



**UNIVERSITÀ  
DEL SALENTO**



DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE  
BIOLOGICHE ED AMBIENTALI

## Bando "Ricercatori 2015"

Finanziato da Fondazione Cassa di Risparmio di Puglia

### Relazione Scientifica

#### TITOLO DEL PROGETTO

**Materiali innovativi porosi nanocompositi per la rimozione ed il recupero di composti fenolici da acque di vegetazione olearie**

**RESPONSABILE SCIENTIFICO** Turco Antonio



## Introduzione

L'olio di oliva è ottenuto generalmente dalla pressione meccanica delle olive. I metodi tradizionali di pressa delle olive portano alla produzione di tre parti: l'olio di oliva, la sansa e le acque di vegetazione olearie (AVO), ognuna delle quali rappresenta rispettivamente il 20,30 e 50% del peso dei prodotti ottenuti a seguito della produzione di olio.<sup>1</sup>

Recenti stime hanno evidenziato come annualmente una quantità compresa tra i 10 e 30 milioni di m<sup>3</sup> di AVO viene prodotta nel mondo.<sup>2</sup>

Le AVO sono una sospensione scura composta essenzialmente da tre fasi: una acquosa, una oleosa ed una parte solida. Esse presentano un pH acido compreso tra 3 e 5.9. A causa della loro composizione esse hanno azione antimicrobica, eco e fitotossica e ciò è dovuto in particolare all'alta percentuale di composti fenolici in esse presenti.<sup>3,4</sup>

Di conseguenza il loro smaltimento rappresenta un serio problema ambientale in particolare per le regioni del mediterraneo nelle quali è concentrato il 95% dell'intera produzione mondiale di olio.<sup>1</sup>

In questi anni le AVO sono quindi state sempre considerate come uno scarto che necessita di trattamenti al fine di ridurre il loro impatto ambientale. Tuttavia, possono rappresentare una risorsa economica di componenti che possono essere recuperati e usati come additivi nell'industria alimentare.<sup>5</sup> In particolare, gli stessi fenoli responsabili della tossicità delle AVO, sono caratterizzati da proprietà antiossidanti e, ad opportune concentrazioni, possono fornire benefici potenziali per il sistema nervoso,<sup>6</sup> l'apparato cardiovascolare<sup>7,8</sup> e disturbi metabolici.<sup>9</sup>

In passato, numerose tecniche sono state messe a punto per il trattamento di questi reflui come ad esempio trattamenti elettrochimici<sup>10-15</sup> dei composti fenolici in essi contenuti, estrazione con solventi<sup>16,17</sup> e azioni di biorimediazione.<sup>18-20</sup> Tuttavia, questi metodi non hanno ottenuto successo per applicazioni su larga scala in quanto spesso richiedono grosse quantità di energia, l'utilizzo di reagenti chimici e, in alcuni casi, portano addirittura alla



produzione di inquinanti secondari. Inoltre, spesso i composti fenolici trattati con questi metodi possono andare incontro a degradazione rendendone di fatto impossibile il loro utilizzo come additivi nei cibi.

Al fine di evitare questi problemi sono state sviluppate tecniche di adsorbimento dei composti fenolici sulla superficie di diversi materiali.<sup>1,21,22</sup>

Il più grande limite di tali tecniche è che la fase adsorbente è nella forma di polvere, di conseguenza il recupero delle particelle dopo il processo di adsorbimento richiede ulteriori step come centrifugazioni e/o filtrazioni che rendono il sistema costoso e di scarsa applicabilità. Per ovviare a questo problema è stato proposto di impaccare la fase adsorbente in colonne attraverso cui le AVO vengono fatte scorrere.<sup>22</sup> Tale approccio presenta però indubbi limiti. Infatti, in questo caso, sarebbe richiesta la costruzione di un impianto che dovrebbe lavorare in maniera discontinua, essendo la produzione dell'olio di oliva stagionale, aumentando i costi di manutenzione dell'impianto.<sup>23</sup> Inoltre, un altro limite di tale approccio è rappresentato dal fatto che nell'area del Mediterraneo sono presenti numerosi piccoli frantoi in cui avviene la produzione dell'olio di oliva, complicando di conseguenza la raccolta delle AVO da tutti questi siti per essere trasportate all'impianto di smaltimento.

Tra i materiali utilizzati per l'adsorbimento di composti fenolici da soluzioni acquose, i nanotubi di carbonio hanno dimostrato un ottimo potenziale.<sup>24-26</sup> Questi nanomateriali sono caratterizzati da un'elevata area superficiale e porosità, inoltre possono essere funzionalizzati al fine di migliorare la loro capacità di adsorbimento.<sup>27</sup> Tuttavia anche tali materiali hanno trovato scarsa applicazione per applicazioni su larga scala in quanto anch'essi sono in forma di polvere. In particolare, la loro dimensione dell'ordine dei nanometri rende ancora più difficile il processo di recupero del materiale dopo il processo di adsorbimento.

L'obiettivo della ricerca è stato quindi lo sviluppo di un materiale microporoso adsorbente, economico e riutilizzabile, a base di polidimetilsilossano (PDMS) in cui nanotubi di carbonio funzionalizzati con gruppi ossidrilici, carbonilici e carbossilici sono intrappolati almeno in parte sulla superficie dei pori in modo



da permettere il rapido adsorbimento di composti fenolici da soluzioni acquose e AVO. Il materiale ottenuto può essere prodotto in qualsiasi dimensione rendendone facile la manipolazione ed il recupero, anche da parte di personale non esperto, durante e a seguito del processo di adsorbimento. Il materiale ha evidenziato diverse affinità per diversi fenoli a seconda del tipo e del numero di gruppi funzionali presenti sui composti fenolici e del pH della soluzione in cui avviene il processo di adsorbimento. Al fine di ottimizzare l'intero processo di adsorbimento, sono stati effettuati studi dettagliati sulle cinetiche e sulle interazioni tra fenoli e nanotubi di carbonio ossidati e *pristine* sia in soluzioni acquose che in matrici complesse come le AVO.

