ | 55 |
| Zr7.5Fe | Fe(7.5%)/ZrO ₂ | 55 |
| Zr10Fe | Fe(10%)/ZrO ₂ | 54 |
| 2.5Cu/2.5Fe | Cu(2.5%)-Fe(2.5%)/ZrO ₂ | 59 |
| 2.5Cu/5Fe | Cu(2.5%)-Fe(5%)/ZrO ₂ | 55 |
| 5Cu/2.5Fe | Cu(5%)-Fe(2.5%)/ZrO ₂ | 59 |
| 5Cu/5Fe | Cu(5%)-Fe(5%)/ZrO ₂ | 55 |

L'aggiunta di metalli diversi e quantità diverse di ciascun metallo non induce cambiamenti sostanziali né sull'area superficiale né sulla dimensione dei cristalliti.

I profili XRD dei catalizzatori monometallici Zr5Cu e Zr5Fe non rivelano la presenza di alcuna fase di rame o ferro suggerendo una dispersione omogenea di Cu/Fe su zirconia che sfuggono al rilevamento. Per i materiali monometallici con un maggior contenuto di metallo è possibile identificare la presenza di Fe₂O₃ per Zr7.5Fe e Zr10Fe o CuO per Zr7.5Cu e Zr10Cu. All'aumentare della quantità di metallo aggiunto al supporto, i profili XRD mostrano picchi più definiti per le fasi di Fe₂O₃ e CuO che indicano la formazione di cristalliti/cluster più grandi.

Anche per quanto riguarda i catalizzatori bimetallici, un'analisi dettagliata dei profili XRD evidenzia la presenza di Fe₂O₃ e CuO.

Il pH della fase acquosa è il parametro più critico nel processo eterogeneo di tipo Fenton perché il catalizzatore può mostrare la massima attività solo in uno specifico intervallo di pH (Nidheesh, 2015).

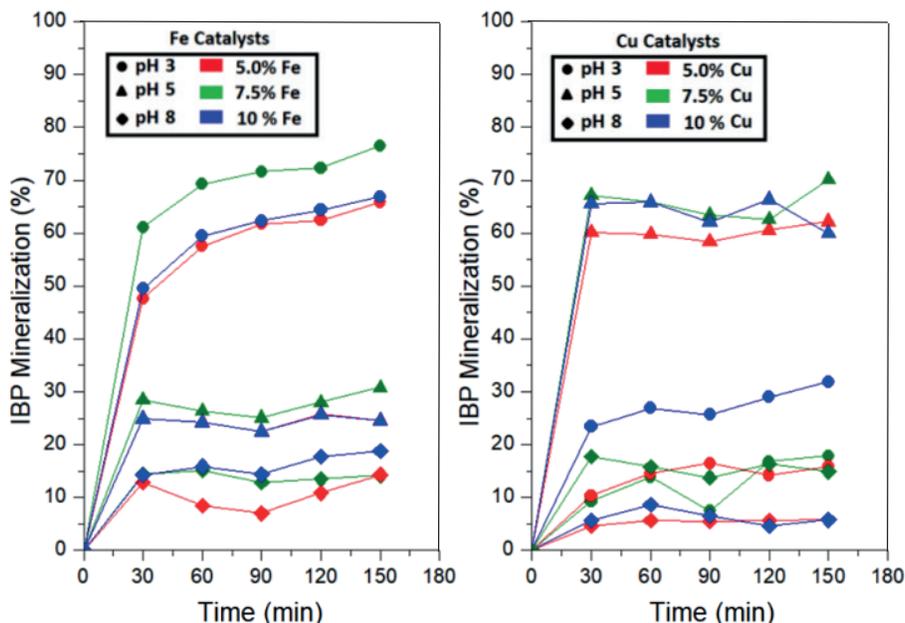
Per osservare l'effetto del pH sulle prestazioni catalitiche di catalizzatori a base di ferro e rame con carichi variabili, l'ossidazione simile a Fenton è stata eseguita in tre diverse condizioni di pH (Fig. 3.4): a pH 5 (pH della soluzione acquosa di IBP tal quale), in condizioni acide (pH 3) e basiche (pH 8). Dopo 30 minuti di reazione, tutte le formulazioni raggiungono la quasi completa degradazione dell'ibuprofene (97-100%), ma la mineralizzazione dei prodotti di degradazione è strettamente correlata alle condizioni di reazione.

Ciò indica che il catalizzatore sviluppato può degradare rapidamente la molecola madre (IBP) in composti secondari che vengono poi mineralizzati a CO₂ e H₂O. La mineralizzazione massima varia dal 5 all'80% (a seconda del metallo e delle condizioni) ed è stata raggiunta nei primi 30 minuti, con solo piccole variazioni registrate per tempi più lunghi.

Questo comportamento è dovuto all'elevata attività intrinseca dei catalizzatori che consentono di mineralizzare l'ibuprofene nei primissimi minuti di reazione. Per tempi superiori a 30 minuti, la mineralizzazione dell'IBP subisce poche variazioni perché la reazione induce la degradazione in composti secondari che non possono essere completamente convertiti in CO₂ e H₂O dai catalizzatori.

Questo comportamento è dovuto all'elevata attività intrinseca dei catalizzatori che consentono di mineralizzare l'ibuprofene nei primissimi minuti di reazione.

Fig. 3.4. Effetto del pH sull'attività catalitica dei catalizzatori di ferro e rame (da Hussain et al., 2021b. Reprinted from *J. Water Process Eng.*, 44, Hussain et al., 102343 Copyright (2021), with permission from Elsevier).



Per tempi superiori a 30 minuti, la mineralizzazione dell'IBP subisce poche variazioni perché la reazione induce la degradazione in composti secondari che non possono essere completamente convertiti in CO_2 e H_2O dai catalizzatori.

Il pH ottimale per i catalizzatori a base di ferro è 3 e il pH ottimale per tutti i catalizzatori a base di rame è 5. Ciò conferma che la natura del catalizzatore eterogeneo controlla le condizioni di pH favorevoli. Vale la pena ricordare che in condizioni di pH ottimizzate, l'attività catalitica del catalizzatore Zr7.5Fe è leggermente superiore a Zr7.5Cu . È probabile che in condizioni più acide, gli ioni di ferro persi inneschino un processo Fenton omogeneo e quindi producano un'attività catalitica leggermente migliore. D'altra parte, gli ioni di rame lisciviati dovrebbero formare specie di Cu(II) che presentano una minore efficienza di processo per l'ossidazione di sostanze organiche (Bokare e Choi, 2014; Xing et al., 2018) e, in ultima ana-

lisi, l'unica reazione attiva per l'abbattimento del TOC è quella che avviene in fase eterogenea.

Il miglior carico di metallo per entrambi i catalizzatori di ferro e rame è del 7.5% perché nelle condizioni favorevoli di pH, i catalizzatori hanno offerto la più alta mineralizzazione di IBP, 76 e 70%, rispettivamente. Al contrario, catalizzatori con cariche di ferro e rame al 5% hanno mineralizzato solo il 65 e il 62% di IBP. Allo stesso modo, quando i supporti in zirconia sono caricati con il 10% di ferro e rame, gli abbattimenti di TOC diminuiscono. Questi risultati suggeriscono che il carico di metallo del 5% probabilmente non è sufficiente per coprire l'intera superficie del materiale di supporto e quindi un ciclo redox difettoso e incompleto ridurrebbe l'attività catalitica del processo Fenton. Al contrario, il carico di metallo del 10% sembra eccessivo perché la mineralizzazione IBP è rimasta la stessa o è diminuita. Ciò suggerisce che una volta che il materiale di supporto è interamente coperto dal metallo, l'aumento del carico di metallo inizia a formare ulteriori strati sulla superficie del catalizzatore e i cicli redox concorrenti possono comportare una riduzione dell'efficacia del processo (Dükkancı et al., 2010). Ciò è in linea con la graduale intensificazione dei segnali dovuti a Fe_2O_3 e CuO nei profili XRD all'aumentare del carico di metallo dal 5 al 10% in peso, suggerendo la formazione sulla superficie di cristalliti/cluster più grandi. Oltre all'attività elevata, anche la stabilità del catalizzatore eterogeneo è importante perché se il catalizzatore continua a perdere il metallo impregnato, non solo perderà la capacità di essere riutilizzato in cicli successivi ma renderà anche il processo Fenton non rispettoso dell'ambiente. Per questo motivo è stata determinata la lisciviazione di ferro e rame a condizioni di pH variabili durante il processo Fenton. I risultati indicano che i catalizzatori a base di ferro sono molto stabili in tutte le condizioni di pH. Inoltre, è stato osservato che il catalizzatore a base di ferro con un carico del 7.5% ha subito una perdita di ferro minima, ovvero 1.7%, che è ben al di sotto dei regolamenti delle direttive dell'Unione Europea e delle linee guida dell'Agenzia per la protezione dell'ambiente (EPA) sui limiti massimi di metalli che possono essere rilasciati nelle acque trattate (EPA, 1972; European Council, 2000). D'altra parte, i catalizzatori a base di rame sono molto instabili in condizioni acide; a pH 3 dopo il processo Fenton viene persa una quantità consistente di rame (tra il 57 e l'86%). Tuttavia, quando il pH viene innalzato a 5 e oltre, la lisciviazione del rame viene significativamente ridotta (inferiore al 10%). Inoltre, a pH 5 il catalizzatore con carico del 7.5% ha perso il rame in minore quantità, circa il 6.2% che è

ancora una volta al di sotto delle linee guida stabilite dalle agenzie di regolamentazione ambientale (EPA, 1972; European Council, 2000).

La riutilizzabilità del catalizzatore è di grande importanza a causa della riduzione del costo dei prodotti chimici e dell'eliminazione dei costi post-trattamento come la separazione del catalizzatore disciolto dalla fase acquosa (Arana et al., 2001). I catalizzatori a base di ferro perdono la loro attività quando vengono riciclati e l'attività del catalizzatore al 7.5% Fe/ZrO₂ diminuisce dall'80 al 38% dopo 3 cicli. Al contrario, i catalizzatori a base di rame mantengono la loro elevata attività quando vengono riutilizzati in cicli successivi (Fig. 3.5). Nel complesso, i catalizzatori a base di rame sono materiali molto promettenti con una maggiore attività catalitica e un'elevata stabilità per la degradazione dell'ibuprofene nel processo eterogeneo di tipo Fenton.

I catalizzatori a base di ferro richiedono condizioni più severe per ottenere la migliore attività. Ciò può essere dovuto a una maggiore riducibilità delle specie CuO supportate su zirconia rispetto a Fe₂O₃, come evidenziato nei profili di riduzione in temperatura programmata permettendo così di attivare il ciclo redox del rame in condizioni meno critiche rispetto a quello del ferro. Tuttavia, una volta attivato, il ciclo redox del ferro è in grado di degradare meglio l'ibuprofene e ciò può essere correlato alla presenza di tre successive fasi di riduzione.

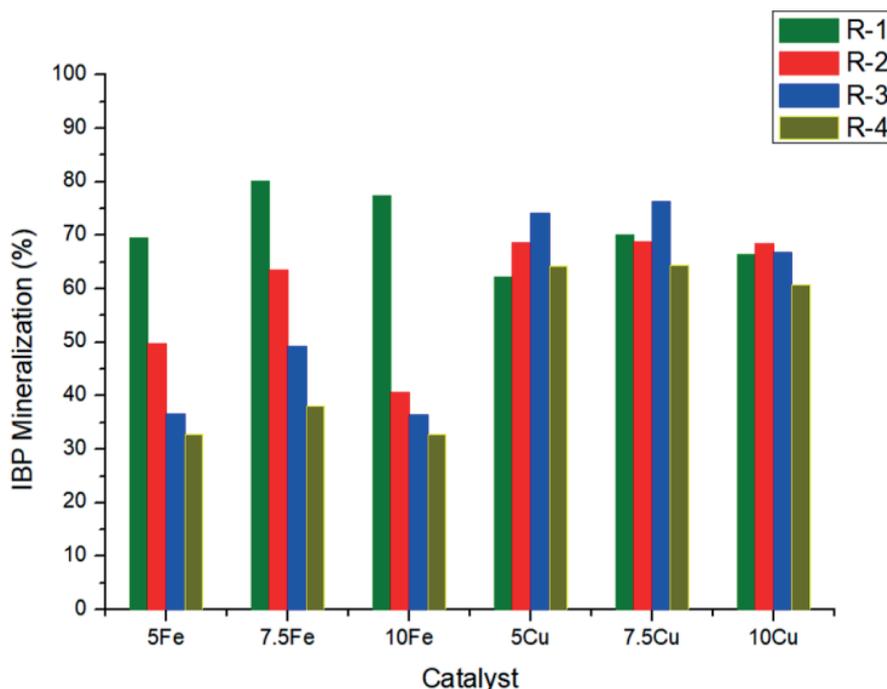
Un altro elemento distintivo tra i catalizzatori a base di ferro e quelli a base di rame è la stabilità dopo il riciclo. Mentre ZrFe perde progressivamente la sua capacità di degradare l'IBP, i sistemi a base di rame sono molto stabili. Ciò può essere correlato alla maggiore interazione dei composti organici di degradazione che si formano durante la reazione con Fe³⁺, con conseguente avvelenamento del catalizzatore.

Riassumendo, sebbene i catalizzatori a base di rame mostrino attività inferiori, la loro stabilità al riciclo è maggiore rispetto al catalizzatore a base di ferro, il che li rende più promettenti per i trattamenti simili a Fenton.

Per quanto riguarda le formulazioni bimetalliche, esperimenti di riduzione in temperatura programmata (TPR) hanno evidenziato la promozione della riduzione di CuO dovuta agli effetti sinergici dei cicli redox accoppiati di rame (Cu²⁺/Cu⁺) e ferro (Fe⁺³/Fe⁺²).

Per tutti i materiali la più alta mineralizzazione di IBP è stata raggiunta nei primi 30 minuti e, per tempi più lunghi, l'attività catalitica non mostra variazioni significative, come si può osservare anche nel caso dei catalizzatori monometallici.

Fig. 3.5. Effetto del riutilizzo del catalizzatore sull'attività catalitica dei catalizzatori di ferro e rame (da Hussain et al., 2021b. Reprinted from *J. Water Process Eng.*, 44, Hussain et al., 102343 Copyright (2021), with permission from Elsevier).

