



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
**FEDERICO II**



**Scuola Politecnica e delle Scienze di Base**  
**Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale**  
**Corso di Laurea in**  
**INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**

TECNICHE DI TRATTAMENTO PER LA  
RIMOZIONE DALLE ACQUE SUPERFICIALI  
DESTINATE AD USO POTABILE DEI  
CONTAMINANTI EMERGENTI FARMACEUTICI

**Relatore :**  
**Prof. Ing. Bruno De Gennaro**

**Candidato :**  
**Agostino Drazzo**  
**N49/484**

# INQUINANTI EMERGENTI

## CHE COSA SONO ?

Col termine **INQUINANTI EMERGENTI** si indicano diverse SOSTANZE BIOLOGICAMENTE ATTIVE DI ORIGINE ANTROPICA quali :

- PRODOTTI PER LA CURA DELLA PERSONA,
- FARMACI,
- PRODOTTI CHIMICI PER L'AGRICOLTURA E L'INDUSTRIA ,
- SOSTANZE PSICOATTIVE E I RELATIVI METABOLITI,
- INTERFENTI ENDOCRINI.



# PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE E BIOLOGICHE

## CHIMICO-FISICHE

- **DIMENSIONI NOTEVOLMENTE PICCOLE** [ $1\text{\AA}$ ] = [ $10^{-10} m$ ]
- **BASSA VOLATILITÀ**
- **CONCENTRAZIONI BASSISSIME NELLE ACQUE** [ng/l] o [ppm] o [ppb].
- **BASSA POLARITÀ**

## BIOLOGICHE

- **MODESTO BIOACCUMULO**
- **ALTA RESISTENZA ALLA BIO-DEGRADAZIONE**
- **PROVOCANO DISFUNZIONI ALL'APPARATO ENDOCRINO.**

# PERCHÉ CI INTERESSANO?

MINACCIA  
AMBIENTALE

- RAPPRESENTANO UN RISCHIO PER LA SALUTE DELL'UOMO E PER GLI ECOSISTEMI DATA LA LORO ELEVATA PERSISTENZA E CONTINUA IMMISSIONE NEI COMPARTI AMBIENTALI (IDROSFERA, ATMOSFERA,..)

INTERESSE  
SCIENTIFICO

- E' VOLTO A CONOSCERE QUALI SONO LE CAUSE E L'ORIGINE DI QUESTO INQUINAMENTO NONCHE' DETERMINARE QUALI SONO LE SOSTANZE PIU' PERICOLOSE DA TENERE SOTTO CONTROLLO.

LEGISLAZIONE

- LA LEGISLAZIONE DEVE STABILIRE QUALI SONO LE SOSTANZE DA TENERE SOTTO CONTROLLO E QUALI SONO I VALORI DI CONCENTRAZIONE DA RISPETTARE AL FINE DI RIDURRE LA MINACCIA AMBIENTALE.

# NORMATIVA UFFICIALE EUROPEA

## DECISIONE DI ESECUZIONE (UE) 840/2018 DELLA COMMISSIONE DEL 05/06/2018 :

Denominazione della sostanza o del gruppo di sostanze	Numero CAS <sup>(1)</sup>	Numero EU <sup>(2)</sup>	Metodi di analisi indicativi <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>	Limite massimo ammissibile di rilevazione del metodo (ng/l)
17-alfa-etinilestradiolo (EE2)	57-63-6	200-342-2	SPE — LC-MS-MS su grandi volumi	0,035
17-beta-estradiolo (E2), estrone (E1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE - LC-MS-MS	0,4
Antibiotici macrolidi <sup>(5)</sup>			SPE - LC-MS-MS	19
Metiocarb	2032-65-7	217-991-2	SPE - LC-MS-MS oppure GC-MS	2
Neonicotinoidi <sup>(6)</sup>			SPE - LC-MS-MS	8,3
Metaflumizone	139968-49-3	604-167-6	LLE - LC-MS-MS oppure SPE - LC-MS-MS	65
Amoxicillina	26787-78-0	248-003-8	SPE - LC-MS-MS	78
Ciprofloxacina	85721-33-1	617-751-0	SPE - LC-MS-MS	89

<sup>(1)</sup> Chemical Abstracts Services

<sup>(2)</sup> Numero Unione europea – non disponibile per tutte le sostanze

<sup>(3)</sup> Per garantire la comparabilità dei risultati provenienti da diversi Stati membri, tutte le sostanze sono monitorate in campioni integrali d'acqua.