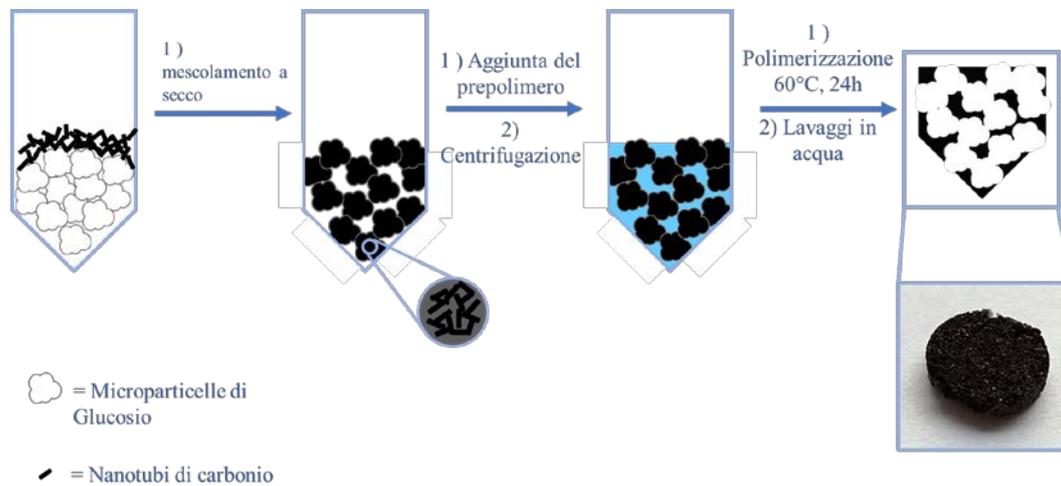
È stato osservato come il PDMS serva solo da supporto senza interferire con il processo di adsorbimento. Inoltre, la superficie del materiale può essere facilmente rigenerata permettendo sia il riutilizzo della spugna che il recupero dei composti fenolici precedentemente adsorbiti. Infine, il materiale può essere utilizzato direttamente nelle vasche in cui le AVO vengono solitamente conservate permettendo la purificazione delle AVO direttamente *in situ* ed evitando il trasporto del refluo e di conseguenza l'aumento dei costi di smaltimento.

## Descrizione delle attività svolte

### *Attività WP1 "funzionalizzazione di nanotubi di carbonio"*

Nella prima parte del progetto è stata prevista la funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio. In corso di progetto è stato deciso di effettuare tale step direttamente sulla spugna in cui i nanotubi di carbonio sono stati intrappolati. Più in dettaglio è stata sintetizzata una spugna nanocomposita di PDMS e nanotubi di carbonio (NTC) secondo la procedura precedentemente sviluppata dal responsabile del progetto e riassunto nello schema 1.<sup>28,29</sup> Dopodiché i nanotubi di carbonio sono stati ossidati chimicamente immergendo dapprima il

materiale in una soluzione contenente  $\text{HNO}_3$  3M per 2 ore e dopo in una soluzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% w/w per altre due ore.



Schema 1 Rappresentazione schematica della preparazione della spugna PDMS/NTC e fotografia (in basso) del materiale così ottenuto

Il fatto di avere il nanomateriale intrappolato nella matrice polimerica porta indubbi vantaggi nella produzione, infatti il processo di purificazione del campione è stato reso estremamente più veloce ed economico in quanto permette di evitare passaggi di purificazione in cui si rende necessario l'utilizzo di centrifughe e/o apparati di filtrazione. Inoltre, il trattamento di ossidazione utilizzato permette da un lato di inserire gruppi funzionali atti ad aumentare l'affinità dei nanotubi di carbonio con i composti fenolici e dall'altro di preservare la struttura del nanomateriale. Il trattamento è stato effettuato per diversi tempi al fine di variare il numero di gruppi funzionali presenti sulla superficie dei nanotubi. L'effettiva funzionalizzazione e il mantenimento della nanostruttura dei nanotubi di carbonio è stato verificato mediante tecniche di analisi di spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS) e di microscopia a scansione elettronica (SEM). Nella figura 1 è possibile osservare il materiale finale in una immagine ottenuta al microscopio a scansione elettronica in cui è chiaramente evidente la struttura porosa con la relativa dimensione dei pori. È inoltre osservabile il mantenimento della struttura nanotubulare dei NTC a seguito del processo di ossidazione.