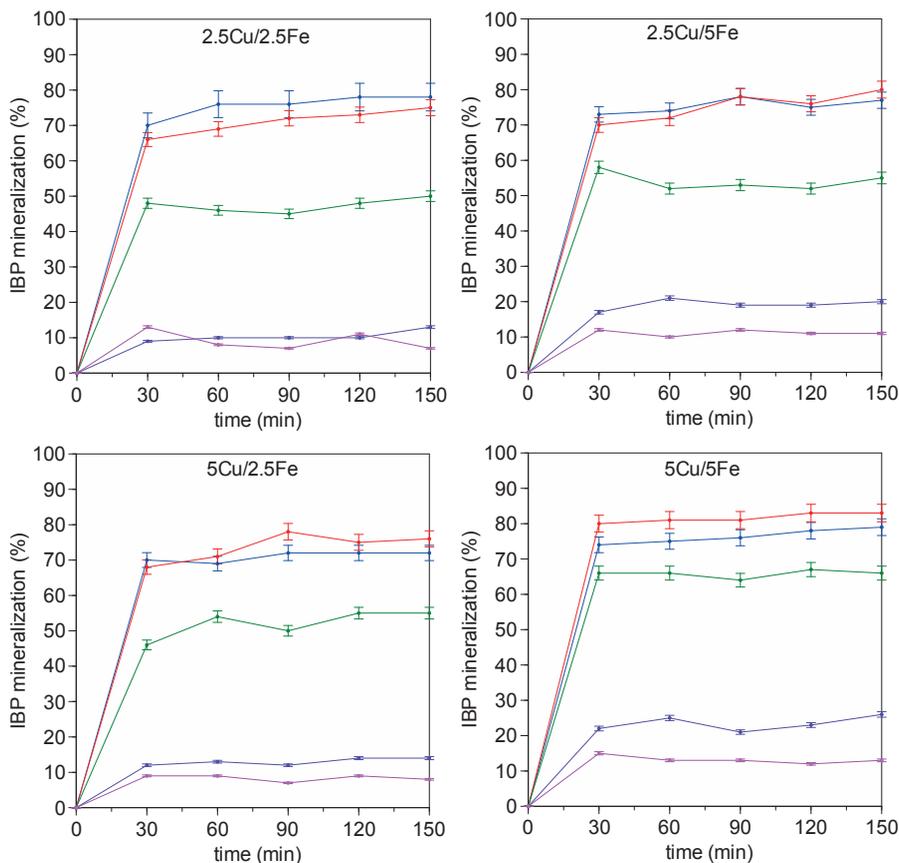


Ciò indica che la mineralizzazione della molecola madre è un processo molto rapido. La completa mineralizzazione non può essere raggiunta a causa della conversione dell'IBP in composti secondari che non possono essere facilmente degradati.

Tutti i catalizzatori bimetallici hanno mostrato una mineralizzazione molto elevata e stabile di IBP (~70-80%) nell'intervallo di pH di 3-4 (Fig. 3.6). A differenza dei catalizzatori monometallici, queste formulazioni hanno una finestra più ampia di pH ottimale, attraverso la quale possono raggiungere la massima rimozione di carbonio organico totale.

L'attività dei materiali bimetallici può essere correlata all'effetto sinergico dei cicli redox accoppiati di rame ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$) e ferro ($\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$) messa in evidenza dagli esperimenti TPR.

Fig. 3.6. Effetto del pH sulla mineralizzazione di IBP con catalizzatori bimetallici: pH 3 blu, pH 4 rosso, pH 5 verde, pH 6 viola, pH 8 rosa (da Hussain et al., 2021c, CC BY 4.0).



Tuttavia, quando il processo Fenton viene condotto a pH 5, l'abbattimento del TOC scende al 50-55% per 2.5Cu/2.5Fe, 2.5Cu/5Fe e 5Cu/2.5Fe, suggerendo che il pH svolge un ruolo importante nell'efficacia di queste formulazioni bimetalliche nel processo Fenton. Una situazione diversa si presenta per il 5Cu/5Fe, che ha mostrato la massima attività a pH 4 (83%), subito seguito da pH 3 (80%). A pH 5, 5Cu/5Fe è decisamente più attivo, con una mineralizzazione del 65%, rispetto alle altre formulazioni

(50-55%). 5Cu/5Fe mostra la massima attività nell'intervallo di pH 3-4, ma mantiene anche un'elevata riduzione del TOC a pH 5, indicando un ampio pH operativo. Questo effetto è probabilmente dovuto alla promozione della riducibilità causata dall'effetto sinergico dei cicli redox di rame e ferro, come riscontrato negli esperimenti H₂-TPR.

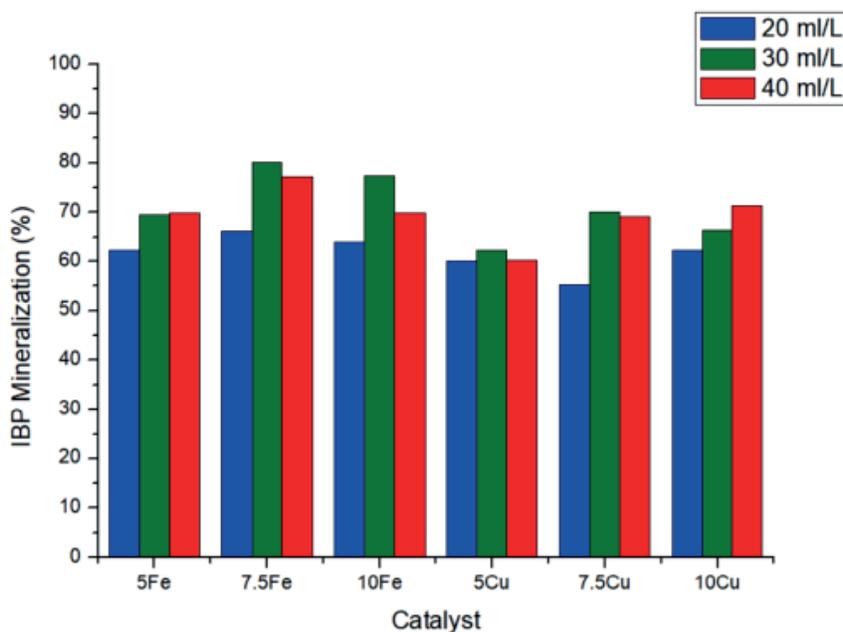
La stabilità dei catalizzatori bimetallici è stata esaminata a pH 3 e 4, condizioni alle quali si riscontra la massima attività. I risultati suggeriscono chiaramente che la lisciviazione del ferro dai catalizzatori bimetallici è sostanzialmente inferiore a quella del rame e le variazioni al variare del pH sono trascurabili, indicando legami più forti degli atomi di ferro con il materiale di supporto. D'altra parte, la lisciviazione del rame è significativa a pH 3, come riportato anche per i catalizzatori monometallici; tuttavia, questo si riduce a pH 4, suggerendo che la stabilità degli atomi di rame è fortemente influenzata in condizioni acide. In particolare, la lisciviazione del ferro è sempre inferiore al 5%, mentre la lisciviazione del rame a pH 4 è compresa tra il 5 e il 10%. In particolare, nessuno dei catalizzatori a pH 4 ha superato i limiti massimi fissati dall'Unione Europea per la quantità di ferro e rame nell'acqua trattata. Per entrambe le serie di catalizzatori è stata investigata l'efficacia della mineralizzazione di IBP in funzione della dose di H₂O₂.

Per tutti i catalizzatori monometallici l'attività migliore si ottiene per 30 mL/L; con 20 mL/L l'attività è minore, mentre con 40 mL/L non si osservano effetti significativi (Fig. 3.7). Questo comportamento mostra che 20 mL/L di ossidante non sono sufficienti per generare abbastanza •OH da consentire un'elevata mineralizzazione di IBP. Al contrario, l'eccesso di ossidante può causare *scavenging*, abbassando così l'efficacia del processo Fenton-like.

Nei catalizzatori bimetallici l'influenza della quantità di ossidante dipende fortemente dal carico complessivo di metallo (Fig. 3.8). Quando nel processo di ossidazione vengono utilizzati 20 mL/L di H₂O₂, 2.5Cu/2.5Fe mineralizzano solo il 53% dell'IBP.

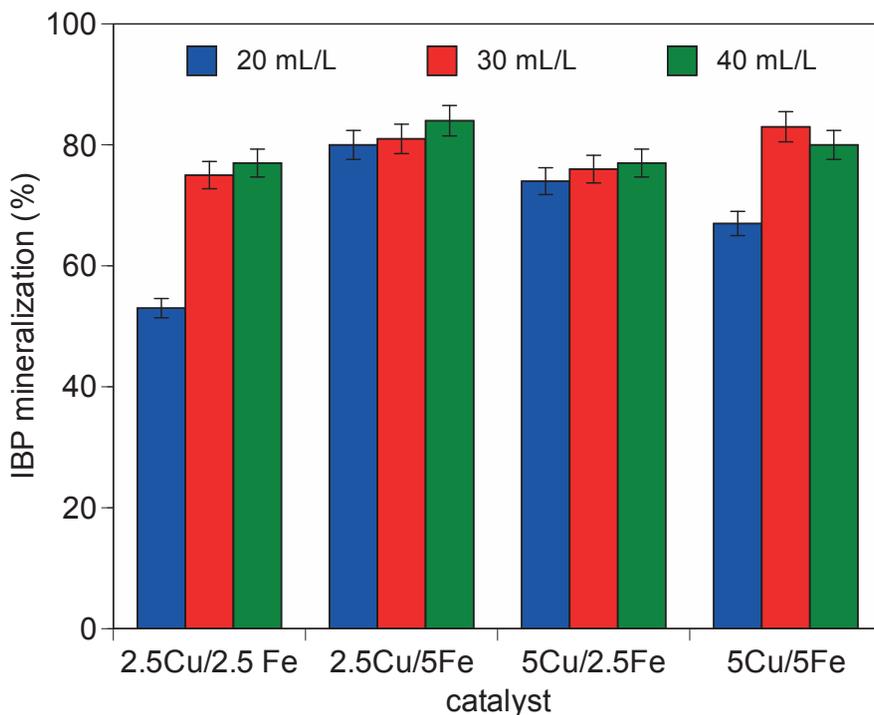
Tuttavia, quando le dosi di ossidante vengono aumentate a 30 e 40 mL/L, l'abbattimento del TOC aumenta nettamente al 75 e 77%, rispettivamente. Allo stesso modo, 5Cu/5Fe ha raggiunto il 67% della mineralizzazione IBP quando si utilizzano 20 mL/L di H₂O₂, mentre 30 mL/L dell'ossidante hanno aumentato l'efficacia della mineralizzazione all'83%. Tuttavia, un ulteriore aumento della dose di ossidante a 40 mL/L non influisce in modo significativo sull'abbattimento del TOC.

Fig. 3.7. Effetto della dose di ossidante sull'attività catalitica dei catalizzatori di ferro e rame (da Hussain et al., 2021b. Reprinted from *J. Water Process Eng.*, 44, Hussain et al., 102343 Copyright (2021), with permission from Elsevier).



D'altra parte, lavorando con 2.5Cu/5Fe e 5Cu/2.5Fe, è stata ottenuta una mineralizzazione IBP quasi stabile, nonostante le diverse dosi di ossidante (Sun et al., 2019). Questi risultati suggeriscono che un catalizzatore con bassi carichi di metallo (5% del carico di metallo totale come $\text{Cu}^0 + \text{Fe}^0$) richiede dosi di ossidante più elevate per ottenere maggiori abbattimenti di TOC, mentre formulazioni con carichi di metallo sufficienti (7.5-10% del carico totale di metallo come $\text{Cu}^0 + \text{Fe}^0$) può consentire attività ottimali, con dosi minime di ossidante, cioè 20 mL/L, poiché l'efficacia di utilizzo dell'ossidante è migliorata grazie ai cicli redox bimetallici e monometallici (Wang et al., 2017). I catalizzatori bimetallici sono stati recuperati e riutilizzati per testarne la stabilità. Il 2.5Cu/2.5Fe ha mineralizzato il 75% dell'IBP nel primo ciclo, ma le riduzioni del TOC sono gradualmente diminuite al 63, 49 e 38% nei cicli successivi.

Fig. 3.8. Effetto della dose di ossidante sull'attività catalitica con catalizzatori bimetallici (da Hussain et al., 2021c, CC BY 4.0).



Risultati simili sono stati osservati con 2.5Cu/5Fe, con una diminuzione della mineralizzazione IBP dall'80% al 45%.

Una situazione più drammatica è stata riscontrata per quanto riguarda il catalizzatore 5Cu/2.5Fe, che ha mostrato una drastica riduzione della capacità di degradazione, dal 76 al 17%, quando il catalizzatore è stato riutilizzato nel 4° ciclo. Al contrario, l'attività catalitica di 5Cu/5Fe non è stata significativamente influenzata da numerosi ricicli.

Pertanto, la mineralizzazione dell'IBP è passata dall'83% nel primo ciclo al 75, 78 e 76%, rispettivamente, nel 2°, 3° e 4° ciclo.

Questi risultati suggeriscono che, mentre nel primo ciclo, tutti i catalizzatori bimetallici hanno mostrato un simile abbattimento del TOC (70-80%), dopo il riciclo, 5Cu/5Fe risulta essere il materiale più stabile, con una mineralizzazione dell'ibuprofene nell'intervallo 75-83%.

Questi risultati sembrano essere correlati a un'interazione sinergica tra rame e ferro che è più pronunciata quando si utilizza un uguale rapporto molare (5Cu/5Fe) dei due metalli. Infatti, come risulta dagli esperimenti H_2 -TPR, la presenza del 5% di ferro favorisce la riducibilità del CuO a temperatura inferiore. Inoltre, la lisciviazione dei metalli è inferiore per 5Cu/5Fe, suggerendo una maggiore stabilità su più cicli.

Questo è un risultato molto importante, poiché trovare la giusta composizione dei due metalli nel catalizzatore bimetallico non è solo fondamentale per ottenere migliori attività catalitiche, ma è altrettanto importante per mantenere la loro stabilità.

Questi risultati mostrano importanti progressi nella progettazione catalitica rispetto alle formulazioni monometalliche. Un confronto con le formulazioni monometalliche, infatti, indica che la presenza di due diversi metalli su ZrO_2 può non solo migliorare l'attività catalitica a pH più elevati, ma, soprattutto, può stabilizzare il catalizzatore e mantenere l'attività dopo diversi usi successivi (Tab. 3.3).

