

L'utilizzo di scarti di ferro come anodo sacrificale in un processo ERPDD per la rimozione di Cu dalle acque reflue contenenti CuEDTA

Giacomo Nicoletti¹

¹Affiliation not available

Abstract

Le acque reflue possono contenere vari metalli pesanti a seconda del tipo di attività da cui sono generate. Tra questi, uno dei più diffusi è il rame. I metodi comunemente utilizzati per il trattamento delle acque di processo sono la precipitazione chimica e i trattamenti biologici. Tuttavia, la presenza di leganti all'interno delle acque potrebbe rendere inefficienti i processi convenzionali con conseguenti rischi per la salute umana. Tra le diverse soluzioni proposte in letteratura, il presente lavoro analizza l'efficienza di un processo di sostituzione/precipitazione/deposizione/riduzione diretta (ERPDD) con scarti di ferro, recuperati da processi di lavorazione dei metalli, utilizzati come anodo sacrificale per il trattamento delle acque reflue contenenti complessi metallo-leganti. Sono state valutate le efficienze di rimozione del trattamento elettrochimico al variare dei principali parametri che influenzano il processo. Infine, è stato effettuato un confronto dei costi con un processo di sostituzione chimica e precipitazione.

Introduzione

La contaminazione delle acque da metalli pesanti rappresenta un pericolo per la salute dell'uomo e degli ecosistemi. Se presenti ad elevate concentrazioni i metalli possono inibire i processi biologici, accumularsi nei corpi idrici ¹ ed essere assunti dall'uomo per mezzo della catena alimentare

^{2,3,4,5}. La direttiva europea 2000/60/CE (Water Framework Directive, WFD) è stata introdotta con l'obiettivo di tutelare le risorse idriche, migliorarne la qualità ed assicurarne un utilizzo sostenibile. In Italia la WFD è stata recepita attraverso il decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152, "Norme in materia ambientale"⁶. Nell'allegato 5 alla parte terza sono disciplinati i valori limite alle emissioni per le acque di scarico ad attività civili ed industriali, tra i vari parametri regolamentati è presente anche il Cu con una concentrazione ammissibile di 0,1 e 0,4 mg/L allo scarico rispettivamente in acque superficiali e in rete fognaria.

Il rame è presente nelle acque di processo di diversi settori industriali, come quello dell'industria mineraria, dei circuiti stampati e dell'industria fotografica^{7,8}. La peculiarità di queste acque reflue è la presenza di diversi agenti chelanti organici e inorganici, come l'EDTA (acido etilendiamminotetraacetico), che compromettono l'efficacia di processi convenzionali per la rimozione dei metalli pesanti^{9,10}. Infatti, la formazione complessi CuEDTA ad elevata stabilità e un aumento della solubilità degli ioni di metalli pesanti rendono inefficaci i processi di precipitazione convenzionali¹¹. Pertanto, sono necessari altre tipologie di trattamento per la decomposizione dei complessi EDTA e la rimozione del rame. Processi di ossidazione avanzata come l'elettro-Fenton¹ e la foto-elettrolisi¹² hanno dimostrato di poter raggiungere elevate efficienze di rimozione, ma i principali svantaggi legati ai costi e alla complessità del processo¹³ ne limitano l'utilizzo.

Il presente lavoro ha perseguito l'obiettivo di verificare le prestazioni e il meccanismo del trattamento elettrochimico proposto da V. Ya et al.¹⁴ per acque reflue contenenti complessi CuEDTA utilizzando scarti di ferro come anodo sacrificale (Fig.1).

Caso studio

Nella ricerca oggetto di studio¹⁴ è stato osservato che la generazione di ioni Fe(II) ha permesso la rimozione di ioni Cu(II) liberati dai complessi CuEDTA attraverso precipitazione chimi-

ca o deposizione sulla superficie del catodo. Inoltre, è possibile osservare una riduzione diretta sull'anodo degli ioni Cu(II) liberi ¹⁵. Pertanto, il processo è stato indicato come processo di elettro-sostituzione/precipitazione/deposizione/riduzione diretta (ERPDD).

La soluzione madre di CuEDTA è stata ricavata dalla dissoluzione in acqua deionizzata di solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Yakuri) e acido etilendiamminotetraacetico disodico (Na_2EDTA , J.T. Baker). È stata così ottenuta una concentrazione di Cu pari a 0,1 mol con un rapporto molare Cu:EDTA di 1:1. Prima di ogni test, la soluzione madre è stata diluita per ottenere una concentrazione iniziale di CuEDTA di 1mmol/L. Infine, è stato corretto il pH in modo da regolare la conducibilità (4 mS/cm).