<sup>(4)</sup> Metodi di estrazione:

LLE — estrazione liquido-liquido

SPE — estrazione in fase solida

Metodi di analisi:

GC-MS — Gascromatografia-spettrometria di massa

LC-MS-MS — Cromatografia liquida, spettrometria di massa (tandem) a triplo quadripolo

<sup>(5)</sup> Eritromicina (numero CAS 114-07-8; numero UE 204-040-1), claritromicina (numero CAS 81103-11-9), azitromicina (numero CAS 83905-01-5; numero UE 617-500-5)

<sup>(6)</sup> Imidacloprid (numero CAS 105827-78-9/138261-41-3, numero UE 428-040-8), tiacloprid (numero CAS 111988-49-9), tiametoxam (numero CAS 153719-23-4; numero UE 428-650-4), clotianidin (numero CAS 210880-92-5; numero UE 433-460-1), acetamiprid (numero CAS 135410-20-7/160430-64-8)

➤ La watch list stabilisce quali sono le sostanze prioritarie da tenere sotto controllo.

➤ contiene 8 gruppi di sostanze tra i quali **FARMACI, ORMONI, INSETTICIDI** ed **ERBICIDI** ai quali bisogna porre particolare attenzione.

➤ Alcuni di essi sono riconosciuti dalla comunità scientifica come **INQUINANTI EMERGENTI**

# PRINCIPALI FONTI DI INQUINAMENTI EMERGENTI

## DA DOVE PROVENGONO ?

Gli inquinanti emergenti possono arrivare nell'ambiente acquatico in svariati modi, se ne citano alcuni :

- ACQUE REFLUEE NON TRATTATE,
- ATTIVITÀ INDUSTRIALI,
- INQUINAMENTO DA PARTE DELLE NAVI,
- ESTRAZIONE DI PETROLIO IN MARE APERTO



# INQUINANTI EMERGENTI FARMACEUTICI

<i>Farmaci</i>	<i>Ton / anno</i>
<b>Carbamazepina</b>	<b>20</b>
<b>Diazepam</b>	<b>0.9</b>
<b>Fluoxetina</b>	<b>4.2</b>
<b>Ibuprofene</b>	<b>276.1</b>
<b>Naproxene</b>	<b>42.6</b>
<b>Diclofenac</b>	<b>32.3</b>
<b>Bezafibrato</b>	<b>4.0</b>
<b>Sulfmetossazolo</b>	<b>12.7</b>
<b>Eritromicina</b>	<b>8.1</b>
<b>Metoprololo</b>	<b>2.3</b>
<b>Etinilestradiolo</b>	<b>0.01</b>



**CARBAMAZEPINA**



**DICLOFENAC**

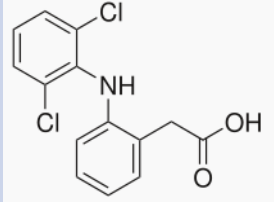
# DICLOFENAC



- è afferente alla categoria dei FANS (Farmaci Anti-Infiammatori non-Steroidici);
- è l'inquinante emergente farmaceutico più diffuso;
- la principale fonte di diffusione sono le acque reflue municipali (specialmente quelle non trattate);
- l'U.E. così come l'E.P.A. degli Stati Uniti hanno identificato il Diclofenac come una minaccia ambientale, confermando attraverso degli studi la potenziale tossicità nei confronti di pesci e i mitili.



# PRINCIPALI PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE DEL DICLOFENAC

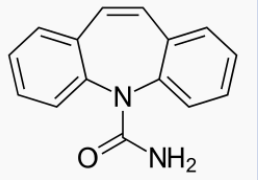
<u>Nome</u>	DICLOFENAC
<u>Struttura Molecolare</u>	 The image shows the chemical structure of Diclofenac. It consists of two benzene rings. The first benzene ring has two chlorine atoms (Cl) at the 2 and 6 positions. This ring is connected via an amide group (-NH-) to the second benzene ring. The second benzene ring has a propionic acid side chain (-CH2-CH2-COOH) at the 1 position.
<u>Formula Chimica</u>	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
<u>Massa molare</u> [g/mol]	296,15
<u>Solubilità in acqua</u> [mg/l]	23,73
<u>Concentrazione in acque superficiali</u> [ng/l]	100 ≤

# CARBAMAZEPINA



- **Si è iniziata a diffondere a partire dagli anni '60;**
- **è classificata come un analgesico ed un anticonvulsivo;**
- **il suo principio attivo riesce ad inibire le cellule del sistema nervoso rendendole meno eccitabili pertanto viene utilizzato nel trattamento delle nevralgie e di disturbi psichiatrici.**
- **Se presente in concentrazioni elevate è tossica per l'organismo umano infatti può causare :** (a) lesioni cutanee a pesci a crostacei, (b) diminuzione della fertilità maschile, (c) aumento del tumore al seno, (d) emorragia gastrointestinale, (e) ulcere peptidiche, (f) anomalie di tipo metabolico.