Il materiale 5Cu/5Fe mostra solo una mineralizzazione leggermente superiore rispetto al 10%Fe/ ZrO_2 (83% vs. 76%, rispettivamente), ma a un pH più elevato (4 vs. 3) e con un carico di catalizzatore inferiore (200 vs. 400 mg/L). La differenza con il 10%Cu/ ZrO_2 nelle stesse condizioni di pH e dose di catalizzatore è significativamente più elevata (83 vs. 66%). Si osserva una differenza importante tra i tre catalizzatori dopo quattro cicli; infatti il catalizzatore bimetallico mantiene la sua altissima attività (76%), mentre il 10%Cu/ ZrO_2 scende al 60% e si riscontra una drastica perdita di attività per il 10Fe/ ZrO_2 (35%).

I catalizzatori bimetallici sono materiali molto promettenti nei processi Fenton a causa dell'elevata mineralizzazione di IBP, delle condizioni di reazione più blande e dell'elevata stabilità dopo il riciclo.

Tab. 3.3. *Confronto tra catalizzatori monometallici e bimetallici (adattato da Husain et al., 2021c, CC BY 4.0).*

| | 10Fe/ ZrO_2 | 10Cu/ ZrO_2 | 5Cu-5Fe/ ZrO_2 |
|-----------------------------------|---------------|---------------|------------------|
| Dose di catalizzatore (mg/L) | 400 | 200 | 200 |
| pH | 3 | 4 | 4 |
| Mineralizzazione IBP (%) | 76 | 66 | 83 |
| Mineralizzazione IBP 4° ciclo (%) | 35 | 60 | 76 |

In sintesi, i dati di caratterizzazione hanno evidenziato che i materiali hanno qualità molto simili in termini di area superficiale e dispersione delle fasi attive; tuttavia, mostrano differenze importanti per quanto riguarda il comportamento di riducibilità. Il materiale 5Cu/5Fe mostra una migliore mineralizzazione dell'ibuprofene attraverso un intervallo di pH relativamente più ampio, eliminando il tipico vincolo associato ai materiali monometallici e, di conseguenza, dimostrandosi molto stabile. Questi miglioramenti, rispetto ai catalizzatori monometallici, sono principalmente legati all'effetto sinergico dei due cicli redox di rame e ferro e alla promozione della riducibilità a bassa temperatura.

3.3. Rimozione di sostanze organiche dal percolato di discarica mediante processo Fenton con catalizzatori a base di rame

Dopo aver investigato una soluzione modello a base di ibuprofene, la ricerca si è focalizzata su rifiuti liquidi reali, e in particolare sul percolato di discarica. La discarica è il metodo più diffuso per lo smaltimento dei rifiuti solidi (Kulikowska et al., 2008). Nel corso del tempo, i solidi nelle discariche subiscono processi fisico-chimici e biologici e, quando l'acqua piovana scorre attraverso questi siti, si produce percolato di discarica, un'acqua di scarico fortemente inquinata (Li et al., 2010; Li et al., 2019). Il percolato è diventato un serio problema ambientale poiché contamina sia il suolo che le acque sotterranee (Koshy et al., 2007). La concentrazione e la composizione di questi rifiuti liquidi dipendono tipicamente dal sito e dall'età della discarica (Sruthi et al., 2018). Il percolato può essere classificato in tre tipi, in base ai valori di domanda chimica di ossigeno: giovane (COD >10.000 mg/L), intermedio (COD compreso tra 4000 e 10000 mg/L) e vecchio (COD <4000 mg/L) (Alvarez-Vazquez et al., 2004; Li et al., 2010). I processi di trattamento biologico convenzionali possono essere applicati solo per percolato giovane (Deng, 2007), mentre, di solito, non sono in grado di trattare percolato intermedio e vecchio a causa dell'elevato carico organico e della presenza di sostanze organiche molto stabili e ad alto peso molecolare (Primo et al., 2008). Pertanto, il trattamento del percolato richiede intensi processi fisici e chimici al fine di rispettare le rigorose normative ambientali.

In questo studio, abbiamo impiegato rame supportato su zirconia come catalizzatore eterogeneo per il trattamento del percolato di discarica perché ha mostrato risultati catalitici promettenti nell'ossidazione Fenton su solu-

zioni acquose modello di ibuprofene (Hussain et al., 2020; Hussain et al., 2021b). L'attività del catalizzatore è studiata in termini di carbonio organico totale disciolto (TDOC) e domanda chimica di ossigeno (COD) perché questi parametri sono ampiamente studiati dall'industria e dal mondo accademico (Zhang et al., 2005). I risultati del TDOC indicano la quantità di sostanze organiche nel percolato grezzo che viene mineralizzato durante il trattamento, mentre il COD fornisce informazioni importanti sulla degradazione dei composti in molecole più ossidate. Inoltre, la relazione COD-TOC, prima e dopo il trattamento, fornisce alcune informazioni sulla formazione di intermedi organici durante la reazione di ossidazione. L'efficacia dell'ossidazione chimica del processo Fenton-like e lo stato di ossidazione possono essere interpretati mediante una combinazione di TOC, COD e la loro relazione. Quando le sostanze organiche vengono trattate mediante reazione di Fenton, è possibile ottenere una degradazione parziale o completa. Nella degradazione parziale, i composti progenitori vengono degradati in intermedi più ossidati con miglioramento della biodegradabilità e riduzione della tossicità. Quando si verifica la degradazione definitiva, le sostanze organiche vengono completamente ossidate in biossido di carbonio, acqua e altre sostanze inorganiche. Le varie fasi di degradazione vengono seguite utilizzando il COD (grado di ossidazione), mentre il TOC fornisce una panoramica sulla mineralizzazione totale. Se la mineralizzazione si ottiene durante la reazione Fenton, il TOC diminuisce ma se si verifica solo un'ossidazione parziale rimane costante con una diminuzione del COD (Zhang et al., 2005). Inoltre, sono stati valutati i parametri AOS (stato di ossidazione medio) e COS (stato di ossidazione del carbonio) per una migliore comprensione del grado di ossidazione del processo (Arques et al., 2007; Mirzaee et al., 2018; Rouidi et al., 2020).

Per valutare il grado di degradazione/mineralizzazione del nostro trattamento, AOS e COS sono stati calcolati utilizzando le seguenti equazioni (Arques et al., 2007).

$$AOS = 4 - 1.5 \frac{COD}{TDOC} \quad (3.1)$$

$$COS = 4 - 1.5 \frac{COD}{TDOC_0} \quad (3.2)$$

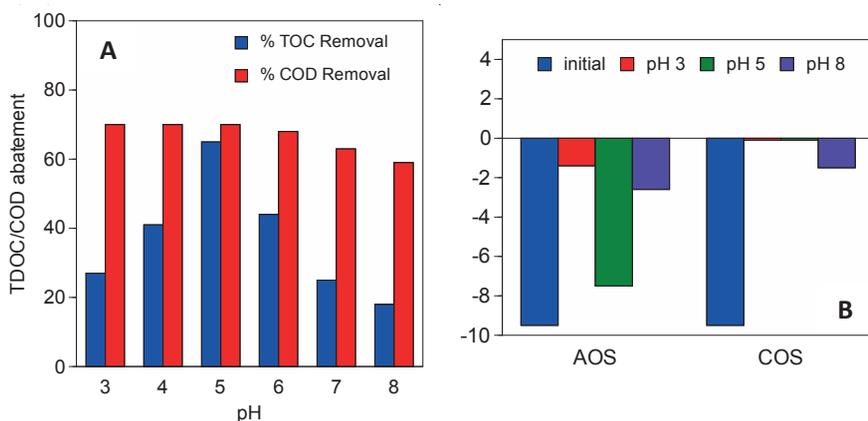
TOC e COD sono i valori al momento del campionamento, mentre $TDOC_0$ è il valore all'inizio dell'esperimento.

L'AOS fornisce una panoramica della variazione della composizione della materia organica nel campione, infatti aumenta durante il processo quando

si formano più intermedi ossidati durante la reazione. COS, invece, fornisce informazioni sul grado di ossidazione della materia organica: bassi valori di COS indicano la presenza di composti organici piuttosto ridotti, mentre valori più alti sono legati a forte mineralizzazione e generazione di intermedi altamente ossidati. Riassumendo, l'AOS è associato all'ossidazione parziale e alla formazione di intermedi ossidati, mentre il COS è correlato all'ossidazione totale (mineralizzazione) del percolato.

Per ottimizzare l'efficacia del processo Fenton-like, sono stati studiati diversi parametri operativi quali pH, quantità di catalizzatore, dose di ossidante, temperatura e tempo di reazione e sono stati discussi i loro corrispondenti effetti sull'abbattimento degli inquinanti. Inoltre, l'attività catalitica è stata studiata anche dopo successivi ricicli del catalizzatore. Inoltre, è stato eseguito anche un processo di ossidazione in due fasi per migliorare l'efficienza complessiva del processo in modo che il percolato trattato possa essere opportunamente integrato con gli impianti di trattamento biologici esistenti. Lo scopo del presente studio è l'ottimizzazione dei parametri di processo su scala di laboratorio per ottenere condizioni di massima attività abbinate a condizioni di reazione più blande. Questo studio applica un catalizzatore semplice ma efficiente per rimuovere efficacemente le sostanze organiche refrattarie dal percolato di discarica. L'attività del catalizzatore è stata valutata in termini di TDOC e COD a diversi valori di pH (Fig. 3.9A).

Fig. 3.9. A) Efficienza di rimozione di TDOC e COD da pH 3 a 8; B) AOS e COS (da Hussain et al., 2022, CC BY 4.0).



Quando il percolato viene trattato a pH 3 la rimozione del TDOC è solo del 25% circa. Ciò indica che il pH impiegato è troppo acido perché il catalizzatore produca la quantità massima di $\bullet\text{OH}$ dall'ossidante.

Invece di formare specie ossidanti benefiche, l'ossidante potrebbe aver formato ioni ossonio e, di conseguenza, è stata ottenuta una minor degradazione delle specie organiche (Sruthi et al., 2018). Quando le reazioni di Fenton eterogenee sono state condotte a pH 8, la rimozione di TDOC è stata notevolmente ridotta al 17% e questo perché H_2O_2 si decompone in acqua e ossigeno a pH più elevati (Laiju et al., 2014; Xavier et al., 2015) e di conseguenza, si ottiene una minore attività di mineralizzazione delle sostanze organiche presenti nel percolato.

Quando il percolato di discarica viene trattato a pH 5, si raggiunge la massima riduzione del TDOC (66%) nei primi 30 min.

La valutazione dell'efficienza di rimozione del TDOC delle sostanze organiche al variare del pH ha rivelato un andamento a vulcano, mentre l'abbattimento del COD ha mostrato una leggera diminuzione per pH superiori a 6 suggerendo che la mineralizzazione è strettamente dipendente mentre l'ossidazione parziale (COD) è meno influenzata dal pH.

Il miglior abbattimento si è ottenuto a pH 5, mentre spostandosi verso una maggiore acidità o basicità si è osservata una progressiva diminuzione dell'attività catalitica. Mentre il TDOC ha mostrato una rimozione più elevata a pH 5, l'abbattimento del COD è stato quasi indipendente dal pH, raggiungendo circa il 65% di abbattimento per tutte le condizioni di pH, già dopo 30 minuti di reazione.

Questo fenomeno suggerisce che l'ossidazione completa delle sostanze organiche si verifica a pH 5, mentre a pH 3 e 8 avvengono contemporaneamente ossidazioni parziali e complete. Infatti, dopo 150 min di reazione a pH 5, l'abbattimento di COD è stato di circa il 70% con il 65% di rimozione di TDOC, con un rapporto COD/TOC (rapporto tra la percentuale di abbattimento di COD e TOC) vicino a 1 che indica che è avvenuta prevalentemente la mineralizzazione delle sostanze organiche presenti. Di conseguenza, il pH 5 è la condizione migliore per mineralizzare le sostanze organiche nel percolato, mentre il pH inferiore o superiore induce principalmente la degradazione con la formazione di intermedi più ossidati. Tuttavia, in tutte le condizioni una migliore biodegradabilità del percolato di discarica potrebbe essere ottenuta mediante il processo Fenton su ZrCu. Lo stato di ossidazione del carbonio (COS) (Fig. 3.9B) aumenta da -9.5 per il percolato grezzo a 0 dopo l'ossidazione di Fenton a pH 3 e 5 e a -1.5 per la reazione a

pH 8, indicando una forte ossidazione della materia organica per tutte le condizioni di pH, sebbene l'ossidazione sia più pronunciata a pH 3 e 5.

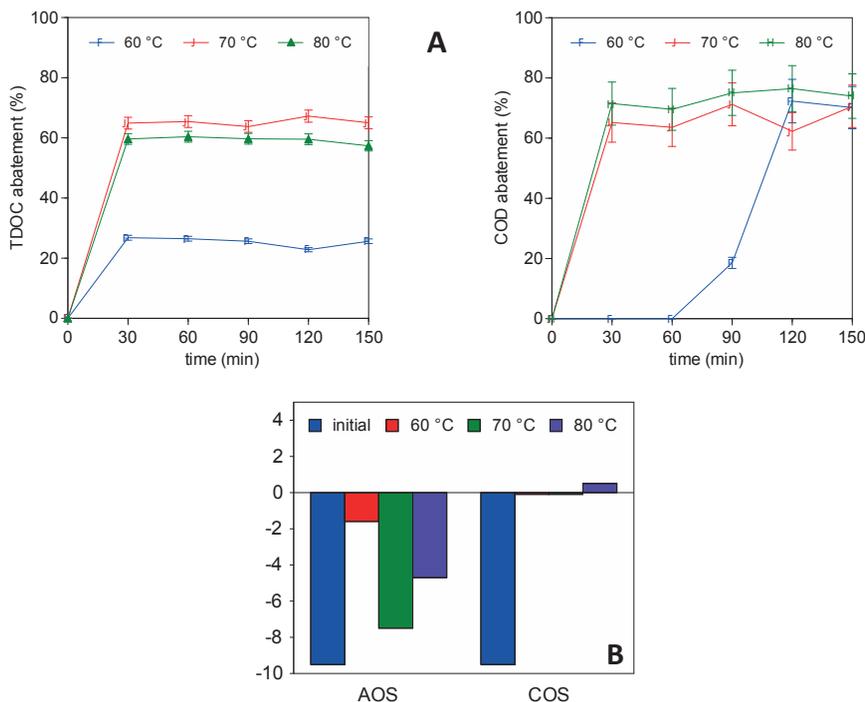
Lo stato di ossidazione medio (AOS), all'inizio della reazione era -9.5. Dopo la reazione a pH 3 e 8, gli aumenti a -1.4 e -2.6 hanno confermato rispettivamente la degradazione in intermedi più ossidati, mentre a pH 5 il valore era -7.5. Un elevato aumento di COS e un basso valore di AOS, indica che il campione subisce una forte ossidazione, ma con bassa formazione di intermedi ossidati durante le reazioni, suggerendo che è prevalente la completa ossidazione delle sostanze organiche in CO₂ (mineralizzazione).

