



Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021

Titolo del progetto: Aggregazione colloidale nell'ottimizzazione dei processi di trattamento delle acque.

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:

FISICA

Responsabile scientifico: Federico Bordi

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso Università di Montpellier & CNRS, Francia

Azienda: ACEA Ato 2, Roma

Progetto di ricerca:

Le acque naturali contengono inquinanti presenti sotto forma di particelle colloidali. Questo particolato sospeso può variare sensibilmente in origine, composizione, carica elettrica, forma, densità e natura. In molti casi, la sospensione colloidale può contenere argille, silice, batteri o alghe e sostanze organiche disciolte, una miscela complessa di macromolecole in soluzione e vario materiale organico noto come Materia Organica Naturale (MON). La presenza della MON causa molti problemi nell'acqua potabile e nei processi di potabilizzazione, poiché essa interferisce con la rimozione di altri contaminanti ed è responsabile del danneggiamento delle membrane, contribuendo alla corrosione e diventando un substrato per la proliferazione di batteri, che possono entrare nel sistema di distribuzione. Per queste ragioni, e a causa del sempre più stringente sistema regolatorio per il trattamento delle acque potabili, c'è un urgente bisogno di un metodo più efficiente e economico per la rimozione del particolato sospeso.

La MON può essere rimossa dall'acqua potabile mediante diversi trattamenti; tra i più comuni ed economicamente accessibili ci sono i processi di coagulazione e flocculazione seguiti dalla sedimentazione/galleggiamento e ultrafiltrazione su sabbia [1]. A causa della sua dimensione micrometrica e sub-micrometrica, la componente MON è la più difficile da eliminare. Inoltre, per la sua composizione variabile, diversi meccanismi di rimozione si sono dimostrati più o meno efficaci a seconda delle circostanze. La complessa natura di queste sostanze è legata alla variabilità della loro struttura molecolare, alla loro massa molare, acidità e proprietà elettriche. In generale, per pH maggiori di 4, la NOM si comporta come un colloide carico negativamente o come un polielettrolita anionico. Per questa ragione, i meccanismi di coagulazione basati sulle interazioni elettrostatiche si sono dimostrati altamente efficienti per la rimozione del particolato sospeso e della NOM.

Nei processi di purificazione dell'acqua i polielettroliti naturali o sintetici sono ampiamente impiegati sia come coagulanti primari che come additivi. Il loro uso presenta molti vantaggi, rispetto agli sali organici multivalenti, grazie ai più piccoli volumi di residui prodotti impiegando dosi minori di polielettrolita, cosa che comporta anche la riduzione del contenuto ionico dell'acqua trattata, come pure una riduzione dei costi complessivi dei trattamenti. Nonostante il loro uso diffuso si hanno spesso risultati contraddittori, inaspettati e deludenti, rendendo, a livello industriale, molto difficile il processo decisionale sulla scelta del polielettrolita più efficace per il trattamento. Purtroppo, fino ad ora non ci sono molte informazioni sulla relazione tra la struttura del polielettrolita (peso molecolare, densità di carica, idrofobicità, flessibilità della catena, etc.), le caratteristiche del processo di purificazione (dosaggio, condizioni di mescolamento, temperatura, pH, forza ionica, presenza di ioni polivalenti) e la performance del processo di purificazione (precipitazione e tassi di sedimentazione, contenuto solido del residuo) [2].

Negli ultimi dieci anni il nostro gruppo di ricerca ha studiato in maniera ampia e approfondita, con un approccio sperimentale e teorico, i processi di aggregazione e le proprietà dei complessi colloidali-polielettroliti e polielettroliti-polielettroliti [3]. Recentemente, considerando il forte bisogno di razionalizzare la difficile fenomenologia osservata nei processi di trattamento delle acque basati sui polielettroliti, nell'ambito di un modello comprensibile delle interazioni che comprenda tutti i fattori in gioco, abbiamo cominciato a trasferire questa conoscenza fondamentale nel campo della purificazione dell'acqua, in collaborazione con ACEA Ato2, considerando il ruolo dei polielettroliti nei processi di coagulazione per l'eliminazione delle impurezze sospese nelle acque [4].