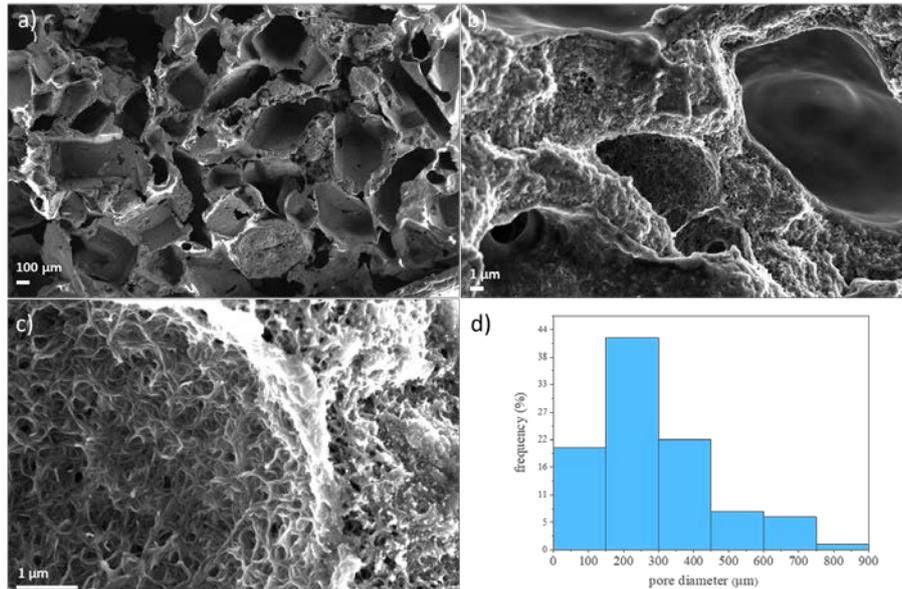


Figure 1 immagini SEM del materiale nanocomposito PDMS/NTC ossidati a differenti ingrandimenti (a-c). in (d) è riportata la distribuzione delle dimensioni dei pori.

### *Attività WP2 Studio di adsorbimento/desorbimento di diversi composti fenolici in soluzione*

È stata valutata la capacità di adsorbimento di composti fenolici da parte dei materiali nanocompositi preparati in soluzioni acquose. È stato osservato come l'ossidazione dei nanotubi di carbonio sulla superficie del materiale poroso sia necessaria al fine di aumentare l'affinità per i composti fenolici. In particolare, utilizzando una spugna di solo PDMS o una spugna di PDMS sulla cui superficie erano presenti nanotubi di carbonio non ossidati (*pristine*) non era possibile ottenere alcun adsorbimento di composti fenolici da soluzioni acquose. Ciò è probabilmente dovuto alla scarsa affinità del PDMS tal quale per i composti fenolici e all'elevata idrofobicità del materiale nanocomposito PDMS nanotubi di carbonio che impedisce di fatto la diffusione della soluzione acquosa all'interno del materiale poroso. L'utilizzo di una spugna di PDMS sulla cui superficie erano presenti nanotubi di carbonio ossidati ha permesso di risolvere tali problemi (figura 2).

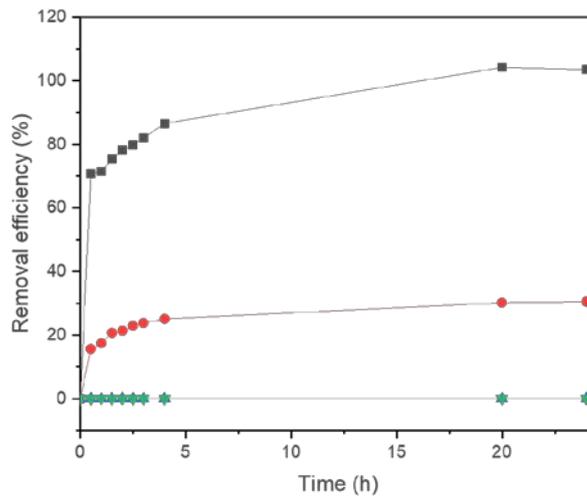


Figura 2 Capacità di assorbimento % in funzione del tempo del-4 nitrofenolo da parte della spugna composta da PDMS e NTC ossidati (curva grigia), da solo PDMS (curva verde) e da una spugna di PDMS e NTC (curva blu). La curva rossa rappresenta la capacità di assorbimento % in funzione del tempo della spugna PDMS NTC ossidati ottenuta per l'adsorbimento di fenolo alla stessa concentrazione utilizzata per il 4-nitrofenolo (0.18 mM)

È stato inoltre osservato come l'utilizzo di nanotubi di carbonio con un diverso grado di funzionalizzazione, ottenuti aumentando i tempi di ossidazione chimica (2, 4 e 6 ore di immersione del materiale in ciascuna soluzione), non porti a modifiche evidenti nel processo di adsorbimento almeno per i diversi gradi di ossidazione testati. Tuttavia, il materiale ha evidenziato differenti capacità di adsorbimento (Q%) nei confronti di diversi composti fenolici (figura 3).

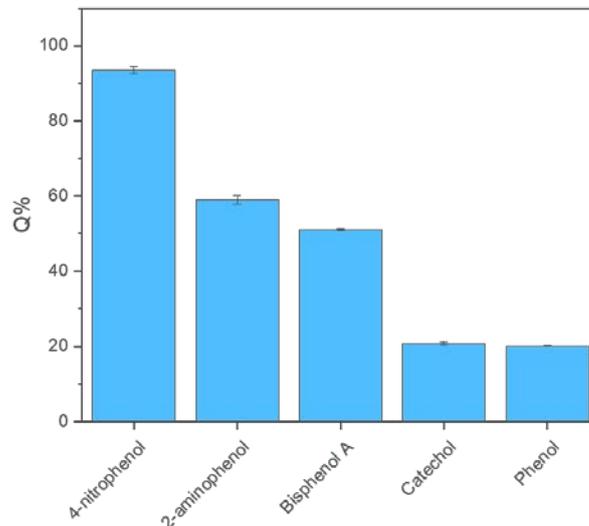


Figura 3 Capacità di assorbimento % di diversi fenoli da parte del materiale nancomposito PDMS/NTC ossidati.

Ciò è dovuto alle interazioni  $\pi$ - $\pi$  elettrone donatore-accettore che si instaurano tra i nanotubi di carbonio e i composti fenolici a seconda del tipo e del numero di sostituenti presenti sull'anello aromatico dei fenoli.