È necessaria una quantità sufficiente di energia termica per attraversare la barriera energetica per la trasformazione degli inquinanti nei prodotti desiderati, cioè H₂O e CO₂ (Xu et al., 2014). Un aumento della temperatura di reazione ha migliorato significativamente l'abbattimento del percolato in termini di TDOC. A 60 °C è stato osservato solo il 27% dell'efficienza di rimozione del TDOC, suggerendo chiaramente che la temperatura impiegata non era sufficiente per consentire ai reagenti di attraversare la barriera energetica di attivazione e quindi l'abbattimento del TDOC era modesto (Fig. 3.10A). Quando la temperatura di reazione è stata aumentata da 60 a 70 °C, l'attività catalitica è stata potenziata con una riduzione del 65% del TDOC dopo 30 min di reazione, mentre un ulteriore aumento della temperatura da 70 a 80 °C non ha migliorato l'efficacia del processo (Hashemian, 2013; Ifelebuegu, Ezenwa, 2011; Xu et al., 2009). Temperature più elevate producono tassi più elevati di generazione di radicali •OH, ma aumenta anche il tasso di utilizzo di questi radicali in reazioni secondarie, il che influisce negativamente sulla produttività del processo (Munoz et al., 2014). Gli abbattimenti di COD a 70 e 80 °C, dopo 30 minuti, erano rispettivamente del 65 e del 71% e c'era solo un leggero aumento di COD con tempi di reazione prolungati.

Al contrario, a 60 °C non è stato osservato alcun abbattimento del COD fino a 60 minuti, suggerendo che la temperatura influisce in modo significativo sulla velocità di reazione e a bassa temperatura, è necessario un tempo di induzione più lungo per avviare la reazione. I valori di COS indicano che, per tutte le temperature studiate, è stata ottenuta una significativa ossidazione delle sostanze organiche; COS aumenta da -9.5 a 0 a 60 e 70 °C e +0.5 a 80 °C (Fig. 3.10B).

L'analisi di AOS indica che a 60 °C la formazione di intermedi altamente ossidati è più pronunciata (valore più alto di AOS, -1.6), mentre a 70 °C prevale la mineralizzazione (AOS più basso, -7.5).

Fig. 3.10. A) effetto della temperatura di reazione sulle efficienze di rimozione di TDOC e COD; B) AOS e COS (da Hussain et al., 2022, CC BY 4.0).



A 80 °C è stato trovato un valore intermedio di AOS (-4.7) che indica un equilibrio tra ossidazione parziale e totale. Ogni variabile di reazione ha un effetto importante sull'attività catalitica del catalizzatore Cu/ZrO₂. La valutazione delle condizioni ottimali di reazione considera non solo l'abbattimento di TDOC e COD ma anche il grado di mineralizzazione/ossidazione parziale. A pH 5 si verifica una forte mineralizzazione dei composti organici, mentre valori di pH inferiori o superiori inducono una maggiore formazione di intermedi ossidati. Una temperatura di 70 °C è il miglior compromesso tra elevata mineralizzazione e risparmio energetico, infatti, per una temperatura più bassa si è ottenuto un abbattimento di TDOC molto basso (intorno al 27%) con formazione importante di intermedi ossidati, mentre una temperatura più alta non ha migliorato in modo significativo l'attività in termini di abbattimento di TDOC e COD e

non influenza significativamente il grado di mineralizzazione/ossidazione parziale.

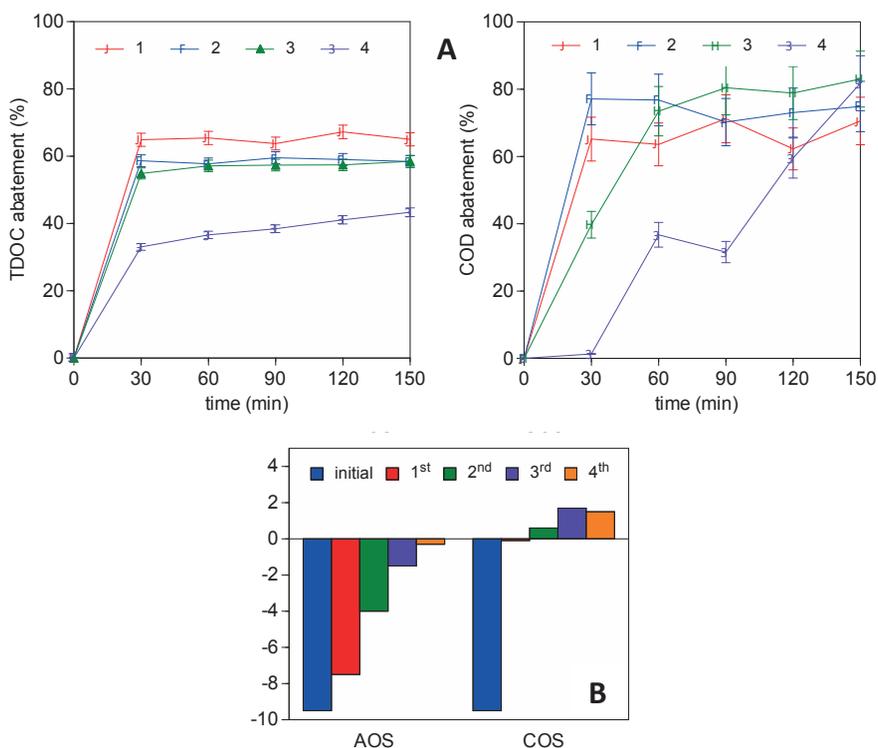
I test sviluppati indicano che con 200 mg/L di catalizzatore si ottiene il massimo grado di mineralizzazione mentre, per quantità maggiori o minori, prevale l'ossidazione parziale e la formazione di intermedi ossidati, condizione da evitare. L'abbattimento del TDOC non è stato significativamente influenzato dalla dose di ossidante e per questo motivo è stata scelta la quantità più bassa come condizione di reazione ottimale. Riassumendo, Cu/ZrO₂ mostra un'attività più elevata quando vengono applicate le seguenti condizioni di reazione: 70 °C, pH 5, 200 mg/L di catalizzatore e 30 mL/L di H₂O₂. La possibilità di riutilizzare in più cicli successivi il catalizzatore nel processo Fenton-like è considerata un aspetto fondamentale per raggiungere l'obiettivo della sostenibilità ambientale ed economica. Per studiare la riutilizzabilità del catalizzatore, il materiale recuperato è stato utilizzato senza alcun pretrattamento, per la successiva reazione di ossidazione di campioni di percolato fresco, mantenendo invariate le restanti condizioni di processo.

Il catalizzatore appena impiegato ha consentito l'abbattimento del 65% del TDOC nei primi 30 minuti e successivamente l'efficacia del processo ha raggiunto un plateau (Fig. 3.11A). Nella 2° e 3° applicazione, gli abbattimenti di TDOC sono leggermente diminuiti a circa il 58% entro 30 minuti, senza evidenziare variazioni significative nell'efficienza del processo.

Tuttavia, nel 4° ciclo, la rimozione di TDOC nei primi 30 minuti è scesa notevolmente al 33% ed è aumentata gradualmente ma moderatamente al 43% alla fine della reazione Fenton. Questa leggera diminuzione dell'attività catalitica può essere probabilmente dovuta a due fenomeni (Laiju et al., 2014; Xavier et al., 2015): da un lato la lisciviazione del rame dalla superficie del catalizzatore (circa l'8% in ogni ciclo), dall'altro la deposizione delle sostanze organiche sulla superficie che potrebbero aver bloccato i siti attivi. Complessivamente, il catalizzatore ha registrato una perdita minima di rame, inferiore al 10% corrispondente a 0.8 mg/L, che è ben al di sotto delle linee guida dell'Environmental Protection Agency sui limiti massimi di metalli che possono essere rilasciati nell'acqua trattata (EPA, 1972; European Council, 2000).

Quando il catalizzatore fresco viene impiegato nel processo Fenton eterogeneo, la rimozione del COD in 30 minuti è del 65% senza alcuna fluttuazione significativa nell'abbattimento del COD fino alla fine della reazione di ossidazione.

Fig. 3.11. A) Effetto del riciclo del catalizzatore sull'abbattimento di TDOC e COD; B) AOS e COS (da Hussain et al., 2022, CC BY 4.0).



Il secondo e il terzo ciclo del catalizzatore hanno prodotto, rispettivamente, il 75% e l'83% di abbattimento del COD.

Un confronto dei risultati di TOC e COD suggerisce che nel secondo e terzo ciclo il catalizzatore abbia raggiunto un grado di mineralizzazione leggermente inferiore (circa 58%) ma sia comunque stato in grado di indurre una parziale ossidazione delle sostanze organiche nel percolato di discarica, abbassando la tossicità e aumentando la biodegradabilità. Nel quarto ciclo il COD è trascurabile a 30 min, aumenta al 36% a 60 min e infine, al termine della reazione di ossidazione, raggiunge l'82%. Questi risultati indicano che il catalizzatore è ancora attivo, ma è necessario un tempo di induzione più lungo per avviare la reazione. Riassumendo, dopo 4 cicli la performance è decisamente stabile, infatti, il TDOC è leggermen-

te diminuito dal 65 al 58% al secondo e terzo ciclo e dal 43% al quarto ciclo, ma l'abbattimento del COD è aumentato dal 70 all'83%, indicando un forte capacità del materiale di mantenere la sua attività per più cicli.

I valori di COS (≥ 0 per tutti i cicli) indicano che l'alto grado di ossidazione del percolato di discarica su ZrCu si mantiene per più cicli, mentre un progressivo aumento di AOS suggerisce una modifica dei rapporti tra ossidazione totale e parziale delle molecole madri (Fig. 3.11B).

Dopo il riutilizzo, l'attività del catalizzatore è inferiore in termini di mineralizzazione ma è migliorata in termini di ossidazione parziale, indicando che ZrCu è ancora attivo ed è un catalizzatore molto promettente per l'ossidazione Fenton del percolato di discarica.

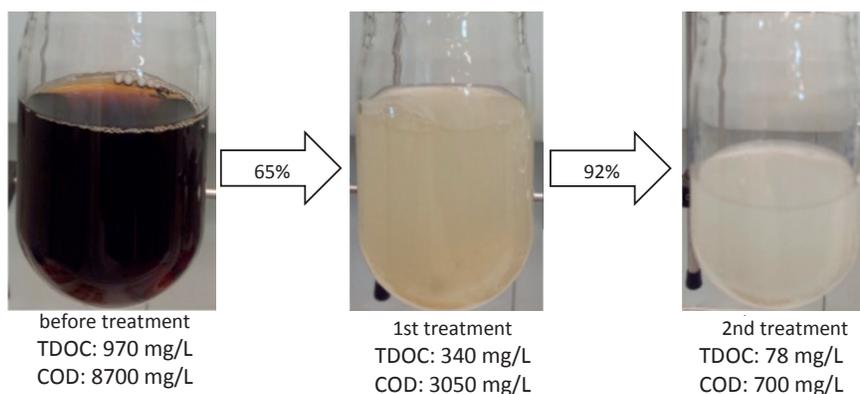
Questi risultati indicano la detossificazione dei rifiuti liquidi dopo il trattamento con Fenton, suggerendo che il processo può mineralizzare completamente una parte dei composti organici e degradare parzialmente altri inquinanti in molecole meno tossiche.

Il percolato di discarica è un rifiuto liquido fortemente inquinato ed è possibile che un trattamento a singola fase non sia adatto per essere integrato con gli impianti di trattamento delle acque reflue esistenti.

Un'ossidazione in due fasi è necessaria anche per monitorare l'entità dell'abbattimento catalitico delle sostanze organiche, vale a dire se il catalizzatore è in grado di abbattere ulteriormente le sostanze organiche o se la soglia massima dell'attività Fenton è stata raggiunta nella prima fase e il catalizzatore è incapace di degradare ulteriormente i metaboliti organici secondari e terziari. Questo è anche molto importante perché dà un'idea della potenzialità del catalizzatore di mineralizzare completamente tutti i tipi di sostanze organiche nel processo simile a Fenton. Pertanto, per aumentare l'efficienza di rimozione complessiva e migliorare la mineralizzazione/biodegradabilità dei rifiuti liquidi, è stata eseguita anche una seconda fase di ossidazione con condizioni operative standard. Eseguendo un processo Fenton in due fasi, il 92% del TDOC è stato rimosso dal percolato (Fig. 3.12).

Il risultato suggerisce chiaramente che il catalizzatore sviluppato ha il potenziale per raggiungere un abbattimento quasi completo delle sostanze organiche attraverso una serie di reazioni di ossidazione simultanee a seconda del carico organico iniziale che entra nel flusso delle acque reflue. Inoltre, è probabile che le sostanze organiche rimanenti siano acidi carbossilici di piccolo peso molecolare che possono essere facilmente trattati attraverso processi biologici.

Fig. 3.12. *Efficienza di rimozione dopo due trattamenti consecutivi (da Hussain et al., 2022, CC BY 4.0).*



Pertanto, un trattamento di ossidazione in due fasi è altamente fattibile per migliorare la biodegradabilità dell'effluente seguito dall'integrazione con un impianto di trattamento delle acque reflue.

I nostri risultati dimostrano una migliore mineralizzazione con il catalizzatore ZrCu che fornisce una strategia efficiente che può migliorare l'efficienza di rimozione dei prodotti organici refrattari nell'applicazione pratica. La buona attività e stabilità del Cu/ZrO₂ conferma la sua elevata attrattività per il trattamento dei rifiuti liquidi, suggerendo che questo processo può essere valutato anche per il trattamento di altri flussi di acque reflue fortemente inquinate.