Gli scarti di ferro, utilizzati come anodo sacrificale, sono stati recuperati da un'officina locale produttrice di componenti automobilistiche. Arrivati in laboratorio, gli scarti sono stati lavati con acqua deionizzata acidificata (regolata a pH=2 attraverso HCl) per la rimozione dello strato di ossido superficiale e conservati in una soluzione di acetone. Prima di ogni test, vengono rimossi dalla soluzione di acetone ed asciugati con aria compressa. Gli scarti utilizzati sono generati da processi di lavorazione dei metalli e sono costituiti principalmente da trucioli di ferro di diverse forme e dimensioni. Pertanto, l'anodo sacrificale è stato realizzato imballando gli scarti di ferro in una gabbia di titanio con una superficie di 212 cm² ¹⁶.

Sono stati condotti diversi esperimenti per studiare gli effetti dei parametri chiave quali: intensità di corrente elettrica, pH della soluzione e ossigeno disciolto. Tutti i test sono stati condotti ad una temperatura ambiente di 25 °C.

Per analizzare il ruolo degli ioni Fe(II) elettrogenerati, sono stati testati una piastra di ferro (anodo Fe) e un feltro di carbonio (anodo C) per acque reflue contenenti Cu con e senza EDTA.

I risultati dei test sono riportati in figura 2.

È stato possibile osservare come nella soluzione in assenza di EDTA l'efficienza di rimozione

del Cu con l'anodo C è aumentata nel tempo fino a raggiungere il 90%, mentre per l'anodo Fe è stata ottenuta il 100% di rimozione dopo 55 minuti. Nella soluzione con EDTA con l'anodo Fe è stata ottenuta una completa rimozione del Cu dopo 55 minuti di tempo di reazione. Per l'anodo C le condizioni sfavorevoli per l'elettrodeposizione, dovute al pH della soluzione, hanno portato ad una rimozione di Cu solo del 19%. È stato inoltre osservato come un aumento di superficie dell'anodo ha portato ad una diminuzione di Cu depositato sul catodo e ad un notevole aumento di Cu depositato sull'anodo. Allo stesso tempo, i precipitati di rame sono diminuiti passando dal 77,2% al 53,4%.

Sono stati valutati gli effetti dell'applicazione e della variazione dell'intensità di corrente elettrica (Fig.3). In particolare, è emerso che l'applicazione di una corrente elettrica migliora l'efficienza di rimozione del Cu, in quanto vengono prodotti dall'anodo di ferro ioni Fe(II). Inoltre, è stato osservato come un aumento dell'intensità della corrente, che è passata da 0,25 a 0,50 A, ha portato a tempi di completa rimozione di Cu minori. La variazione di corrente ha inoltre comportato una forte variazione del pH, che è passato 3 a 6,5.

Il pH iniziale non ha mostrato particolari effetti sull'efficienza di rimozione. Infatti, per tutti i test eseguiti con un intervallo di pH della soluzione da 2,8 a 9 e un'intensità della corrente fissata a 0,50 A, la rimozione di Cu è aumentata gradualmente nel tempo (Fig.4).

È stata esaminata l'influenza della concentrazione di ossigeno disciolto. In particolare, sono state osservate maggiori efficienze di rimozione di Cu in condizioni di basso DO in quanto gli ioni di Fe(II) restano disciolti all'interno della soluzione e quindi possono sostituire gli ioni Cu presenti nei complessi CuEDTA. Infatti, elevate concentrazioni di DO hanno portato all'ossidazione del Fe(II) in Fe(III) che precipita facilmente come Fe(OH)₃. Gli ioni di Fe(III) sono in grado di sostituire il Cu nei complessi CuEDTA solo in condizioni di pH molto acido (pH<4), inoltre un aumento di DO potrebbe inibire la riduzione catodica degli ioni Cu(II) ¹⁷. Pertanto, in un processo ERPDD, è opportuno limitare l'ossidazione del Fe(II) in Fe(III) per migliorare la rimozione del Cu in acque

reflue contenenti complessi CuEDTA.