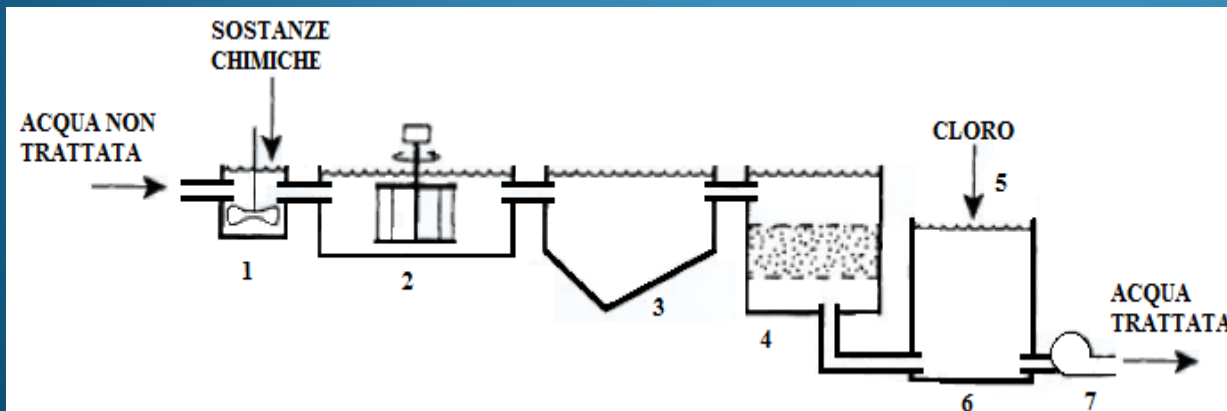
# PRINCIPALI PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE DELLA CARBAMAZEPINA

<u>Nome</u>	CARBAMAZEPINA
<u>Struttura</u>	
<u>Formula Chimica</u>	$C_{15}H_{12}N_2O$
<u>Massa molare</u> [g/mol]	236,27
<u>Solubilità in acqua</u> [mg/l]	18,00
<u>Concentrazione in acque superficiali</u> [ng/l]	0.6-1395

# TECNICHE DI TRATTAMENTO PER LE ACQUE DI CAPTAZIONE SUPERFICIALE

## COME POSSIAMO RIMUOVERLI?

- Gli impianti di depurazione sono progettati per rimuovere sostanze chimiche semplici e quindi non sono in grado di rimuovere efficacemente le molecole di questi farmaci.
- L'onere della rimozione spetta dunque agli impianti di potabilizzazione.
- Tuttavia anche le tecniche classiche di rimozione si rivelano fallimentari pertanto bisogna ricorrere a metodologie alternative.



## TECNICHE CLASSICHE :

- 1) Miscelazione rapida
- 2) Flocculazione
- 3) Decantazione
- 4) Filtrazione
- 5) Clorazione
- 6) Stoccaggio di acqua depurata
- 7) Pompe e sistemi di distribuzione