Un processo di ossidazione in due fasi migliora le prestazioni complessive della reazione con un abbattimento dei composti organici del 92% a conferma della promettente attività del catalizzatore a base di rame per il trattamento dei rifiuti liquidi.

3.4. Sviluppo di un metodo per una semplice e rapida valutazione preliminare dell'efficacia di detossificazione di un rifiuto liquido

I percolati di discarica sono rifiuti liquidi altamente contaminati e il loro trattamento e detossificazione è un processo estremamente complicato. L'attuale sistema di valutazione del rischio ecotossicologico è complesso e richiede tempi lunghi di analisi. Risulta perciò di fondamentale importanza

sviluppare strumenti più semplici e veloci per la valutazione dei rifiuti liquidi trattati e per un più facile screening preliminare delle condizioni di formulazione/reazione catalitiche più attive del processo Fenton. In questo studio, sono state utilizzate diverse tecniche analitiche per la valutazione della riduzione della tossicità del percolato di discarica dopo il processo Fenton su catalizzatore rame-zirconia (ZrCu), i cui risultati in termini di mineralizzazione/degradazione sono stati illustrati nel paragrafo 3.3. Lo studio è focalizzato principalmente sulla valutazione qualitativa dell'abbattimento delle sostanze organiche mediante diverse tecniche, quali spettri UV-vis, e contenuto di alogeni organici assorbibili (AOX).

Inoltre, per la prima volta, l'abbattimento qualitativo dei composti organici è stato monitorato attraverso l'analisi della risonanza magnetica nucleare protonica (^1H NMR), fornendo un nuovo metodo per valutare l'efficacia del trattamento, attraverso utili informazioni sulla natura delle sostanze organiche, con particolare attenzione alla degradazione dei composti aromatici. Per confermare i risultati ottenuti tramite le tecniche sopraelencate, si è valutata la tossicità del percolato dopo trattamento Fenton, su alghe verdi unicellulari.

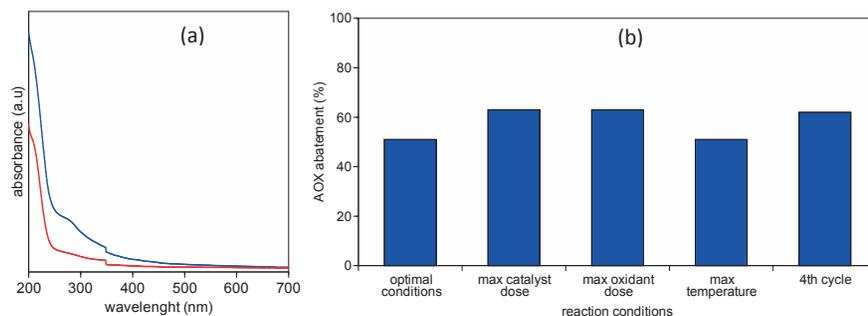
Il percolato di discarica è una miscela molto complessa di molecole che contiene migliaia di composti diversi e la quantificazione mirata delle sostanze organiche è estremamente difficile. Per questo motivo, la composizione complessiva è in gran parte inesplorata a causa di limitazioni analitiche, mentre di solito viene eseguita la caratterizzazione generale e l'identificazione del gruppo funzionale. L'abbattimento qualitativo delle sostanze organiche, e in particolare degli aromatici e degli AOX, può fornire ulteriori informazioni sull'efficacia del processo Fenton nella riduzione della tossicità dei rifiuti liquidi.

I campioni di percolato di discarica, prima e dopo il trattamento, sono stati analizzati mediante spettroscopia UV-Visibile, AOX e ^1H NMR.

L'analisi degli spettri spettro UV-vis prima e dopo trattamento, evidenziano che l'ossidazione eterogenea di tipo Fenton ha notevolmente ridotto le concentrazioni di composti organici, infatti si osserva una sostanziale riduzione degli assorbimenti (Fig. 3.13A).

Ogni lunghezza d'onda corrisponde alla concentrazione di una particolare specie organica. Di particolare interesse per questo studio è la regione compresa nell'intervallo da 220 a 270 nm dove la maggior parte degli aromatici mostra i suoi massimi assorbimenti (GilPavas et al., 2019).

Fig. 3.13. A) uno spettro UV-Vis del percolato prima (linea blu) e dopo il trattamento (linea rossa); B) abbattimenti AOX con condizioni di processo variabili (da Hussain et al., 2023, CC BY 4.0).



Nello specifico, l'assorbanza a 254 nm (UV 254) è solitamente riconosciuta come parametro indicativo per valutare il livello di contenuti aromatici (Chen et al., 2018). Si osserva una significativa diminuzione dell'assorbanza a 254 nm, da 0.456 a 0.169, per il percolato trattato, suggerendo un abbassamento degli aromatici.

Inoltre, il rapporto A210/A254 è ben correlato alla presenza di composti alifatici/aromatici, dove bassi valori di A210/A254 indicano una natura prevalentemente aromatica (Trubetskaya et al., 2020) e di conseguenza può essere applicato per la caratterizzazione del percolato prima e dopo il trattamento. Tale rapporto è 3.5 per il percolato prima del trattamento e aumenta notevolmente dopo la reazione (5.8) indicando un'importante riduzione dei composti aromatici dovuta al processo di ossidazione.

Gli alogenati organici assorbibili sono uno degli inquinanti organici più persistenti. La loro concentrazione deve essere controllata nei rifiuti liquidi a causa degli impatti ambientali negativi (Lohmann et al., 2007; Qin et al., 2018) e molti paesi hanno fissato un limite per la loro concentrazione nei flussi di acque reflue; di conseguenza, la loro analisi nel percolato è essenziale (Balabanič et al., 2017; Xie et al., 2018).

Il processo simile a Fenton su ZrCu, condotto in condizioni ottimizzate ha ottenuto una riduzione del 51% di AOX (Fig 3.13B). L'aumento del catalizzatore (300 mg/L) e della dose di ossidante (50 mL/L) induce una maggiore efficacia di rimozione degli AOX (63%) mentre l'aumento della temperatura di reazione (80 °C) non ha influenzato significativamente il

loro abbattimento. Inoltre, sorprendentemente, la riduzione di AOX rimane stabile dopo 4 cicli di riutilizzo del catalizzatore, suggerendo che ZrCu è un catalizzatore molto stabile e promettente per la detossificazione dei rifiuti liquidi.

In questo studio, per la prima volta, è stata applicata l'analisi spettroscopica ^1H NMR per monitorare l'abbattimento qualitativo dei contaminanti dal percolato di discarica.

^1H NMR non solo fornisce informazioni sulla natura dei composti organici presenti nel percolato, ma è ugualmente utile per comprendere l'efficacia qualitativa dell'ossidazione di tipo Fenton.

Lo spettro ^1H NMR del percolato (Fig. 3.14) può essere suddiviso in tre grandi aree di risonanza: l'area 0-3.0 ppm, dovuta principalmente a catene alchiliche e composti alifatici, l'area 3.0-6.0 ppm, tipica per composti reattivi gruppi come -OH, -NH₂, alogenuri alchilici e alcheni, e la regione 6.0-9.0 ppm caratteristica per le risonanze dei composti aromatici. Tutte e tre le regioni sono caratterizzate da un'ampia risonanza irrisolta con picchi sovrapposti ben definiti. L'ampiezza di questi picchi indica una significativa sovrapposizione di segnali provenienti da più protoni con le stesse frequenze di risonanza, coerenti con una complessa miscela di composti.

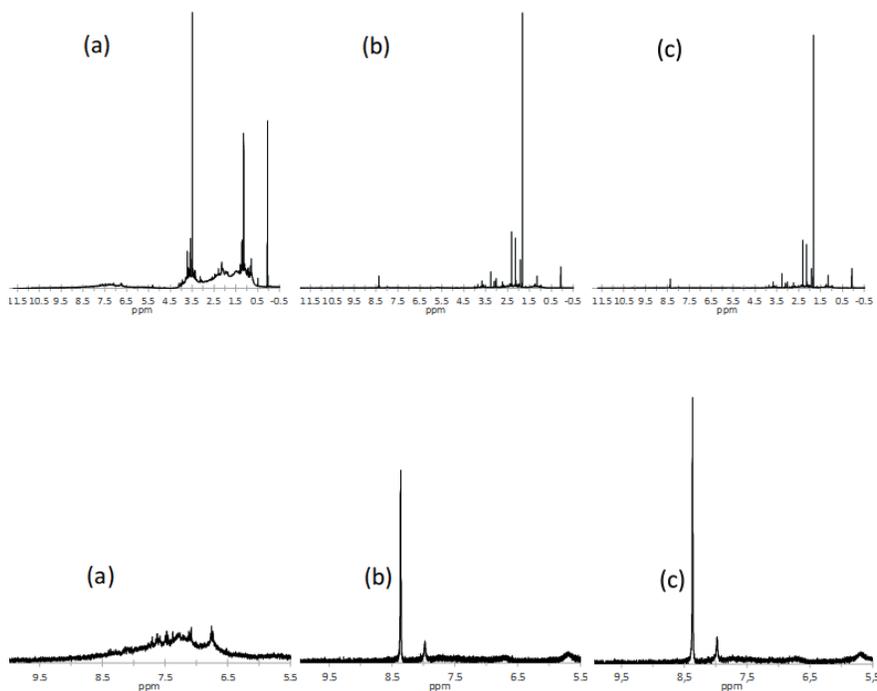
Gli spettri ^1H NMR del percolato trattato (a 30 e 150 minuti) appaiono completamente modificati; in particolare le risonanze ampie e non risolte sono drasticamente ridotte e si trovano principalmente picchi o gruppi di picchi relativamente ben definiti. Questi risultati rivelano che il processo Fenton influenza tutte e tre queste regioni di risonanza portando a una significativa semplificazione dello spettro.

Come si vede, la miscela complessa iniziale è ora ridotta a una miscela di un piccolo numero di composti, alcuni dei quali possono essere provvisoriamente riconosciuti, in base allo spostamento chimico, come acido acetico (2.1 ppm), acetone (2.3 ppm), e acido formico (8.3 ppm).

In particolare, la regione 4.5-9 ppm mostra solo il segnale dell'acido formico (8.3 ppm) essendo i segnali aromatici originali completamente scomparsi, mentre la regione 0-4.5 ppm è drasticamente semplificata, suggerendo che il catalizzatore ZrCu è estremamente promettente per la degradazione di organici.

Come dettagliato nella Figura 3.14, i segnali, trovati prima e dopo la reazione, nelle stesse regioni, sono dovuti a composti diversi. Queste differenze nell'analisi NMR indicano una trasformazione di molecole aromatiche e non aromatiche verso composti ossidati.

Fig. 3.14. Spettro ^1H NMR del percolato di discarica prima del trattamento (a), dopo 30 minuti (b) e 150 minuti (c). In basso, il dettaglio della regione 5,5-10 ppm (da Hussain et al., 2023, CC BY 4.0).



I due spettri a 30 e 150 minuti appaiono molto simili confermando che la reazione è veloce e ZrCu degrada la sostanza organica del percolato nei primi 30 minuti e in tempi successivi di reazione avviene una progressiva ossidazione delle molecole organiche secondarie, spingendo verso la formazione di composti più semplici come l'acido formico e aumentando la biodegradabilità dei rifiuti liquidi.

Per riassumere, questi risultati indicano che il processo di ossidazione influisce in modo significativo sull'efficienza complessiva di rimozione organica e in particolare è molto attivo nella degradazione dei composti aromatici.

Per poter confermare che l'utilizzo di queste tecniche spettroscopiche può fornire uno strumento semplice e veloce per una valutazione preliminare dell'efficacia detossificante del trattamento Fenton, è stato condotto uno studio sugli effetti del percolato sulle alghe verdi unicellulari in condizioni di laboratorio controllate secondo protocolli convalidati.

Lo studio ha valutato la tossicità del trattamento pre e post mineralizzazione del percolato come effetti inibenti la proliferazione di una popolazione di alghe verdi unicellulari d'acqua dolce, utilizzate da anni come organismo modello di alghe e livello trofico dei produttori (piante, alghe, batteri fotosintetici) negli studi di ecotossicità per l'ambiente acquatico, come riportato in letteratura (Ghosh et al., 2017).

I biosaggi forniscono una misura della tossicità complessiva della matrice studiata rispondendo a tutti i loro costituenti chimici e tenendo conto della biodisponibilità e delle interazioni di tutti gli agenti (Baderna et al., 2019; Farré e Barceló, 2003; Ghosh et al., 2017).

Nel presente studio sono stati studiati gli effetti antiproliferativi di 2 campioni di percolato (percolato tal quale e dopo trattamento Fenton con catalizzatore ZrCu) sulla popolazione algale di *R. subcapitata*. I campioni sono stati studiati in concentrazioni da 0.1 a 20% volume/volume, diluendo direttamente i campioni con acqua ricostituita standard. Non è stato necessario modificare il pH dei campioni in quanto presentavano valori compatibili con la sopravvivenza delle alghe (tra 8.1 e 8.4). Lo studio ha mostrato che il percolato è un campione molto tossico e che il massimo effetto si raggiunge già alla diluizione dello 0.5%, mentre allo 0.1, il punto più basso testato, si ottiene un'inibizione di circa il 15% rispetto al controllo. L'effetto inibitorio del 50% si ottiene a una concentrazione stimata dello 0.17% valutando la biomassa e allo 0.49% valutando il tasso di crescita.

Il trattamento Fenton modifica sostanzialmente la tossicità del percolato. L'effetto inibitorio del 50% si ottiene a una concentrazione stimata dello 0.80% considerando la biomassa e del 3.25% considerando il tasso di crescita. L'incremento delle concentrazioni di percolato dopo trattamento, necessarie per registrare l'effetto inibitorio del 50%, indicano che il percolato trattato è meno tossico rispetto al percolato tal quale.

Questi risultati sono di fondamentale importanza, infatti il focus del trattamento catalitico non è solo la mineralizzazione del percolato ma anche la sua detossificazione. Questi risultati indicano la detossificazione dei rifiuti liquidi dopo il trattamento Fenton, suggerendo che il processo può mineralizzare completamente una parte dei composti organici e degradare

parzialmente altri inquinanti in molecole meno tossiche, in perfetto accordo con la caratterizzazione qualitativa dei rifiuti liquidi trattati.