Sulla base dei risultati incoraggianti già ottenuti, riteniamo che una conoscenza approfondita delle interazioni tra la MON colloidale e i polielettroliti sarà fondamentale per guidare l'ottimizzazione dei processi di flocculazione e coagulazione usati negli impianti. A questo scopo, proponiamo di studiare sperimentalmente il diagramma di fase di diversi agenti coagulanti, quali ioni multivalenti e polielettroliti cationici, scegliendoli tra quelli che sono più frequentemente impiegati in questi processi, i.e., PolyAluminium Chloride (PAC), Poly(diallyldimethyl ammonium chloride) (PDADMAC), poliacrilammidi cationici e polimeri naturali biocompatibili come il chitosano, usando un modello di impurezze colloidali costituito da miscele di argille e acidi umici e fulvici in pesi molecolari diversi, a vari pH, forza ionica e temperatura della soluzione. Poi esamineremo l'effetto della topologia del polielettrolita e delle proprietà elettriche e strutturali della catena, confrontando polimeri con diverse strutture (lineari, ramificati e a stella), densità di carica e proprietà idrofiliche/idrofobiche.

In un secondo momento, sulla base dei risultati ottenuti in questi studi sistematici, passeremo a considerare i dettagli necessari per ottenere un trattamento ottimale delle acque, rispetto al volume dei residui, progettando protocolli pratici che saranno testati con campioni di acque provenienti da diverse sorgenti naturali, in condizioni note e differenti. Questo sarà l'obiettivo chiave del progetto, verso il quale dirigeremo il più importante sforzo, sia da parte del gruppo di ricerca accademico che del partner industriale. Infatti, guidati dalle predizioni teoriche e dai risultati degli esperimenti realizzati in condizioni note e controllate, impareremo come modificare il trattamento di purificazione (rispetto alla concentrazione di polielettrolita e di pH) per rispondere alle richieste di differenti condizioni ambientali (composizione e concentrazione delle impurezze, pH, forza ionica). Sarà possibile mettere a punto delle procedure efficaci, con il richiesto grado di flessibilità e scalabilità, che possano essere ottimizzate nelle diverse condizioni pratiche, che rappresenteranno una base solida per guidare il disegno di trattamenti delle acque più efficienti. In questo modo, potremo fornire indicazioni definite al management degli impianti di purificazione, per aiutare il processo decisionale, non ad un livello generico, ma nell'ambito di un trattamento appropriato e specifico poggiato su solide basi scientifiche. In collaborazione con l'ACEA, queste nuove procedure saranno testate preliminarmente in laboratorio con jar tests e successivamente su impianti pilota selezionati.

I nostri studi potranno avere un impatto positivo sul miglioramento dei processi di purificazione delle acque aumentando la loro sostenibilità ambientale. La comprensione delle interazioni tra questi sistemi colloidali complessi consentirà infatti il controllo razionale del processo mediante la scelta del migliore polielettrolita e delle più favorevoli condizioni operative, consentendo così di diminuire la dose utilizzata, che, di conseguenza, consentirà di ridurre i residui e la produzione di polimeri tossici, risultanti dai sottoprodotti dei processi di disinfezione, e di ridurre i livelli di metalli pesanti e di inquinanti organici. Considerando gli enormi volumi di acque purificate e gestite nella rete laziale e i costi di purificazione attuali, la riduzione della dose di polielettrolita consentirà un consistente risparmio di denaro, che potrà essere re-investito per apportare innovazione in questo ambito e incentivare processi più sostenibili.

Inoltre, dato che i polielettroliti cationici sono considerati tossici per gli organismi acquatici, e alcuni paesi hanno quindi limitato il loro uso nella purificazione dell'acqua, come parte importante del progetto, esploreremo la possibilità di utilizzare microgel termoresponsivi, con carica negativa, per ridurre le quantità residue di polielettrolita cationico nell'acqua purificata, con l'obiettivo ambizioso di migliorare ulteriormente il trattamento delle acque mediante nuovi protocolli basati su nuovi materiali nanotecnologico, allo stato dell'arte.

Per questo, ci avvarremo della nostra esperienza nello studio di microgel termoresponsivi funzionalizzati basati sul polimero Poly(N-isopropylacrylamide) (PNiPam) microgels [5], in collaborazione con D. Truzzolillo (Francia). I microgel carichi termoresponsivi saranno usati come flocculanti e adsorbenti eco-friendly, sfruttando la loro capacità di adsorbire una vasta gamma di particelle sospese come polielettroliti, nanoparticelle e microorganismi.