Lo studio delle isoterme di adsorbimento di Langmuir e Freundlich ha evidenziato come durante il processo di adsorbimento si formi un monostato eterogeneo sulla superficie dei NTC ossidati. Dallo studio delle cinetiche di pseudo-secondo e primo ordine è stato invece osservato come l'interazione tra fenoli e nanotubi di carbonio sia di tipo chimico confermando quindi l'elevata affinità del nanomateriale per i fenoli. L'applicazione del modello di diffusione intraparticellare al processo di adsorbimento ha evidenziato come tale processo avvenga in due step: il primo più veloce ed un secondo più lento, quest'ultimo è probabilmente legato alla presenza di pori più piccoli e di siti di legame tra nanotubi di carbonio più difficilmente raggiungibili.



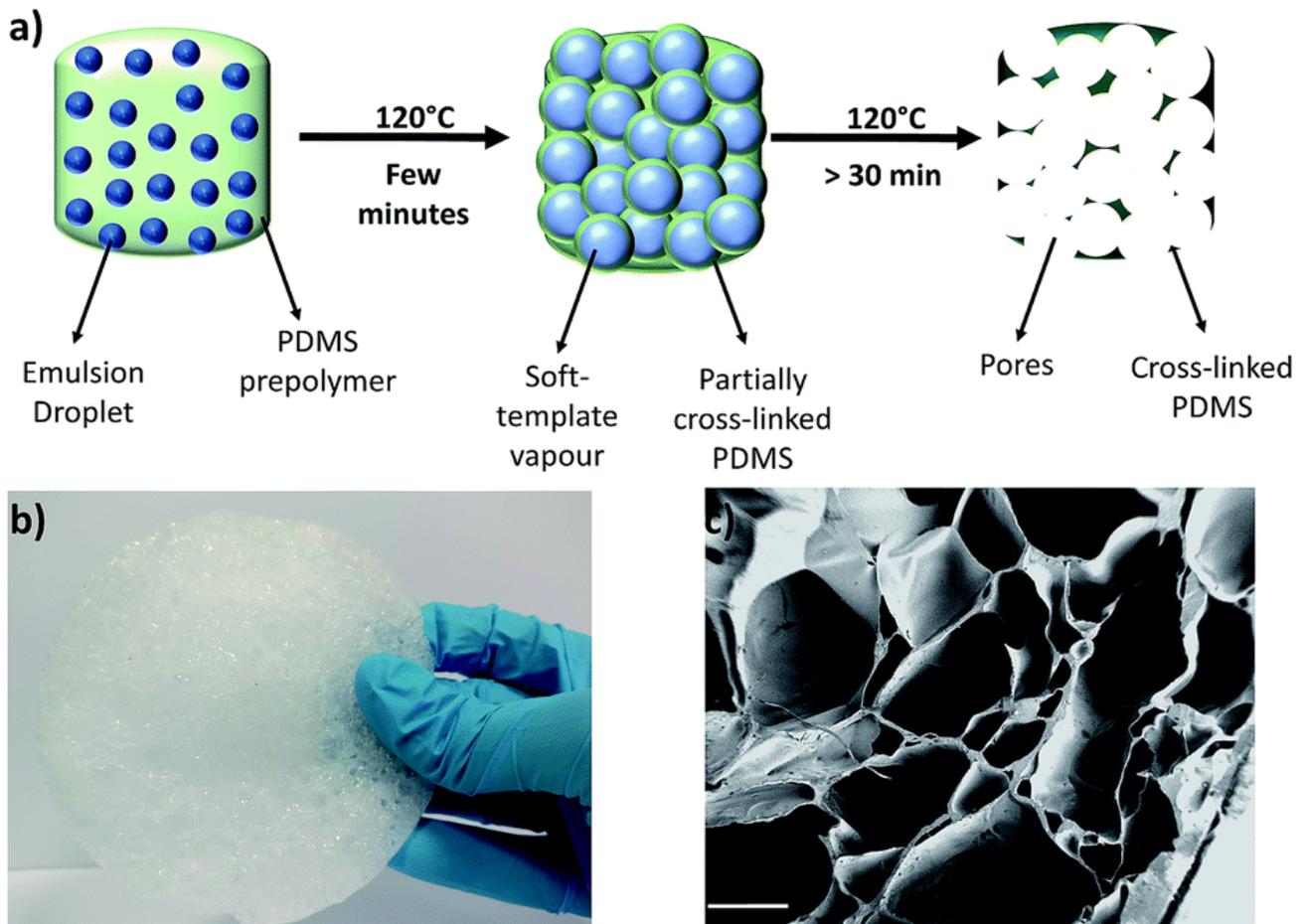
I composti fenolici, inoltre, possono essere facilmente desorbiti dalla superficie del nanomateriale con un semplice lavaggio in una soluzione contenente acido acetico diluito.