Infine, è stato stimato il costo operativo del processo ERPDD e confrontato con il processo di sostituzione chimica/precipitazione (CRP). I principali parametri che influenzano l'analisi sono i costi dei materiali con cui sono costruiti gli elettrodi, il costo dei prodotti chimici e il costo dell'energia elettrica. Utilizzando un processo di ERPDD è stato stimato un risparmio dei costi totali tra il 60 e il 75%. Infatti, i processi ERPDD hanno riportato costi di 0,1 e 0,13 USD/mole di CU rimosso, relativamente ad un'intensità della corrente di 0,25 e 0,50 A. I costi del processo CRP sono risultati essere molto più alti, sistemi ferrosi e sistemi ferrici hanno rispettivamente presentato costi di 0,32 e 0,42 USD/mole di CU rimosso. Il risparmio è dovuto al basso consumo energetico, basso dosaggio di Fe necessario e al basso costo degli scarti di ferro utilizzati come anodi.

Conclusioni

Lo studio ha messo in evidenza come il processo elettrolitico EPRDD con scarti di ferro utilizzati come anodi sacrificali fornisca ottimi risultati per il trattamento delle acque reflue contenenti complessi CuEDTA. Gli ioni ferrosi elettrogenati hanno mostrato un miglioramento dell'efficacia di rimozione di Cu dai complessi EDTA e una significativa riduzione dei tempi necessari ad una completa rimozione. Rispetto ai processi convenzionali, il pH della soluzione iniziale ha avuto un effetto trascurabile durante il processo a differenza della concentrazione di ossigeno disciolto che ha avuto un impatto significativo sulla rimozione di Cu.

Il principale vantaggio del processo EPRDD è rappresentato dai costi operativi. È stato riscontrato un risparmio di circa il 60 – 75%, rispetto ad un processo di sostituzione/precipitazione chimica (CRP), determinato dall'utilizzo di materiale ferroso poco costoso e da meccanismi di rimozione aggiuntivi non presenti nel processo CRP.

In conclusione, il trattamento elettrochimico con scarti di ferro come anodo sacrificale può ave-

re un ruolo chiave nel futuro dei processi di trattamento delle acque reflue. Infatti, nell'ottica dell'economia circolare tale tecnologia consente il recupero di materiale di scarto da processi di lavorazione dei metalli con conseguente abbassamento dei costi operativi e allo stesso tempo consente il raggiungimento di elevate efficienze di rimozione dei metalli pesanti.

References

1. Guan, W., Zhang, B., Tian, S. & Zhao, X. The synergism between electro-Fenton and electro-coagulation process to remove Cu-EDTA. in *Appl. Catal. B Environ.* 227, 252-257 (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.036>, 2018).
2. Singh, K. P., Mohon, D., Sinha, S. & Dalawani, R. Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharge by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in wastewater disposal area. in *Chemosphere*, 55, 227-255 (2004). doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.050>.
3. Sharma, R. K., Agrawal, M. & Marshall, F. M. Heavy metals contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. in *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 66, 258-266 (2007). doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.11.007>.
4. Marshall, F. M. *et al.*. Contaminated Irrigation Water and Food Safety for the Urban and Peri-urban Poor: Appropriate Measures for Monitoring and Control from Field Research in India and Zambia. in (Inception Report DFID Enkar R8160, SPRU, University of Sussex, 2007).
5. Muchuweti, M. *et al.*. Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: implication for human health. in *Agri. Ecosys. Environ.*, 112, 41-48 (2006). doi:<https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.04.028>.
6. Ministero della transizione ecologica. in.

7. Zeng, H. *et al.*. Enhanced photoelectrocatalytic decomplexation of Cu-EDTA and Cu recovery by persulfate activated by UV and cathodic reduction. in *Environ. Sci. Technol.* 50, 6459-6466 (2016a). doi:<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00632>.
8. Chou, Y. H. *et al.*. Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite. in *Chemosphere* 141, 183-188 (2015). doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.016>.
9. Izquierdo, M., Gabaldón, C. & Marzal, P. Interference of EDTA in the treatment of metal plating wastewater by biosorption. in *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 606–614 (2013). doi:<https://doi.org/10.1002/jctb.3872>.
10. Khelifa, A., Aoudj, S., Moulay, S. & Petris-Wery, M. D. A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA. in *Chem. Eng. Process.* 70, 110–116 (2013). doi:<https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.04.013>.
11. Ghiselli, G., Jardim, W. F., Litter, M. I. & Mansilla, H. D. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. in *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167,1, 59-67 (2004). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.005>.
12. Zeng, H., Tian, S., Liu, H. & Zhao, X. Photo-assisted electrolytic decomplexation of Cu-EDTA and Cu recovery enhanced by H₂O₂ and electro-generated active chlorine. in *Chem. Eng. J.* 301, 371-379 (2016b). doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.006>.
13. Ya, V. *et al.*. Electrochemical treatment for simultaneous removal of heavy metals and organics from surface finishing wastewater using sacrificial iron anode. in *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 83, 107-114 (2018b). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.12.004>.
14. Ya, V. *et al.*. Efficient Cu removal from CuEDTA complex-containing wastewater using elec-

trochemically controlled sacrificial iron anode. in *Chemosphere*, 264, Part 2 (2020). doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128573>.