1. Matilainen, Anu, Mikko Vepsäläinen, and Mika Sillanpää. "Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review." *Advances in colloid and interface science* 159(2010): 189
2. Bolto, B et al. "Organic polyelectrolytes in water treatment." *Water research* 41 (2007): 2301
3. Bordi, F., Sennato, S., & Truzzolillo, D. (2009). Polyelectrolyte-induced aggregation of liposomes: a new cluster phase with interesting applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(20), 203102; Sennato, S., D. Truzzolillo, and F. Bordi. "Aggregation and stability of polyelectrolyte-decorated liposome complexes in water-salt media." *Soft Matter* 8.36 (2012): 9384-9395
4. F. Bordi, S. Sennato: Projects ACEA-CNR ISC. [POLYWATER (2018), POLYFLOC (2021)]
5. Truzzolillo, D., Sennato, S., .. Bordi, F. (2018). Overcharging and reentrant condensation of thermoresponsive ionic microgels. *Soft Matter*, 14(20), 4110-4125., Sennato, S., ...Bordi, F., & Truzzolillo, D. (2021). The double-faced electrostatic behavior of PNIPAm microgels. *Polymers*, 13(7), 1153.; Dal Monte, Truzzolillo, ..S. Sennato, E. Zaccarelli Two-step deswelling in the Volume Phase Transition of thermoresponsive microgels. *PNAS* (2021) 118 (37) e2109560118

Titolo del progetto (inglese): Colloidal aggregation in the optimization of the water-treatment processes

Progetto di ricerca (inglese):

Natural waters contain pollutants that are present in colloidal form. The suspended particles vary considerably in source, composition charge, particle size, shape, density and nature. In many cases the colloidal suspension may contain clays, silica, microbial cells or algae, and/or as dissolved organic substances, a complex mixture of soluted macromolecules and various organic materials known as Natural Organic Matter (NOM). The presence of NOM causes many problems in drinking water and drinking water treatment processes, since NOM interferes with the removal of other contaminants and is responsible for fouling of membranes, contributes to corrosion and is a substrate for bacterial growth in the distribution system. For these reasons and due to the increasingly stricter regulations for drinking water treatment, there is a strong need for more efficient and still economical methods for the removal of suspended material and NOM.

NOM can be removed from drinking water by several treatment options, of which the most common and economically feasible processes are considered to be coagulation and flocculation followed by sedimentation/flotation and sand ultrafiltration [1]. Due to its micrometric and sub-micrometric size, this NOM colloidal component is the most difficult to eliminate. Actually, because of the variable composition of NOM, different removal mechanisms have demonstrated more or less effective in different circumstances. The complex nature of these substances is related to the variability of molecular structure, molecular weight, acidity and electrical properties. In general, at pH values higher than 4, NOM behave in general as negatively charged colloids or anionic polyelectrolytes. For this reason, the electric charge-driven mechanisms of coagulation demonstrated to be highly effective when exploited for the removal of suspended material and NOM.

In water purification process synthetic or natural polyelectrolytes are widely employed as both primary coagulants or coagulant aids. Their use presents several advantages compared to multivalent inorganic salts, mainly connected to the smaller volumes of sludge obtained by employing comparatively lower doses, which, in turn, also reduces the ionic load of the treated water, as well as the overall treatment costs. Despite their widespread use, contradictory, unexpected and sometimes disappointing results keep turning up, making often difficult the decision-making for those

in charge of water purification plants. Up to now there is not a great deal of published information on the relationship between polyelectrolyte structure (molecular weight, charge density, hydrophobicity, chain flexibility, etc.), process characteristic (dosage, mixing conditions, temperature, pH, ionic strength, presence of polyvalent ions) and water treatment performance (precipitation and sedimentation rates, solids content of the final sludge) [2].

During the last decade, our research group widely investigated both experimentally and theoretically the aggregation processes and the properties of different polyelectrolyte-colloid and polyelectrolyte-polyelectrolyte complexes [3]. Recently, considering the strong need for rationalizing the complex phenomenology observed in polyelectrolyte-based water treatment process in terms of a comprehensive model of the interactions between all the players, we have started to transfer this advanced knowledge to the process of polyelectrolyte-induced coagulation of suspended impurities in water purification to the company ACEA Ato2 [4].