(per maggiori dettagli vedi pubblicazione allegata: Turco et al, *Nanomaterials*, 2018)

### *Attività WP3 Sintesi di spugne idrofiliche a base di nanotubi di carbonio e PDMS*

Al fine di aumentare l'idrofilicità del PDMS sono state aggiunte piccole quantità di PDMS-b-ossido di etilene (PEO-PDMS) alla miscela di pre-polimerizzazione. In particolare, è stato aggiunto lo 0.1; 0.5; 1 e 2% in peso di PEO-PDMS rispetto al pre-polimero. Sono state quindi prodotte delle spugne nanocomposite in cui erano presenti i nanotubi di carbonio secondo la procedura riassunta nello schema 1 con l'eccezione dell'aggiunta di PEO-PDMS nella miscela di pre-polimerizzazione. La presenza del PEO-PDMS non ha portato però dei reali vantaggi. Per quantità di PEO-PDMS inferiori all'1% la spugna non ha evidenziato un'aumentata idrofilicità rispetto ad una spugna prodotta senza PEO-PDMS; ciò è probabilmente dovuto al fatto che i nanotubi di carbonio sulla superficie del nanomateriale sono i principali responsabili delle proprietà idrofobiche/idrofiliche del materiale in quanto coprono la superficie del PDMS (figura 1). Per quantità di PEO-PDMS maggiori dell'1% il materiale invece risultava estremamente appiccicoso rendendone di fatto impossibile l'utilizzo per gli scopi del progetto. Tuttavia, nonostante non siano stati ottenuti i risultati sperati questo non è stato un problema per il proseguo del progetto in quanto si è in grado di ottenere l'*uptake* dei composti fenolici in tempi relativamente brevi anche utilizzando una spugna di PDMS e NTC ossidati senza l'aggiunta di ulteriori reagenti.

Nello stesso tempo, al fine di velocizzare il processo di sintesi del materiale è stata iniziata la messa a punto di un nuovo sistema di produzione di spugne a base di PDMS con una tecnica innovativa basata su un template *soft* (schema 2).



Schema 2 Rappresentazione schematica di preparazione della spugna di PDMS (a). in (b) è riportata una fotografia del materiale ottenuto. In (c) immagine SEM di una porzione della spugna di PDMS (scale bar= 500µm)

In particolare, è stata ottenuta un'emulsione stabile di PDMS ed acqua e il tutto è stato messo a polimerizzare a 120°C. A questa temperatura il prepolimero inizia a gelificare intorno all'emulsione di acqua (templante *soft*). Come conseguenza il gel intrappola il templante. Allo stesso tempo l'acqua inizia ad evaporare ed allarga i pori del gel in formazione sino a quando la pressione all'interno dei pori sarà sufficientemente alta da causarne l'esplosione, permettendo da un lato all'acqua di evaporare e dall'altro di lasciare delle larghe cavità interconnesse all'interno del polimero. Sono stati ottimizzati diversi parametri per la sintesi del materiale (quantità di reagenti, solventi utilizzati per la diluizione dell'emulsione, temperatura di polimerizzazione...) ottenendo materiali con porosità diverse. Il sistema si è



rivelato molto promettente per la sintesi di spugne di PDMS macroporose permettendo di velocizzare per più di 12 volte la produzione di materiali porosi a base di PDMS abbattendone anche i costi di produzione. Inoltre, il materiale può essere utilizzato anche per la cattura di oli da soluzioni acquose con risultati promettenti. Attualmente sono in corso ulteriori studi per l'integrazione dei nanotubi di carbonio in questo nuovo schema di sintesi. (per maggiori dettagli vedi pubblicazione allegata: Turco et al, *Journal of Material Chemistry A*, 2017)

*Attività WP4 Studio delle Cinetiche di adsorbimento/desorbimento delle spugne nanocomposite in Acque di vegetazione olearie*

I materiali nanocompositi preparati nel progetto sono stati utilizzati per studiare le cinetiche di adsorbimento e desorbimento dei composti fenolici nelle AVO. Il sistema si è dimostrato efficace e veloce nell'adsorbimento di fenoli anche in queste matrici complesse suggerendone la possibilità di utilizzo in campioni reali. Dalla figura 4 è evidente inoltre come sia possibile ridurre e/o eliminare il carico totale di fenoli nelle AVO semplicemente aumentando la quantità di matrice adsorbente o effettuando ripetuti cicli di adsorbimento (figura 4).

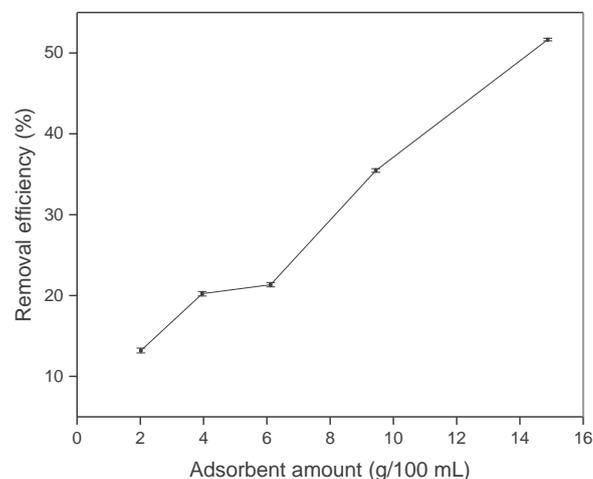




Figura 4 Effetto della concentrazione della spugna PDMS/NTC ossidati sulla rimozione di composti fenolici da AVO

Diversamente da quanto osservato in soluzioni acquose lo studio delle isoterme di adsorbimento in matrici complesse ha evidenziato come si abbia la formazione di un monostrato omogeneo di composti fenolici sulla superficie dei nanotubi di carbonio a seguito del processo di adsorbimento, questo è probabilmente dovuto alla presenza di altre sostanze all'interno delle AVO che possono partecipare al processo di adsorbimento modificandone il tipo di interazione. Dai parametri termodinamici ottenuto dal processo di adsorbimento si è evidenziata l'ottima affinità dei fenoli contenuti nelle AVO per i NTC ossidati (entropia  $\Delta S^\circ = 63.25$ ). Inoltre, il processo di adsorbimento avviene in modo spontaneo (energia libera di Gibbs a 25°C  $\Delta G^\circ = -65.44$ ). Lo studio delle cinetiche di pseudo-primo e secondo ordine hanno confermato l'interazione di tipo chimico tra i fenoli contenuti nelle AVO e la matrice adsorbente. Dallo studio del modello di diffusione intraparticellare si è visto come la presenza di una matrice complessa come le AVO causi un incremento della velocità di adsorbimento dei composti fenolici da parte del materiale adsorbente rispetto a quanto osservato in soluzioni acquose. In particolare, più del 95% del processo di adsorbimento avviene in meno di 4 ore rendendo il sistema particolarmente performante nel trattamento delle AVO (figura 5).