Spettroscopia UV-vis, analisi AOX e ^1H NMR indicano un'importante riduzione dei contaminanti organici nel percolato dopo il trattamento Fenton su ZrCu, con un significativo abbattimento dei composti aromatici e alogenati (51%) che rappresentano la frazione più tossica.

La valutazione qualitativa ottenuta accoppiando queste tecniche può suggerire, in prima approssimazione, l'efficacia del trattamento nella detossificazione del percolato.

Mentre il test ecotossicologico richiede molte risorse ed è estremamente dispendioso in termini di tempo, l'accoppiamento dell'analisi AOX, UV-visibile e ^1H NMR è rapido e semplice, riducendo il tempo e la complessità per una prima valutazione dell'efficacia di un trattamento di ossidazione avanzato. Pertanto, secondo i risultati di cui sopra, il test ecotossicologico più accurato e dispendioso in termini di tempo potrebbe essere riservato solo alla formulazione catalitica o alle condizioni di reazione che mostrano i risultati più promettenti nei processi di tipo Fenton.

Riassumendo, questo studio, per la prima volta, ha suggerito con successo un nuovo modo per monitorare le prestazioni qualitative della reazione Fenton utilizzando ^1H NMR.

Inoltre, evidenzia la possibilità di utilizzare l'abbattimento qualitativo di specifiche classi di composti come gli organici aromatici e alogenati mediante analisi ^1H NMR, UV e AOX come veloce e semplice strumento preliminare per una prima approssimazione della riduzione del rischio ecotossicologico e di riservare il più complesso test di tossicità ai processi catalitici più promettenti.

L'abbattimento qualitativo degli aromatici mediante analisi spettroscopiche e la riduzione dei composti AOX (51%) indicano una significativa riduzione della tossicità del percolato, convalidata da test ecotossicologici con alghe, confermando ZrCu come un promettente catalizzatore per il trattamento Fenton di rifiuti liquidi inquinati

3.5. Rifiuti di scaglie di acciaio utilizzati come catalizzatore per il trattamento del percolato di discarica con processo Fenton

Nell'ultima parte dello studio ci si è occupati di utilizzare un rifiuto solido per il trattamento di un rifiuto liquido, in una perfetta ottica di economia circolare, dove un rifiuto viene utilizzato come nuova materia prima.

I processi industriali sostenibili sono essenziali per una migliore crescita economica e per la conservazione dell'ambiente.

I rifiuti di scaglie di acciaio (SSW) sono un sottoprodotto della produzione di acciaio contenente ossidi in grande quantità che, attualmente, è prevalentemente smaltito in discarica. Tuttavia, essendo una ricca fonte di ferro, sembra attraente per i processi basati sulla tecnologia Fenton catalizzata proprio da specie di ferro.

Questo studio nasce dall'idea di valorizzare un rifiuto (rifiuti di acciaio) per essere utilizzato nel trattamento dei rifiuti liquidi, in prospettiva di processi più sostenibili all'interno di un progetto di economia circolare.

Qui, abbiamo utilizzato i rifiuti di scaglie di acciaio come catalizzatore eterogeneo di tipo Fenton per il trattamento del percolato di discarica, modificandone il profilo da rifiuto a reagente. Per quanto ne sappiamo, questo studio è il primo tentativo di utilizzare la scaglia di acciaio per il trattamento del percolato di discarica.

Le misurazioni dell'area superficiale sulle diverse frazioni SSW (100, 200, 350 μm e campione grezzo) hanno evidenziato che le particelle SSW sono materiale non poroso; per tutte le frazioni è stata trovata un'area superficiale quasi nulla, in accordo con l'indagine SEM.

Le caratteristiche strutturali dell'SSW sono state analizzate mediante diffrazione di raggi X in polvere. Sebbene i pattern XRD mostrino un elevato rumore di fondo come conseguenza della grande quantità di ferro che provoca fenomeni di fluorescenza, tutte le frazioni SSW contengono contemporaneamente wustite (FeO), ematite (Fe_2O_3) e magnetite (Fe_3O_4). Sono state effettuate prove preliminari di attività catalitica. La conversione del percolato di discarica è stata trascurabile (14% dell'abbattimento del TDOC) in assenza di catalizzatore e in presenza di H_2O_2 a 70 °C. In assenza del catalizzatore la reazione Fenton non può avvenire e l'abbattimento del TOC è decisamente basso.

Lo scopo del processo è la degradazione delle sostanze organiche nel percolato di discarica e non solo la loro rimozione per mero adsorbimento; per questo motivo è fondamentale la valutazione della capacità di adsorbimento sul materiale.

La capacità di adsorbimento dell'SSW per la rimozione del TOC dal percolato di discarica è stata studiata a 25 e 70 °C, su quattro diverse dimensioni delle particelle, vale a dire grezzo, 100, 200 e 350 micron e i risultati hanno evidenziato un adsorbimento trascurabile, con una rimozione del TOC nell'intervallo ristretto del 5-15%. Questi risultati indicano che

L'SSW ha una capacità molto ridotta di rimuovere le sostanze organiche attraverso l'adsorbimento.

Un altro parametro da valutare attentamente è la dimensione delle particelle di scaglie di acciaio perché questa potrebbe influenzare in modo significativo l'efficacia dell'ossidazione Fenton.

Per questo motivo è stato studiato l'effetto delle dimensioni delle particelle sull'efficienza di ossidazione complessiva. Inizialmente, quando si usa SSW con granulometria molto fine, cioè 50 μm , solo il 50% del TOC è stato abbattuto. Al contrario, quando la dimensione delle particelle è raddoppiata, cioè 100 μm , l'efficacia dell'ossidazione Fenton è aumentata al 75%. Quando si utilizzano particelle di dimensioni maggiori, da 150 μm a SSW grezzo, l'abbattimento organico è progressivamente diminuito rispettivamente dal 67 al 51%.

Questi risultati indicano che sebbene nella frazione di 50 μm il numero di particelle per unità di peso sia molto più elevato, vi è la tendenza a formare cluster con conseguente minore efficienza di processo.

Una distribuzione dimensionale ottimale delle particelle, cioè 100 μm , minimizza la probabilità di agglomerazione, esponendo il massimo dei suoi siti attivi (maggior numero di particelle per unità di peso) e quindi producendo una migliore attività catalitica.

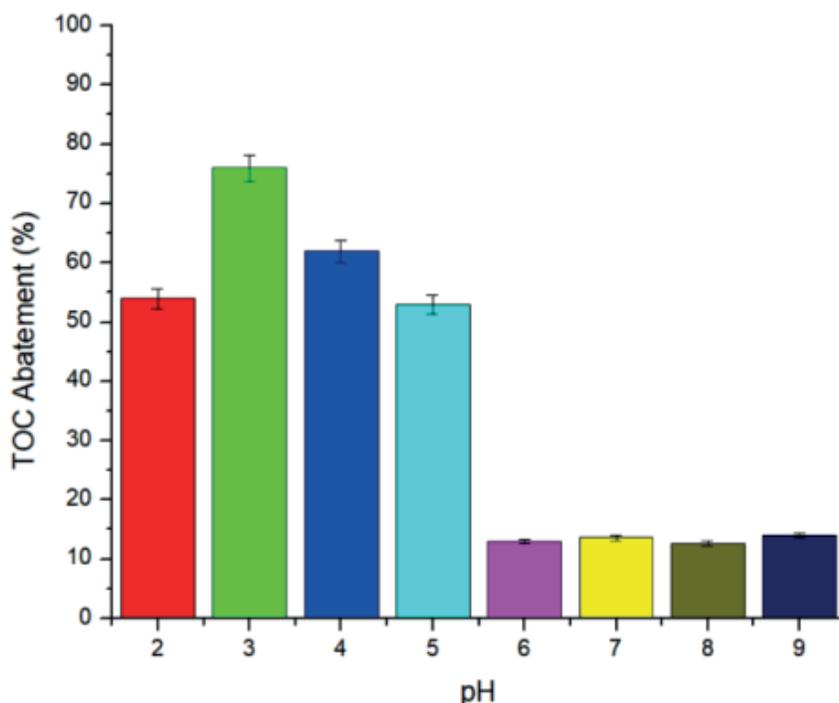
D'altra parte, un ulteriore ingrandimento delle particelle potrebbe aver soppresso meglio il fenomeno di agglomerazione, ma il numero di particelle per unità di peso diminuisce progressivamente, determinando un continuo declino degli abbattimenti di TOC.

Un pH ottimale non è solo necessario per ottenere un'elevata attività catalitica nella reazione Fenton eterogenea, ma è anche altrettanto importante per trasformare la quantità massima di ossidante in radicali idrossilici. Quando la reazione Fenton viene eseguita in condizioni acide molto forti di pH 2, solo il 54% del TOC è stato abbattuto (Fig. 3.15).

Inoltre, quando il pH del percolato viene regolato a 3, l'efficienza di rimozione del TOC aumenta notevolmente fino al 75%, il che è in accordo con i risultati precedenti (Hussain et al., 2021b).

Quando il pH viene spostato verso condizioni di acidità più blande (ovvero 4 e 5), la forza di ossidazione del processo Fenton inizia a diminuire e gli abbattimenti di TOC si riducono al 61 e al 53%. Quando si utilizzano condizioni neutre o basiche (pH da 6 a 8) la rimozione del TOC scende bruscamente al 12-14%.

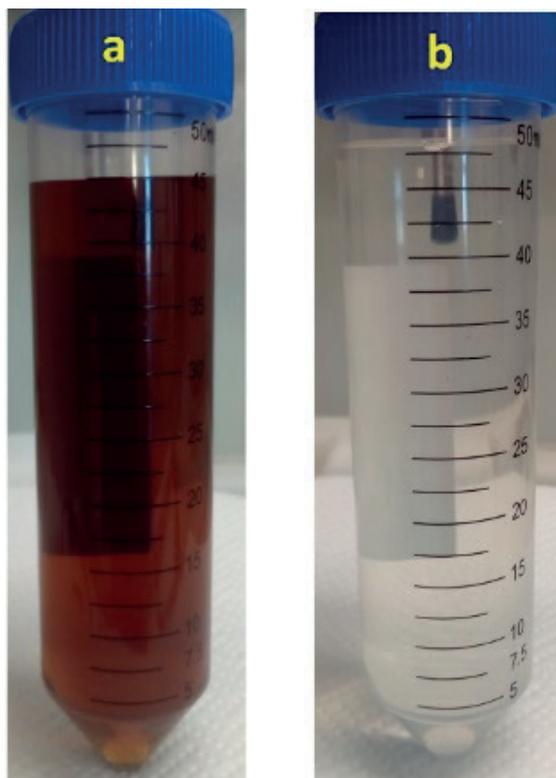
Fig. 3.15. Effetto del pH sulle efficienze di abbattimento del TOC (da Hussain et al., 2021d, CC BY).



La reazione Fenton richiede uno specifico insieme di condizioni per ottenere il massimo abbattimento dei substrati organici, e il pH è un fattore fondamentale nel processo omogeneo dovuto alla precipitazione del ferro come idrossido e alla formazione di fanghi (Contin et al., 2015).

La formazione di fanghi di ferro è uno dei principali inconvenienti dei processi di trattamento Fenton omogeneo. Un modo per ridurre al minimo la produzione di fanghi consiste nell'utilizzare catalizzatori eterogenei, come eseguito in questo studio. Abbiamo controllato attentamente la formazione di fanghi durante la reazione al variare di diversi fattori e non è mai stata osservata alcuna formazione di fanghi durante la reazione del percolato di discarica su SSW, come si può vedere nella Figura 3.16, dove il percolato di discarica è stato mostrato prima e dopo la reazione. Questo risultato è molto promettente perché ridurre i fanghi è fondamentale nell'ottica della sostenibilità del processo.

Fig. 3.16. Percolato di discarica prima (a) e dopo (b) trattamento Fenton con SSW (da Hussain et al., 2021d, CC BY).

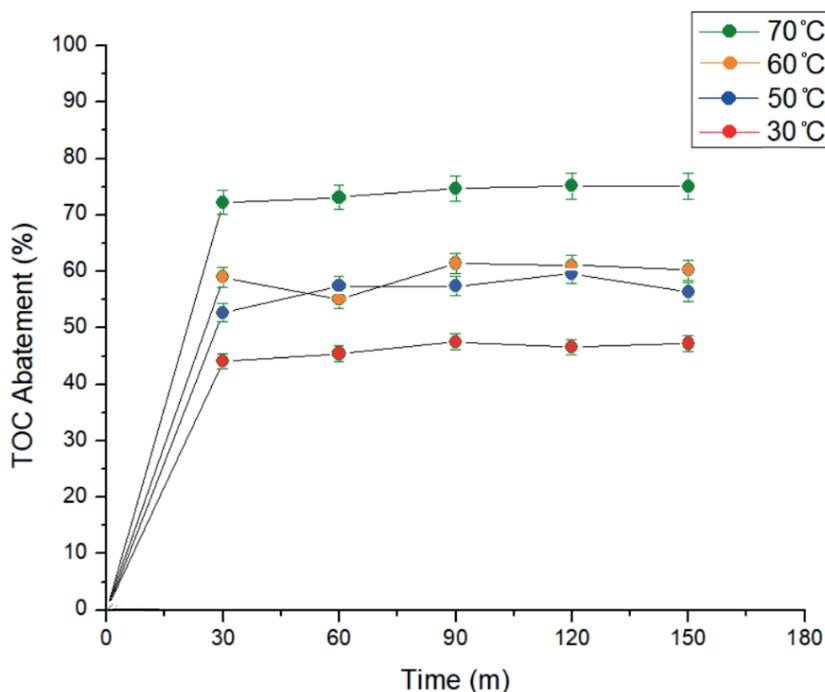


Generalmente, nelle reazioni di ossidazione Fenton è sempre richiesta una quantità minima di energia di attivazione per produrre le specie ossidanti, cioè $\bullet\text{OH}$, che a loro volta attaccano le sostanze organiche nel percolato. Quando il percolato viene trattato a 20 °C, solo il 28% delle sostanze organiche viene mineralizzato.

Un aumento graduale delle temperature di reazione da 30 a 70 °C mostra un progressivo incremento dell'efficacia del processo.

Si osserva, infatti, come la mineralizzazione della sostanza organica sia di circa il 40% a 30 °C, aumenti a circa 55% a 50 e 60 °C e poi mostri un notevole incremento dell'abbattimento del TOC (circa 75%) quando si raggiunge la temperatura di 70 °C (Fig. 3.17).