15.Guan, X., Jianf, X., Qiao, J. & Zhou, G. Decomplexation and subsequent reductive removal of EDTA-chelated Cu(II) by zero-valent iron coupled with a weak magnetic field: performances and mechanisms. in *J. Hazard Mater.* 300, 688e694 (2015). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.070>.

16.Ya, V. *et al.*. Scrap iron packed in a Ti mesh cage as a sacrificial anode for electrochemical Cr(VI) reduction to treat electroplating wastewater. in *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 87, 91-97 (2018a). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.03.016>.

17.Chen, Y. *et al.*. Photoelectrocatalytic oxidation of metal-EDTA and recovery of metals by electrodeposition with a rotating cathode. in *Chem. Eng. J.* 324, 74-82. (2017). doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.031>.

18.Ensano, B. M. B. *et al.*. Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation. *Water* 9 (2), 85 (2017) doi:<https://doi.org/10.3390/w9020085>.

19.Naddeo, V., Scannapieco, D. & Belgiorno, V. Enhanced drinking water supply through harvested rainwater treatment. *Journal of hydrology*, 498, 287-291 (2013) doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.012>.

20.Scannapieco, D., Naddeo, V., Zarra, T. & Belgiorno, V. River water quality assessment: a comparison of binary-and fuzzy logic-based approaches. *Ecological engineering*, 47, 132-140. (2012) doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.06.015>.

21.Naddeo, V., Zarra, T. & Belgiorno, V. Optimization of sampling frequency for river water quality assessment according to Italian implementation of the EU Water Framework Directive. *Environmental science & policy* 10 (3), 243-249 (2007) doi:<https://doi.org/10.1016/j.envsci.2006.12.003>.

22. Naddeo, V., Cesaro, A., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D. & Belgiorno, V. Water and wastewater disinfection by ultrasound irradiation—a critical review. (2014).
23. Naddeo, V., Zarra, T. & Belgiorno, V. A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits. *Journal of Food Composition and Analysis* 21 (6), 505-514 (2008) doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2008.02.010>.
24. Ensano, B. M. B., Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V. & Luna, M. D. G. de. Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. *Journal of hazardous materials* 361, 367-373 (2019) doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.093>.
25. Naddeo, V., Ricco, D., Scannapieco, D. & Belgiorno, V. Degradation of antibiotics in wastewater during sonolysis, ozonation, and their simultaneous application: operating conditions effects and processes evaluation. *International Journal of Photoenergy* (2012) doi:<https://doi.org/10.1155/2012/624270>.
26. S Patton, M. R., Naddeo, V., Ishida, K. P. & Liu, H. Photolysis of mono- and dichloramines in UV/hydrogen peroxide: Effects on 1, 4-dioxane removal and relevance in water reuse. *Environmental science & technology* 52 (20), 11720-11727 doi:<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01023>.
27. Ibrahim, Y., Abdulkarem, E., Naddeo, V., Banat, F. & Hasan, S. W. Synthesis of super hydrophilic cellulose- α zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater. *Science of the Total Environment* 690, 167-180 (2019) doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.009>.
28. Borea, L. *et al.*. Wastewater treatment by membrane ultrafiltration enhanced with ultrasound: Effect of membrane flux and ultrasonic frequency. *Ultrasonics* 83, 42-47 (2018) doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultras.2018.07.009>.

[//doi.org/10.1016/j.ultras.2017.06.013](https://doi.org/10.1016/j.ultras.2017.06.013).

29.Nikolaou, A. D. *et al.*. Multi-parametric water quality monitoring approach according to the WFD application in Evros trans-boundary river basin: priority pollutants. *Desalination* 226 (1-3), 306-320 (2008) doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.113>.

30.Corpuz, M. V. A. *et al.*. Viruses in wastewater: occurrence, abundance and detection methods. *Science of the Total Environment* 745, 140910 (2020) doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140910>.