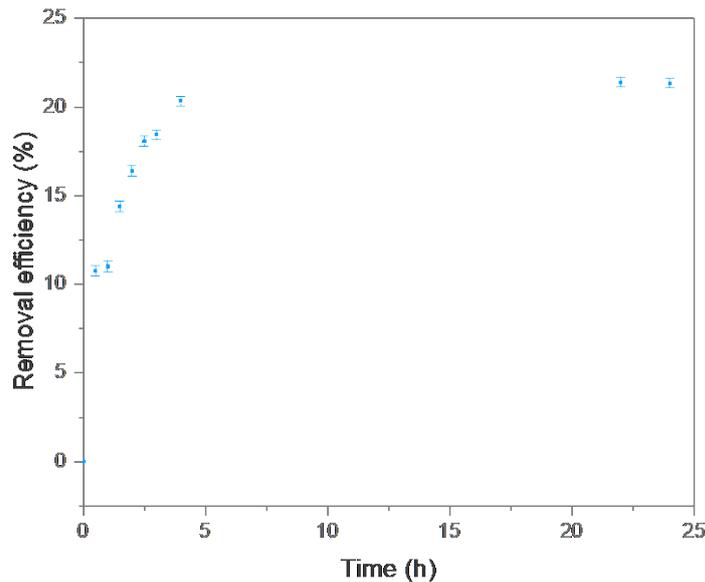


Figura 5 Capacità di rimozione % in funzione del tempo dei fenoli contenuti in AVO da parte del materiale PDMS/NTC ossidati. La determinazione dei fenoli in soluzione è stata effettuata mediante il saggio colorimetrico di Folin-Ciocalteu

Questo è stato dimostrato essere dovuto alla presenza di oli nelle AVO che possono portare ad un piccolo rigonfiamento del materiale rendendo più facilmente accessibili i pori più piccoli e le porzioni tra nanotubi adiacenti. È stato osservato inoltre come l'adsorbimento sia fortemente influenzato dal pH delle AVO (figura 6). In particolare, ciò è dovuto alle diverse pKa dei composti fenolici contenuti nelle AVO la cui affinità può aumentare o diminuire a seconda del pH della soluzione a causa di forze repulsive che si possono venire a formare tra una specie fenolica e la matrice adsorbente. Questo potrebbe permettere in futuro un adsorbimento selettivo di alcune specie fenoliche in soluzione piuttosto che altre.

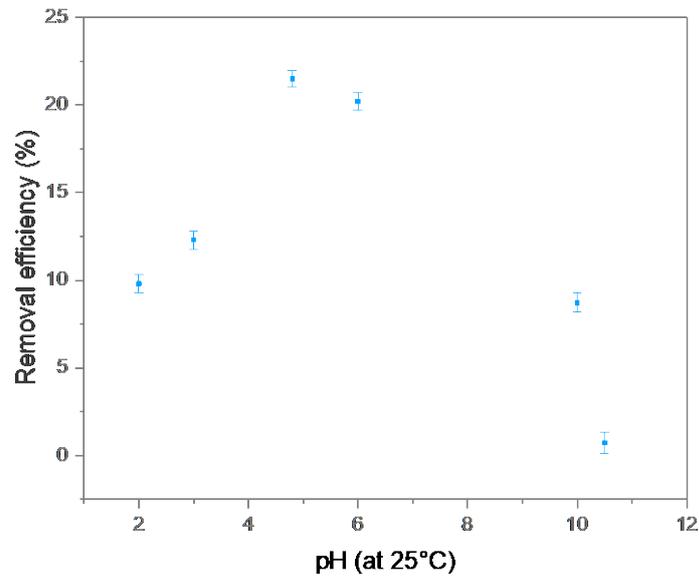


Figura 6 Capacità di rimozione % all'equilibrio dei fenoli in funzione del pH delle AVO da parte del materiale PDMS/NTC ossidati. La determinazione dei fenoli in soluzione è stata effettuata mediante il saggio colorimetrico di Folin-Ciocalteu

Il materiale prodotto può essere utilizzato per l'adsorbimento di composti fenolici direttamente nelle vasche di stoccaggio delle AVO senza richiedere trattamenti complessi e/o costosi e quindi senza la necessità di avere manodopera specializzata. In questo modo non è neanche necessaria la creazione di un impianto di smaltimento per un'applicazione reale. Inoltre, il materiale può facilmente essere rigenerato con un trattamento in acido acetico diluito (10% wt) ed i fenoli precedentemente adsorbiti recuperati in piccole soluzioni (figura 7).