Fig. 3.17. Abbattimento del TOC in funzione del tempo rispetto alla temperatura (da Hussain et al., 2021d, CC BY).



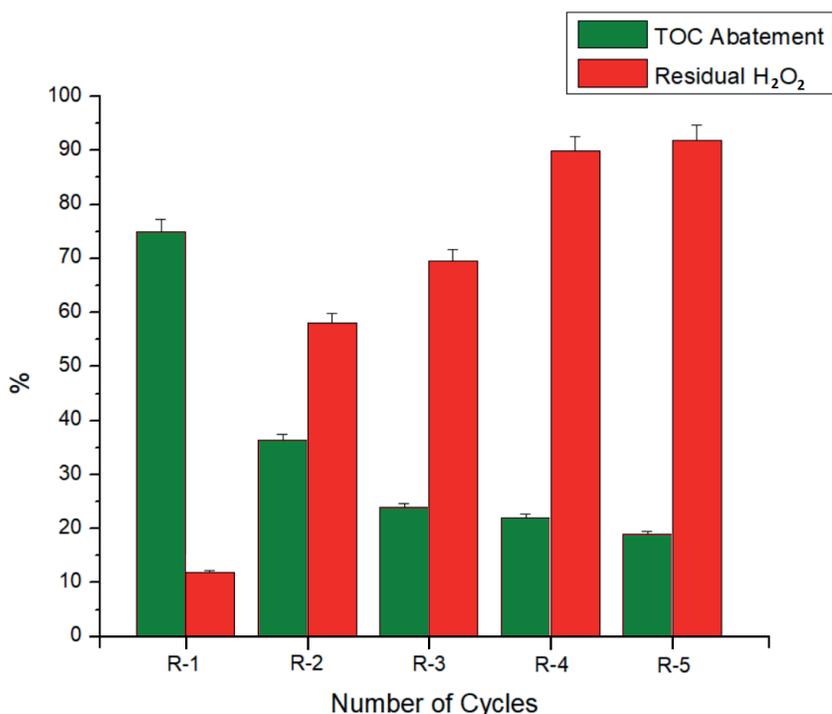
Questi risultati indicano che quando si utilizza una temperatura di reazione più elevata, è disponibile una maggiore quantità di energia per la trasformazione dell'ossidante in specie ossidanti (Soon, et al., 2013; Xu et al., 2014) e quindi si ottiene un maggiore abbattimento di sostanze organiche (Zazo et al., 2011) che è in accordo con la legge di Arrhenius.

La reazione è rapida e il massimo abbattimento del TOC si ottiene nei primi 30 minuti e tempi di reazione aggiuntivi non aumentano significativamente l'efficienza del processo, indipendentemente dalla temperatura di reazione.

Le scaglie di acciaio, a fine reazione, sono state recuperate e riutilizzate senza modifiche nelle successive reazioni di ossidazione Fenton monitorando l'abbattimento del TOC e H_2O_2 residuo (Fig. 3.18).

Si è osservato che l'abbattimento del TOC è sceso bruscamente al 36% nella seconda applicazione e il 58% dell'ossidante è rimasto intatto.

Fig. 3.18. Effetto del riciclo di SSW sulle efficienze di abbattimento di TOC e utilizzo di H_2O_2 (da Hussain et al., 2021d, CC BY).



Allo stesso modo, la capacità catalitica di SSW è stata progressivamente ridotta dopo ogni riciclo e nella quinta applicazione è stato rimosso solo il 19% del TOC mentre il 92% di H_2O_2 persisteva alla fine del trattamento ossidativo.

Questi risultati suggeriscono chiaramente che l'SSW fresco è più attivo nella formazione di radicali $\bullet OH$, ottenendo una maggiore efficienza del processo.

La perdita di attività dopo l'uso è strettamente correlata al cambiamento morfologico del materiale (osservato con analisi SEM) e alla progressiva perdita di ferro.

Infatti, dopo la reazione le scaglie di acciaio hanno mostrato una morfologia più eterogenea con numerose cavità sulla superficie indicando che parte del composito solido è stato perso durante la reazione di ossidazione.

Inoltre, è importante considerare anche la tendenza dei catalizzatori di ferro a formare complessi stabili con i prodotti di degradazione (Vindedahl, et al., 2016; Xue et al., 2009) e la semplice deposizione di sostanze organiche e inorganiche sulle particelle di SSW, che possono ostacolare la sua capacità catalitica. Poiché il numero di siti attivi disponibili continua a diminuire in ogni ciclo, diminuisce anche il grado in cui H_2O_2 può formare $\bullet OH$, riducendo in ultima analisi l'efficienza del processo simile a Fenton. La formazione di cavità sulla superficie solida durante il trattamento catalitico può indurre la deposizione di composti organici/prodotti di degradazione, influenzando negativamente il riciclo del materiale nei successivi cicli catalitici.

A causa del basso costo del SSW e della sua ampia disponibilità non è utile indagare sulla sua rigenerazione perché è sicuramente più costoso e meno rispettoso dell'ambiente rispetto all'utilizzo di nuovo SSW. Riassumendo, il processo di ossidazione su SSW è ottimale, rimuovendo con successo quasi il 75% del carico organico recalcitrante dal percolato di discarica, quando l'ossidante e il catalizzatore sono usati in rapporto 1.2:1, in condizioni acide (pH 3) e 70 °C. Questo studio ha mostrato risultati promettenti di SSW come catalizzatore eterogeneo tipo Fenton per il trattamento di rifiuti liquidi estremamente inquinati, evidenziando l'elevata efficacia delle scaglie di acciaieria nell'abbattimento di molecole organiche altamente refrattarie e aprendo nuove prospettive per processi più sostenibili e per un trattamento a basso costo di diverse tipologie di acque reflue.

Questi risultati sono importanti dal punto di vista dell'economia circolare, perché un rifiuto solido (RSU) prodotto in grandi quantità in tutto il mondo può essere utilizzato come efficiente catalizzatore in un processo di trattamento di rifiuti liquidi altamente inquinati, cambiando il suo profilo da rifiuto a nuova materia prima come catalizzatore.

Proprio alla luce di questa visione del riutilizzo di un rifiuto, la disattivazione dopo un singolo utilizzo non deve essere vista come un problema; infatti, essendo i quantitativi disponibili di SSW estremamente elevati e il loro costo ipotizzabile prossimo allo zero, il processo deve ritenersi vantaggioso anche senza alcun recupero e successivo riutilizzo.

I risultati ottenuti mostrano come i rifiuti liquidi altamente inquinati possano essere efficacemente trattati con il processo Fenton proposto per poter poi essere integrati nel sistema di trattamento biologico del ciclo idrico integrato come illustrato in Figura 3.19.

Fig. 3.19. Rappresentazione schematica del trattamento dei rifiuti liquidi con SSW per il loro ingresso nel sistema di depurazione del ciclo idrico integrato (adattato da Hussain et al., 2021d, CC BY).



La novità di questo studio consiste nella conversione di un rifiuto (SSW) in un prodotto di valore, ovvero un catalizzatore estremamente efficiente per il trattamento dei rifiuti liquidi mediante tecnologia Fenton-like. Questa ricerca evidenzia la capacità di ossidazione del SSW per il trattamento a basso costo di rifiuti liquidi fortemente inquinati aprendo una nuova prospettiva sull'economia circolare. Per quanto a nostra conoscenza questo studio è il primo tentativo di utilizzare SSW per il trattamento del percolato di discarica.

4. CONCLUSIONI

Questa fase della ricerca si è focalizzata sulla necessità di trattare opportunamente i rifiuti liquidi per poterli poi introdurre nel sistema di depurazione del ciclo idrico integrato. I risultati che sono stati ottenuti hanno permesso di analizzare e valutare come, al variare delle condizioni di reazione, si ottengano non solo efficienze di depurazione diverse, ma anche diversi gradi di degradazione e di biodegradabilità dei residui.

Dopo uno studio preliminare su soluzioni modello di ibuprofene che ci ha permesso di individuare le formulazioni più promettenti (a base di ferro e rame supportate su zirconia), si è passati a una fase di ottimizzazione dei catalizzatori.

Nella seconda fase i sistemi catalitici più promettenti sono stati utilizzati su rifiuti liquidi reali, e in particolare per il trattamento di un percolato di discarica. I risultati ottenuti hanno dimostrato un'elevata attività catalitica e capacità depurativa dei sistemi Fenton eterogenei con i catalizzatori da noi sviluppati.

In particolare, gli studi condotti si sono focalizzati anche sul monitoraggio dell'ecotossicità residua dei rifiuti liquidi dopo un trattamento con processo Fenton. La valutazione dell'ecotossicità residua dei rifiuti liquidi dopo il trattamento catalitico è infatti fondamentale per valutare le capacità depurative del processo utilizzato, la biodegradabilità del residuo e la possibilità di successiva introduzione dello stesso nel sistema fognario del ciclo idrico integrato per una successiva ulteriore depurazione.

Inoltre, come discusso precedentemente, è di fondamentale importanza sviluppare strumenti più semplici e veloci per la valutazione dei rifiuti liquidi trattati e per un più facile screening preliminare delle condizioni di formulazione/reazione catalitiche più attive dei processi di ossidazione avanzata.

I nostri studi ci hanno permesso di ottimizzare un nuovo metodo, per valutare la detossificazione dei rifiuti liquidi in seguito a trattamento, utilizzando diverse tecniche analitiche: la spettroscopia ultravioletta-visibile

(UV-vis), l'analisi degli alogeni organici assorbibili (AOX) e l'analisi della risonanza magnetica nucleare protonica (^1H NMR). L'accoppiamento delle tecniche sopraindicate è risultato essere uno strumento efficiente per una semplice e rapida valutazione preliminare dell'efficacia di detossificazione.

Come ultima analisi, si è studiata la capacità degradativa e depurativa di un rifiuto solido come le scorie di acciaieria (SSW) per il trattamento di rifiuti liquidi mediante tecnologia Fenton-like. Questa ricerca ha evidenziato la capacità di ossidazione di SSW per un trattamento a basso costo dei rifiuti liquidi in linea con i principi di economia circolare e sostenibilità ambientale.

Le prospettive future di questo ambito di ricerca sono numerose e tra queste spiccano:

- lo sviluppo di formulazioni catalitiche altamente attive;
- l'ottimizzazione su reflui liquidi di diversa origine;
- lo *scale-up* del processo passando da scala di laboratorio a piccoli impianti pilota;
- lo studio di altri rifiuti solidi ricchi di metalli per il trattamento dei reflui liquidi;
- lo studio e sviluppo di altre tecniche di ossidazione avanzata quali l'ozonizzazione, l'utilizzo di ultrasuoni e tecnologie al plasma non termico accoppiate a catalizzatori eterogenei.

BIBLIOGRAFIA

- Alvarez-Vazquez, H., Jefferson B., Judd S.J. (2004). Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: A brief review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79, 1043-1049.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53, 51-59.
- Arana J., Rendon E.T., Rodríguez J.D., Melian J.H., Díaz O.G., Pena J.P. (2001). High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis: Catalyst recovery and re-use. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 1-10.
- Arques A., Amat A.M., García-Ripoll A., Vicente R. (2007). Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solution of dimethoate by means of solar photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 447-452.
- Augugliaro V., Loddo V., Marci G., Palmisano L., Schiavello M., Sclafani A. (1997). Heterogeneous photocatalysis. Fundamentals and applications. *La Chimica e l'Industria*, 79, 473-481.
- Baderna D., Caloni F., Benfenati E. (2019). Investigating landfill leachate toxicity in vitro: A review of cell models and endpoints. *Environment International*, 122, 21-30.
- Balabanič D., Filipič M., Klemenčič A.K., Žegura B. (2017). Raw and biologically treated paper mill wastewater effluents and the recipient sur-

face waters: Cytotoxic and genotoxic activity and the presence of endocrine disrupting compounds. *Science of the Total Environment*, 574, 78-89.

- Bello M.M., Raman A. (2019). Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1125-1142.
- Boczkaj G., Fernandes A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608-633.
- Bokare A.D., Choi W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121-135.
- Chan Y.J., Chong M.F., Law C.L., Hassell D. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 155, 1-18.
- Chen W., Qian C., Zhou K.-G., Yu H.-Q. (2018). Molecular spectroscopic characterization of membrane fouling: A critical review. *Chemistry*, 4, 1492-1509.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poullos I., Manztavinos D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83, 769-776.
- Contin M., Malev O., Izosimova A., De Nobili M. (2015). Flocculation of sewage sludge with FeCl₃ modifies the bioavailability of potentially toxic elements when added to different soils. *Ecological Engineering*, 81, 278-288.
- Cubillos-Lobo J.A., Murcia-Mesa J.J., Guarín-Romero J.R., Rojas-Sarmiento H.A., Hidalgo-López M.C., Navío-Santos J.A. (2017). Study of the visible light activity of Pt and Au-TiO₂ photocatalysts in organic pollutants degradation. *Revista Facultad de Ingeniería*, 83, 20-30.

- Deng Y. (2007). Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 334-340.
- Derco J., Gulyasova, A., Hornak M. (2001). Influence of ozonation on biodegradability of refractory organics in a landfill leachate. *Chemical Paper*, 56, 41-44.
- Dükkancı M., Gündüz G., Yılmaz S., Yaman Y., Prihodko R., Stolyarova I. (2010). Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, 270-278.
- EPA United States Environmental Protection Agency. CleanWater Act. Available online: <https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-water-act> (accessed on 6 June 2023).
- European Council. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 Establishing a Frame-Work for Community Action in the Field of Water Policy. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj> (accessed on 6 June 2023).
- Fagan R., McCormack D.E., Dionysiou D.D., Pillai S.C. (2016). A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 2-14.
- Fakhrul-Razi A., Pendashteh A., Abdullah L.C., Biak A., Madaeni S., Abidin Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530-551.
- Farré M., Barceló D. (2003). Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors bioassays and chemical analysis TrAC Trends. *Analytical Chemistry*, 22, 299-310.