31.Naddeo, V., Landi, M., Scannapieco, D. & Belgiorno, V. Sonochemical degradation of twenty-three emerging contaminants in urban wastewater. *Desalination and Water Treatment* 51 (34-36), 6601-6608 (2013) doi:<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.769696>.

32.Landi, M., Naddeo, V. & Belgiorno, V. Influence of ultrasound on phenol removal by adsorption on granular activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 23 (1-3), 181-186 (2012) doi:<https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1992>.

33.Naddeo, V. & Korshin, G. Water, energy and waste: The great European deal for the environment. *The Science of the Total Environment*, 142911-142911 (2020) doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142911.

34.Naddeo, V. Development of environmental biotechnology and control of emerging biological contaminants: the grand challenge for a sustainable future. *Water Environment Research* 92 (9), 1246-1248 (2020) doi:<https://doi.org/10.1002/wer.1439>.

35.Naddeo, V., Balakrishnan, M. & Choo, K. H. Frontiers in Water-Energy-Nexus. ISBN 978-3-030-13068-8 (2020).

36.Naddeo, V., Belgiorno, V., Zarra, T. & Scannapieco, D. Dynamic and embedded evaluation procedure for strategic environmental assessment. *Land use policy* 31, 605-612 (2013)

doi:<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2012.09.007>.

37.D.Scannapieco, Naddeo, V. & Belgiorno, V. Sustainable power plants: A support tool for the analysis of alternatives. *Land Use Policy* 36, 478-484 (2014) doi:<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2013.09.008>.

Figure Captions

Figure 1. Schema della configurazione sperimentale adattato da ¹⁴.

Figure 2. (A) Cu rimosso e variazione del pH in funzione del tempo per la soluzione senza EDTA, (B) Cu rimosso e variazione del pH in funzione del tempo per la soluzione con EDTA, (C) bilancio di massa del Cu nel sistema ERPDD per varie superfici anodiche. Adattato da ¹⁴.

Figure 3. (A) Cu rimosso rispetto al tempo, (C) Cu rimosso rispetto al Fe totale generato, riadattato da ¹⁴.

Figure 4. Rimozione Cu in funzione del tempo di reazione, riadattato da ¹⁴.

Figures

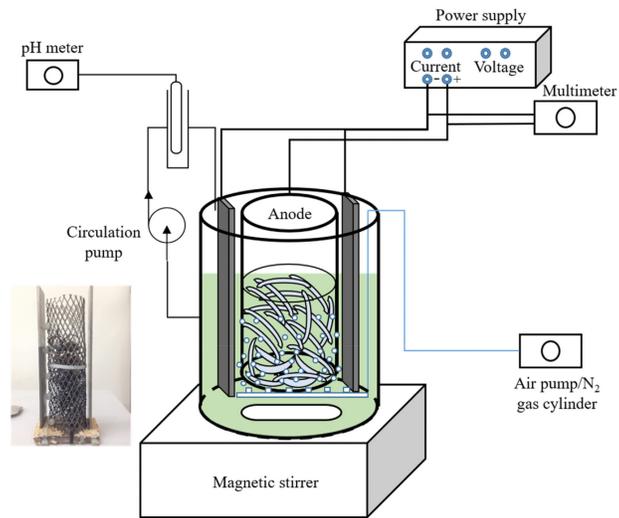


Figure 1: Schema della configurazione sperimentale adattato da ¹⁴.