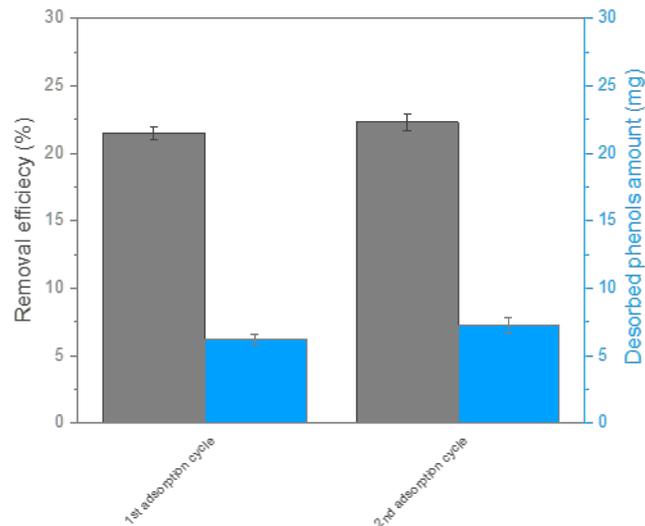


Figura 7 Test di riutilizzo della spugna PDMS/NTC ossidati in cui son riportati I valori di efficienza di rimozione % (colonne grigie) e la quantità di fenoli desorbiti dalla spugna (colonne blu) per due cicli di adsorbimento

Di conseguenza, se da un lato il nanocomposito può essere utilizzato per un nuovo ciclo di adsorbimento, dall'altro i fenoli precedentemente adsorbiti possono essere più facilmente purificati per poi essere utilizzati nell'industria nutraceutica e/o alimentare trasformando di fatto quello che era un rifiuto in una risorsa economica, ciò è particolarmente interessante per l'economia delle regioni del Mediterraneo dove la produzione di olio è maggiormente concentrata. (per maggiori dettagli vedi pubblicazione allegata: Turco, Malitesta, *in sottomissione*, 2018)

## Disseminazione dei risultati

La disseminazione dei risultati è avvenuta tramite la pubblicazione di 2 lavori su riviste scientifiche internazionali di buona/eccellente collocazione editoriale con revisori in modalità green e gold open access ed un lavoro attualmente in fase di sottomissione presso una rivista scientifica internazionale. I lavori sono stati sottomessi anche su archivi non commerciali (ArXiv) al fine di garantirne



la massima diffusione e visibilità: (i lavori sono allegati in calce alla relazione e di seguito elencati):

1- A Turco, AG Monteduro, E Mazzotta, G Maruccio, C Malitesta An Innovative Porous Nanocomposite Material for the Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions *Nanomaterials*, 8, 5, 2018

2- A Turco, E Primiceri, M Frigione, G Maruccio, C Malitesta An innovative, fast and facile soft-template approach for the fabrication of porous PDMS for oil–water separation *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 45, 2017

3- A Turco, C Malitesta Innovative porous nanocomposite for the removal and recovery of phenolic compounds from olive mill wastewater, *in sottomissione*

Inoltre i contenuti del progetto di ricerca svolto sono stati divulgati tramite una presentazione ad un seminario al quale il responsabile del progetto è stato invitato presso il CNR-NANOTEC di Lecce in data 19/07/2018 ed attraverso la pubblicazione e la discussione in seduta pubblica di una tesi di laurea magistrale dal titolo “Sintesi e caratterizzazione di un materiale nanocomposito per la rimozione di composti fenolici da acque di vegetazione olearie” per il corso di laurea in Scienze ambientali discussa in data 22/03/2018 del quale il responsabile scientifico è relatore.

Al fine di dare giusta visibilità all’ente finanziatore ed al progetto, in tutte le pubblicazioni scientifiche e le azioni di disseminazione dei risultati nella sezione relativa ad *acknowledgements* è stato indicato che la ricerca è stata finanziata dalla fondazione CARIPUGLIA ed è stato indicato il titolo del progetto originale: “Materiali innovativi porosi nanocompositi per la rimozione e il recupero di composti fenolici da acque di vegetazione olearie”.

## Obbiettivi futuri

Nei prossimi mesi si valuteranno le potenzialità dei materiali sviluppati in termini di trasferimento tecnologico. Infatti, si pensa che l’importanza dei risultati raggiunti, soprattutto in relazione alle esigenze economiche della regione Puglia e, più in generale, dell’area del bacino del mediterraneo, possa



attrarre ulteriori investimenti privati e/o pubblici necessari per lo *scale-up* della tecnologia sviluppata in questi anni ed il sostentamento di spin-off, favorendo di conseguenza la crescita del territorio.

## Bibliografia

- (1) Achak, M.; Hafidi, A.; Ouazzani, N.; Sayadi, S.; Mandi, L. Low Cost Biosorbent "Banana Peel" for the Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater: Kinetic and Equilibrium Studies. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 117–125.
- (2) El-Abbassi, A.; Hafidi, A.; García-Payo, M. C.; Khayet, M. Concentration of Olive Mill Wastewater by Membrane Distillation for Polyphenols Recovery. *Desalination* **2009**, *245*, 670–674.
- (3) DellaGreca, M.; Monaco, P.; Pinto, G.; Pollio, A.; Previtiera, L.; Temussi, F. Phytotoxicity of Low-Molecular-Weight Phenols from Olive Mill Waste Waters. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2001**, *67*, 352–359.
- (4) Greco, G.; Colarieti, M. L.; Toscano, G.; Iamarino, G.; Rao, M. A.; Gianfreda, L. Mitigation of Olive Mill Wastewater Toxicity. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 6776–6782.
- (5) Galanakis, C. M.; Kotsiou, K. *Recovery of Bioactive Compounds from Olive Mill Waste*; Elsevier Inc., 2017.
- (6) Sultana, R.; Ravagna, A.; Mohmmad-Abdul, H.; Calabrese, V.; Butterfield, D. A. Ferulic Acid Ethyl Ester Protects Neurons against Amyloid Beta- Peptide(1-42)-Induced Oxidative Stress and Neurotoxicity: Relationship to Antioxidant Activity. *J. Neurochem.* **2005**, *92*, 749–758.
- (7) Visioli, F.; Galli, C. The Effect of Minor Constituents of Olive Oil on Cardiovascular Disease: New Findings. *Nutr. Rev.* **2009**, *56*, 142–147.
- (8) Morton, L. W.; Caccetta, R. A.-A.; Puddey, I. B.; Croft, K. D. Chemistry And Biological Effects Of Dietary Phenolic Compounds: Relevance To Cardiovascular Disease. *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.* **2000**, *27*, 152–159.
- (9) Bulotta, S.; Celano, M.; Lepore, S. M.; Montalcini, T.; Pujia, A.; Russo, D. Beneficial Effects of the Olive Oil Phenolic Components Oleuropein and Hydroxytyrosol: Focus on Protection against Cardiovascular and Metabolic Diseases. *J. Transl. Med.* **2014**, *12*, 219.
- (10) Pimentel, M.; Oturan, N.; Dezotti, M.; Oturan, M. A. Phenol Degradation by Advanced Electrochemical Oxidation Process Electro-Fenton Using a Carbon Felt Cathode. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *83*, 140–149.
- (11) Polcaro, A. M.; Vacca, A.; Palmas, S.; Mascia, M. Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Phenolic Compounds: Oxidation at Boron-Doped Diamond Electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 885–892.
- (12) Comninellis, C.; Pulgarin, C. Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using SnO<sub>2</sub>, Anodes. *J. Appl. Electrochem.* **1993**,