On the basis of the encouraging results already obtained, we consider that a deep understanding of the interaction between colloidal NOM and polyelectrolytes will be valuable in driving the optimization of the coagulation and flocculation processes. To this aim, we plan to study experimentally the phase diagram of different coagulant agents as multivalent ions and cationic polyelectrolytes among those that are currently more frequently used in these processes, i.e., PolyAluminium Chloride (PAC), Poly(diallyldimethyl ammonium chloride (PDADMAC), cationic polyacrylamides and natural biocompatible polymers as chitosan, using clay aqueous suspensions as model impurities, with variable amounts of high molecular weight humic acids and low MW fulvic acids, and at varying pH, ionic strength and temperature of the solution. Then, we will examine the effect of the polyelectrolyte topology, structural and electrical properties, by comparing polymer with different structures (linear, branched or star), charge density and hydrophilic/hydrophobic properties.

In a second phase, building up on the results of these systematic investigations, we plan to specify the details of optimal water treatments, particularly in terms of sludge volume, by designing practical protocols that will be tested with samples from natural sources in different conditions. This will be the key objective of the project to which we will devote the strongest effort of both academic and industrial partner. In fact, guided by the theoretical predictions and by the results of the experiments performed in controlled and known conditions, we will learn how to tune the treatment (mainly in terms of polyelectrolyte concentration and pH) to respond to the requirements of different conditions (composition and concentration of the impurity load, pH, ionic strength). It will be possible to design effective procedures, with the required degree of flexibility and scalability, to be optimized for the different practical conditions which will be a sound basis to guide the design of practical treatments for a more efficient removal of NOM. In this way, strong indications to help the decision making process, not at a generic level, but within an appropriate treatment, could be provided to the management of water treatment plan. Within the collaboration with the company, these new procedure could be tested preliminary on jar tests and then on the pilot plants in selected purifiers.

Our investigations will have a positive impact on the improvement on water purification processes by increasing their environmental sustainability. Understanding the interaction between these complex systems will allow to the rational control of the process by choose the best polyelectrolyte and operating conditions, thus allowing to decreasing its dose, which in turn, will result in decreased sludge volumes and production of harmful polymer disinfection by-products and decreased levels of complexed heavy metals and adsorbed organic pollutants. Considering the huge volumes of purified water in Lazio and the purification costs, a polyelectrolyte dose reduction will allow a consistent money saving, which can be re-invested to bring innovation in this ambit.

More, since cationic polyelectrolytes are considered to be toxic to aquatic organisms and a few countries have restricted their use in water purification, as an important part of this project, we will explore the use of negatively charged thermoresponsive PNIPam microgels to reduce the residual quantities of polyelectrolyte in the product water with the ambitious aim to further improve water treatment with novel protocols based on novel state-of art

nanomaterials. For this part we will capitalize on our experience with differently functionalized Poly(N-isopropylacrylamide) (PNiPam) microgels [5], in collaboration with Dr. D. Truzzolillo (France). Microgels will be used as eco-friendly adsorbent flocculants, using their capacity to physically absorb a broad range of suspended waste like polyelectrolytes, as well as nanoparticles and charged living microorganisms.

1. Matilainen, Anu, Mikko Vepsäläinen, and Mika Sillanpää. "Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review." *Advances in colloid and interface science* 159(2010): 189
2. Bolto, B et al. "Organic polyelectrolytes in water treatment." *Water research* 41 (2007): 2301
3. Bordi, F., Sennato, S., & Truzzolillo, D. (2009). Polyelectrolyte-induced aggregation of liposomes: a new cluster phase with interesting applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(20), 203102; Sennato, S., D. Truzzolillo, and F. Bordi. "Aggregation and stability of polyelectrolyte-decorated liposome complexes in water–salt media." *Soft Matter* 8.36 (2012): 9384-9395
4. F. Bordi, S. Sennato: Projects ACEA-CNR ISC. [POLYWATER (2018), POLYFLOC (2021)]
5. Truzzolillo, D., Sennato, S., .. Bordi, F. (2018). Overcharging and reentrant condensation of thermoresponsive ionic microgels. *Soft Matter*, 14(20), 4110-4125., Sennato, S., ...Bordi, F., & Truzzolillo, D. (2021). The double-faced electrostatic behavior of PNIPAm microgels. *Polymers*, 13(7), 1153.; Dal Monte, Truzzolillo, ..S. Sennato, E. Zaccarelli Two-step deswelling in the Volume Phase Transition of thermoresponsive microgels. *PNAS* (2021) 118 (37) e2109560118