- Feng Y., Wu DL., Duan D., Lu M.M. (2012). Fenton-like oxidation of refractory chemical wastewater using pyrite. *Advanced Materials Research*, 518-523, 2518-2525.
- Gavrilescu M., Demnerová K., Aamand J., Agathos S., Fava F. (2015). Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32, 147-156.
- Ghosh P., Thakur I.S., Kaushik A. (2017). Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141, 259-270.
- GilPavas E., Correa-Sánchez S., Acosta D.A. (2019). Using scrap zero valent iron to replace dissolved iron in the Fenton process for textile wastewater treatment: Optimization and assessment of toxicity and biodegradability. *Environmental Pollution*, 252, 1709-1718.
- Glassmeyer S.T., Furlong E.T., Kolpin D.W., Cahill J.D., Zaugg S.D., Werner S.L., Meyer M.T., Kryak D.D. (2005). Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environmental Science & Technology*, 39, 5157-5169.
- Glaze W.H., Kang J.W. (1989). Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28, 1580-1587.
- Gogate P.R., Pandit A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
- Hashemian S. (2013). Fenton-like oxidation of malachite green solutions: Kinetic and thermodynamic study, *Journal of Chemistry*, 2013, 809318.

- Huang Y.H., Su C.C., Yang, Y.P., Lu M.C. (2013). Degradation of aniline catalyzed by heterogeneous Fenton-like reaction using iron oxide/SiO₂. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32, 187-192.
- Hussain S., Aneggi E., Briguglio S., Mattiussi M., Gelao V., Cabras I., Zorzenon L., Trovarelli A., Goi D. (2020). Enhanced ibuprofen removal by heterogeneous-Fenton process over Cu/ZrO₂ and Fe/ZrO₂ catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103586.
- Hussain S., Aneggi E., Goi D. (2021a). Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2405-2424.
- Hussain S., Aneggi E., Trovarelli A., Goi D. (2021b). Heterogeneous Fenton-like oxidation of ibuprofen over zirconia-supported iron and copper catalysts: Effect of process variables. *Journal of Water Process Engineering*, 44, 102343.
- Hussain S., Aneggi E., Goi D., Trovarelli A. (2021c). Bimetallic Cu/Fe Catalysts for Ibuprofen Mineralization. *Catalysts*, 11, 1383.
- Hussain S., Aneggi E., Maschio S., Contin M., Goi D. (2021d). Steel Scale Waste as a Heterogeneous Fenton-like Catalyst for the Treatment of Landfill Leachate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 11715-11724.
- Hussain S., Aneggi E., Trovarelli A., Goi D. (2022). Removal of organics from landfill leachate by heterogeneous fenton-like oxidation over copper-based catalyst. *Catalysts*, 12, 338.
- Hussain S., Aneggi E., Comuzzi C., Baderna D., Zuccaccia D., Trovarelli A., Goi D. (2023). Abatement of the ecotoxicological risk of landfill leachate by heterogeneous Fenton-like oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 1025-21032.

- Ifelebuegu A.O., Ezenwa C.P. (2011). Removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment by Fenton-like oxidation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 217, 213-220.
- Illés E., Takács E., Dombi A., Gajda-Schrantz K., Rácz G., Gonter K., Wojnárovits L. (2013). Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen. *Science of the Total Environment*, 447, 286-292.
- Ioannou L., Puma G.L., Fatta-Kassinos D. (2015). Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 343-368.
- John E.M., Shaik J.M. (2015). Chlorpyrifos: Pollution and remediation. *Environmental Chemistry Letters*, 13, 269-291.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, 42, 3498-3518.
- Kim E.-J., Oh D., Lee C.-S., Gong J., Kim J., Chang Y.-S. (2017). Manganese oxide nanorods as a robust Fenton-like catalyst at neutral pH: Crystal phase-dependent behavior. *Catalysis Today*, 282, 71-76.
- Kim S.D., Cho J., Kim I.S., Vanderford B.J., Snyder S.A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41, 1013-1021.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402-417.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other

organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 1202-1211.

- Koshy L., Paris E., Ling S., Jones T., Bérubé K. (2007). Bioreactivity of leachate from municipal solid waste landfills – Assessment of toxicity. *Science of the Total Environment*, 384, 171-181.
- Kowalska E., Rau S. (2010). Photoreactors for wastewater treatment: A review. *Recent Patents on Engineering*, 4, 242-266.
- Kulikowska D., Klimiuk E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology*, 99, 5981-5985.
- Lahkimi A., Oturan M.A., Oturan N., Chaouch M. (2007). Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 35-39.
- Lai C., Shi X., Li L., Cheng M., Liu X., Liu S., Li B., Yi H., Qin L., Zhang M., An N. (2021). Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: A review. *Science of the Total Environment*, 775, 145850.
- Laiju A.R., Sivasankar T., Nidheesh P.V. (2014). Iron-loaded mango-steen as a heterogeneous Fenton catalyst for the treatment of landfill leachate. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 10900-10907.
- Li L., Fu X., Ai J., Zhou H., Zhang W., Wang D., Liu Z. (2019). Process parameters study and organic evolution of old landfill leachate treatment using photo-Fenton-like systems: Cu^{2+} vs Fe^{2+} as catalysts. *Separation and Purification Technology*, 211, 972-982.
- Li W., Zhou Q., Hua T. (2010). Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2010, 270532.

- Locke B.R., Sato M., Sunka P., Hoffmann M.R., Chang J.-S. (2006). Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 882-905.
- Lohmann R., Breivik K., Dachs J., Muir D. (2007). Global fate of pops: Current and future research directions. *Environmental Pollution*, 150, 150-165.
- Magureanu M., Bilea F., Bradu C., Hong D. (2021). A review on non-thermal plasma treatment of water contaminated with antibiotics. *Journal of Hazardous Materials*, 417, 125481.
- Magureanu M., Bogdan Mandache N., Parvulescu V.I. (2015). Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, 81, 124-136.
- Marco-Urrea E., Pérez-Trujillo M., Vicent T., Caminal G. (2009). Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*. *Chemosphere*, 74, 765-772.
- Margot J., Rossi L., Barry D.A., Holliger C. (2015). Micropollutants in wastewater treatment plants. *WIREs Water*, 2, 457-487.
- Metz F., Ingold K. (2014). Sustainable wastewater management: Is it possible to regulate micropollution in the future by learning from the past? A policy analysis. *Sustainability*, 6, 1992-2012.
- Mirzaee S.A., Jaafarzadeh N., Jorfi S., Gomes H.T., Ahmadi M. (2018). Enhanced degradation of Bisphenol A from high saline polycarbonate plant wastewater using wet air oxidation. *Process Safety and Environmental Protection*, 120, 321-330.
- Molinari R., Lavorato C., Argurio P., Szymański K., Darowna D., Mozia S. (2019). Overview of photocatalytic membrane reactors in organic synthesis, energy storage and environmental applications. *Catalysts*, 9, 239.

- Mousset E., Dionysiou D.D. (2020). Photoelectrochemical reactors for treatment of water and wastewater: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 1301-1318.
- Munoz M., Pliego G., de Pedro Z.M., Casas J.A., Rodriguez J.J. (2014). Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. *Chemosphere*, 109, 34-41.
- Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50.
- Nidheesh P. (2015). Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. *RSC Advances*, 5, 40552-40577.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141-4166.
- Pandis P.K., Kalogirou C., Kanellou E., Vaitsis C., Savvidou M.G., Sourkouni G., Zorpas A.A., Argirusis C. (2022). Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. *ChemEngineering*, 6, 8.
- Primo O., Rueda A., Rivero M.J., Ortiz I. (2008). An integrated process, Fenton reaction ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: Pilot plant operation and analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 946-952.
- Qin C., Liu B., Huang L., Liang C., Gao C., Yao S. (2018). Adsorptive removal of adsorbable organic halogens by activated carbon. *Royal Society Open Science*, 5, 181507.
- Quero-Pastor M., Garrido-Perez M., Acevedo A., Quiroga J. (2014). Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study. *Science of the Total Environment*, 466, 957-964.

- Quinn B., Gagné F., Blaise C. (2008). An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of the Total Environment*, 389, 306-314.
- Rayaroth M.P., Aravind U.K., Aravindakumar C.T. (2016). Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process. *Environmental Chemistry Letters*, 14, 259-290.
- Rouidi L.M., Maurício R., Boukhrissa A., Ait-Amar H., Balamane O. (2020). Characterization and treatment of landfill leachates by electro-Fenton process: A case study in Algeria. *Water Environment Research*, 92, 123-137.
- Rueda Márquez J.J., Levchuk I., Sillanpää M. (2018). Application of catalytic wet peroxide oxidation for industrial and urban wastewater treatment: A review. *Catalysts*, 8, 673.
- Sacco O., Vaiano V., Sannino D. (2020). Main parameters influencing the design of photocatalytic reactors for wastewater treatment: A mini review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95, 2608-2618.
- Salimi M., Esrafil A., Gholami M., Jafari A.J., Kalantary R.R., Farzadkia M., Kermani M., Sobhi H.R. (2017). Contaminants of emerging concern: A review of new approach in AOP technologies. *Environmental monitoring and assessment*, 189, 414.
- Shahidi D., Roy R., Azzouz A. (2015). Advances in catalytic oxidation of organic pollutants-prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 277-292.
- Soon A. N., Hameed B. (2013). Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 450, 96-105.

- Sruthi T., Gandhimathi R., Ramesh S., Nidheesh P. (2018). Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. *Chemosphere*, 210, 38-43.
- Stucki S., Schulze D., Shuster D., Stark C. (2005). Ozonization of Purified Water Systems. *Pharmaceutical Engineering*, 25, 1-7.
- Sun Y., Yang Z., Tian P., Sheng Y., Xu J., Han Y.-F. (2019). Oxidative degradation of nitrobenzene by a Fenton-like reaction with Fe-Cu bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 1-10.
- Takeuchi N., Yasuoka K. (2021). Review of plasma-based water treatment technologies for the decomposition of persistent organic compounds. *Japanese Journal of Applied Physics*, 60 SA0801.
- Tiya-Djowe A., Nzali S., Njoyim E.T., Laminsi S., Gaigneaux E.M. (2016). Thermal treatment of plasma-synthesized goethite improves Fenton-like degradation of orange II dye. *Environmental Chemistry Letters*, 14, 515-519.
- Trubetskaya O.E., Richard C., Patsaeva S.V., Trubetskoj O.A. (2020). Evaluation of aliphatic/aromatic compounds and fluorophores in dissolved organic matter of contrasting natural waters by SEC-HPLC with multi-wavelength absorbance and fluorescence detections. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 238, 118450.
- Vindedahl A.M., Strehlau J.H., Arnold W.A., Penn R.L. (2016). Organic matter and iron oxide nanoparticles: Aggregation, interactions, and reactivity. *Environmental Science: Nano*, 3, 494-505.
- Wang Y., Fang J., Crittenden J.C., Shen C. (2017). Novel RGO/-FeOOH supported catalyst for Fenton oxidation of phenol at a wide pH range using solar-light-driven irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 329, 321-329.

- Wang N., Zheng T., Zhang G., Wang P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 762-787.
- Wang J., Zhuan R. (2020). Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of the Total Environment*, 701, 135023.
- Xavier S., Gandhimathi R., Nidheesh P.V., Ramesh S.T. (2015). Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 53, 109-118.
- Xia M., Long M., Yang Y., Chen C., Cai W., Zhou B. (2011). A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 110 118-125.
- Xie Y.-W., Chen L.-J., Liu R., Tian J.-P. (2018). AOX contamination in Hangzhou Bay, China: Levels, distribution and point sources. *Environmental Pollution*, 235, 462-469.
- Xie W., Huang Z., Zhou F., Li Y., Bi X., Bian Q., Sun S. (2021). Heterogeneous fenton-like degradation of amoxicillin using MOF-derived Fe₀ embedded in mesoporous carbon as an effective catalyst. *Journal of Cleaner Production*, 313, 127754.
- Xing G., Pham A.N., Miller C.J., Waite T.D. (2018). pH-dependence of production of oxidants (Cu(III) and/or HO•) by copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide under conditions typical of natural saline waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 232, 30-47.
- Xu H.-Y., Liu W.-C., Qi S.-Y., Li Y., Zhao Y., Li J.-W. (2014). Kinetics and optimization of the decoloration of dyeing wastewater by a schorl-catalyzed Fenton-like reaction. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79, 361-377.

- Xu H.-Y., Prasad M., Liu Y. (2009). Schorl: A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1186-1192.
- Xu X., Hanna K., Abdelmoula M., Deng N. (2009). Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 432-440.
- Yang C., Wang D., Tang Q. (2014). The synthesis of NdFeB magnetic activated carbon and its application in degradation of azo dye methyl orange by Fenton-like process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2584-2589.
- Zaleska A. (2008). Doped-TiO₂: A review. *Recent Patents on Engineering*, 2, 157-164.
- Zazo J.A., Pliego G., Blasco S., Casas J.A., Rodriguez J.J. (2011). Intensification of the Fenton process by increasing the temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 866-870.
- Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., Assadi A.A. (2020). Review on discharge Plasma for water treatment: Mechanism, reactor geometries, active species and combined processes. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101664.
- Zhang H., Choi H.J., Huang C.-P. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 125, 166-174.
- Zhang M., Dong H., Zhao L., Wang D., Meng D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, 670, 110-121.

I Quaderni AUSIR, nati da una convergenza di idee di Massimo Canali, Marcello Del Ben, Daniele Goi e Lorenzo Tosolini, rappresentano una forma di divulgazione dei lavori realizzati in collaborazione tra l'Università degli Studi di Udine e l'Autorità Unica per i Servizi Idrici e i Rifiuti della Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia, sui temi della risorsa acqua e dei rifiuti. Essi riportano attività di innovazione e ricerca su tematiche relative a: captazione (A), trattamento-distribuzione (B), utilizzo-scarico (C), depurazione (D), recupero-reimmissione in ambiente (E) della risorsa idrica. Vi sono compresi anche altri temi come: la comunicazione (ç), gli aspetti economico-giuridici (€) e di gestione (@) relativi all'articolato mondo dell'acqua, dei rifiuti e non solo.

I contributi includono vari livelli di impegno: parti dei lavori di tesi degli studenti di vari corsi di laurea, sintesi descrittive di risultati ottenuti in borse di ricerca, relazioni di assegni di ricerca annuali o pluriennali, studi svolti in percorsi di dottorato di ricerca, descrizioni dei risultati raggiunti in ricerche approfondite e pubblicate in giornali dedicati di livello nazionale e internazionale.

Eleonora Aneggi, laureata in Chimica e PhD in Tecnologie Chimiche ed Energetiche, attualmente è ricercatrice RTDb presso il Dipartimento di Scienze AgroAlimentari, Ambientali e Animali (DI4A) dell'Università degli Studi di Udine.