23, 108–112.

- (13) El-Ashtouky, E.-S. Z.; El-Taweel, Y. A.; Abdelwahab, O.; Nassef, E. M. Treatment of Petrochemical Wastewater Containing Phenolic Compounds by Electrocoagulation Using a Fixed Bed Electrochemical Reactor. *Int. J. Electrochem. Sci* **2013**, *8*, 1534–1550.
- (14) Adhoum, N.; Monser, L. Decolourization and Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2004**, *43*, 1281–1287.
- (15) Golbaz, S.; Jafari, A. J.; Rafiee, M.; Kalantary, R. R. Separate and Simultaneous Removal of Phenol, Chromium, and Cyanide from Aqueous Solution by Coagulation/Precipitation: Mechanisms and Theory. *Chem. Eng. J.* **2014**, *253*, 251–257.
- (16) Vatai, T.; Škerget, M.; Knez, Ž. Extraction of Phenolic Compounds from Elder Berry and Different Grape Marc Varieties Using Organic Solvents and/or Supercritical Carbon Dioxide. *J. Food Eng.* **2009**, *90*, 246–254.
- (17) Lafka, T.-I.; Sinanoglou, V.; Lazos, E. S. On the Extraction and Antioxidant Activity of Phenolic Compounds from Winery Wastes. *Food Chem.* **2007**, *104*, 1206–1214.
- (18) Adler, P. R.; Arora, R.; El Ghaouth, A.; Glenn, D. M.; Solar, J. M. Bioremediation of Phenolic Compounds from Water with Plant Root Surface Peroxidases. *J. Environ. Qual.* **1994**, *23*, 1113.
- (19) Liu, Y.; Zeng, Z.; Zeng, G.; Tang, L.; Pang, Y.; Li, Z.; Liu, C.; Lei, X.; Wu, M.; Ren, P.; Liu, Z.; Chen, M.; Xie, G. Immobilization of Laccase on Magnetic Bimodal Mesoporous Carbon and the Application in the Removal of Phenolic Compounds. *Bioresour. Technol.* **2012**, *115*, 21–26.
- (20) Luke, A. K.; Burton, S. G. A Novel Application for *Neurospora Crassa*: Progress from Batch Culture to a Membrane Bioreactor for the Bioremediation of Phenols. *Enzyme Microb. Technol.* **2001**, *29*, 348–356.
- (21) Ena, A.; Pintucci, C.; Carlozzi, P. The Recovery of Polyphenols from Olive Mill Waste Using Two Adsorbing Vegetable Matrices. *J. Biotechnol.* **2012**, *157*, 573–577.
- (22) Frascari, D.; Bacca, A. E. M.; Zama, F.; Bertin, L.; Fava, F.; Pinelli, D. Olive Mill Wastewater Valorisation through Phenolic Compounds Adsorption in a Continuous Flow Column. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 293–303.
- (23) Paraskeva, P.; Diamadopoulos, E. Technologies for Olive Mill Wastewater (OMW) Treatment: A Review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 1475–1485.
- (24) Yang, K.; Wu, W.; Jing, Q.; Zhu, L. Aqueous Adsorption of Aniline, Phenol, and Their Substitutes by Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7931–7936.
- (25) Daohui Lin, B. X. Adsorption of Phenolic Compounds by Carbon Nanotubes: Role of Aromaticity and Substitution of Hydroxyl Groups. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7254–7259.
- (26) Chen, W.; Duan, L.; Zhu, D. Adsorption of Polar and Nonpolar Organic Chemicals to Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 8295–



8300.

- (27) Pan, B.; Xing, B. Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 9005–9013.
- (28) Bosi, S.; Rauti, R.; Laishram, J.; Turco, A.; Lonardoni, D.; Nieuw, T.; Prato, M.; Scaini, D.; Ballerini, L. From 2D to 3D: Novel Nanostructured Scaffolds to Investigate Signalling in Reconstructed Neuronal Networks. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9562.
- (29) Turco, A.; Malitesta, C.; Barillaro, G.; Greco, A.; Maffezzoli, A.; Mazzotta, E. A Magnetic and Highly Reusable Macroporous Superhydrophobic/Superoleophilic PDMS/MWNT Nanocomposite for Oil Sorption from Water. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17685–17696.