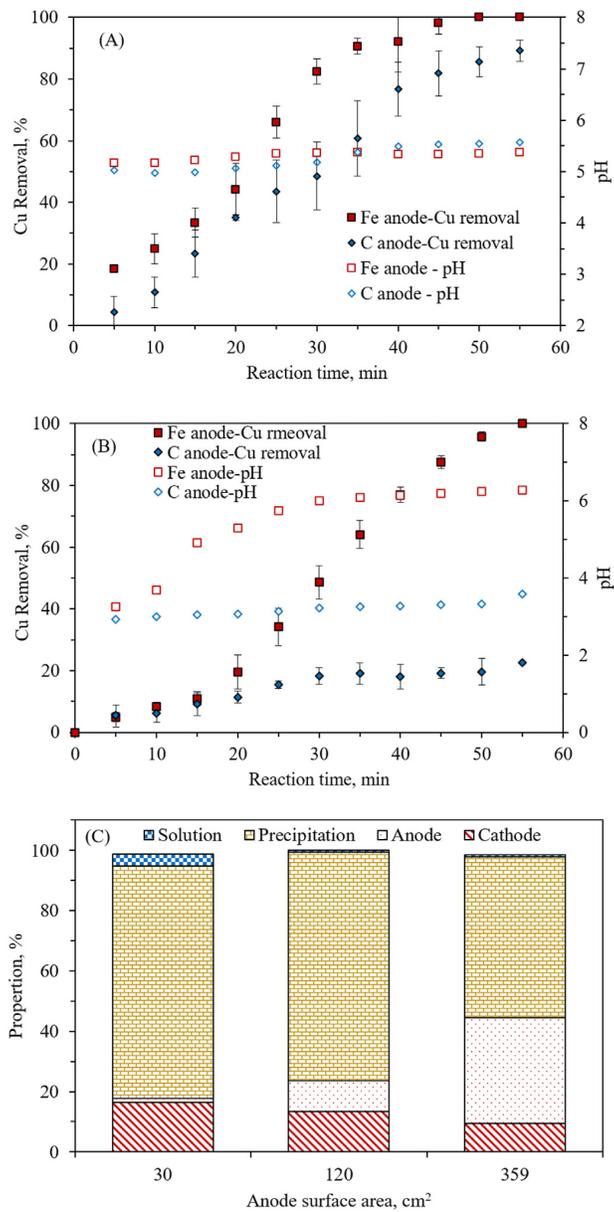


Figure 2: (A) Cu rimosso e variazione del pH in funzione del tempo per la soluzione senza EDTA, (B) Cu rimosso e variazione del pH in funzione del tempo per la soluzione con EDTA, (C) bilancio di massa del Cu nel sistema ERPDD per varie superfici anodiche. Adattato da ¹⁴.

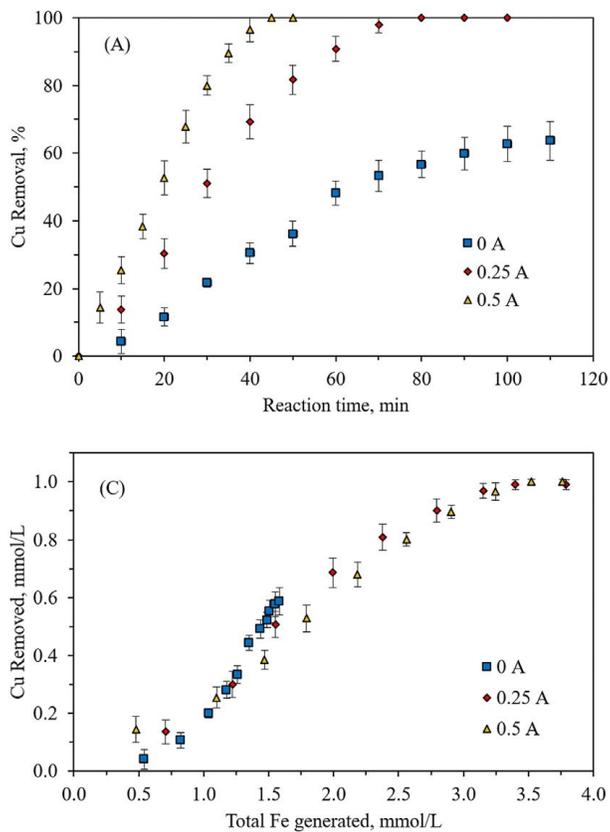


Figure 3: (A) Cu rimosso rispetto al tempo, (C) Cu rimosso rispetto al Fe totale generato, riadattato da ¹⁴.

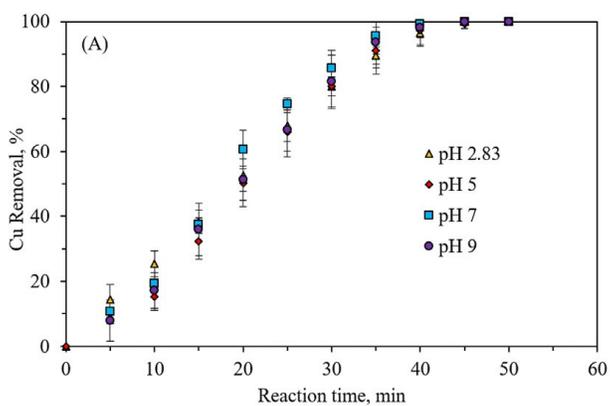


Figure 4: Rimozione Cu in funzione del tempo di reazione, riadattato da ¹⁴.