# **METODOLOGIE ALTERNATIVE**

**1) PROCESSI A MEMBRANA**

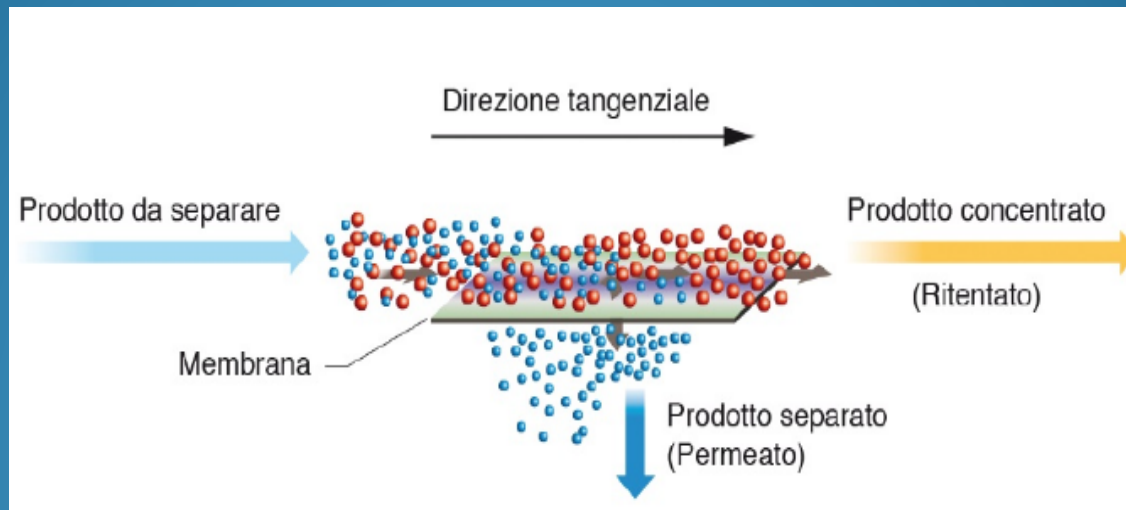
**2) PROCESSI OSSIDATIVI AVANZATI (AOPs)**

**3) PROCESSI DI ADSORBIMENTO**

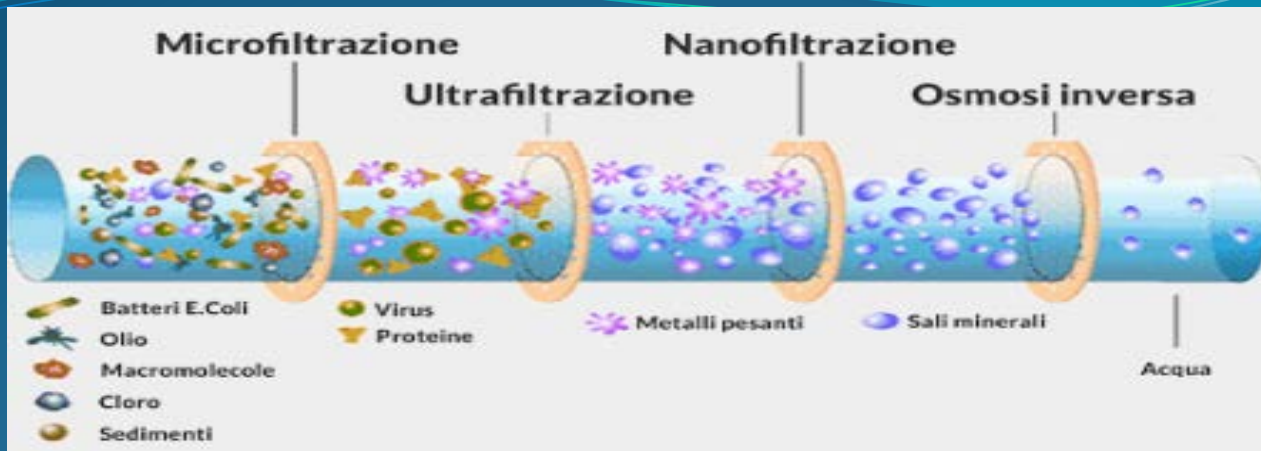
# PROCESSI A MEMBRANA

*<< I processi a membrana fanno realizzare mediante l'applicazione di una "forza motrice"  $\Delta P$ , sulle facce esterne di una barriera selettivamente permeabile, il passaggio solamente di alcune sostanze presenti nei fluidi piuttosto che altre.>>*

## SCHEMA DI FUNZIONAMENTO



# PROCESSI A MEMBRANA



## □ MICROFILTRAZIONE (M.F.):

separazione di colloidi, microorganismi e solidi sospesi.  $P < 2$  bar.

## □ ULTRAFILTRAZIONE (U.F.) :

separazione di aggregati macromolecolari a differente massa molecolare.  $P < 10$  bar.

## □ NANOFILTRAZIONE (N.F.):

separazione di zuccheri, sali e purificazione di soluzioni.  $P < 20$  bar.

## □ OSMOSI INVERSA (O.I.):

aumentare la concentrazione di sali.  $P \cong 100$  bar.

# PROCESSI OSSIDATIVI AVANZATI

<< Con il termine di “processi ossidativi avanzati” o AOPs (Advanced Oxidation Processes) si intende un insieme di processi di ossidazione utilizzati sia nell’ambito della potabilizzazione che della depurazione delle acque che hanno lo scopo di rimuovere gli inquinanti mediante un’azione chimica impiegando uno o più agenti ossidanti.>>

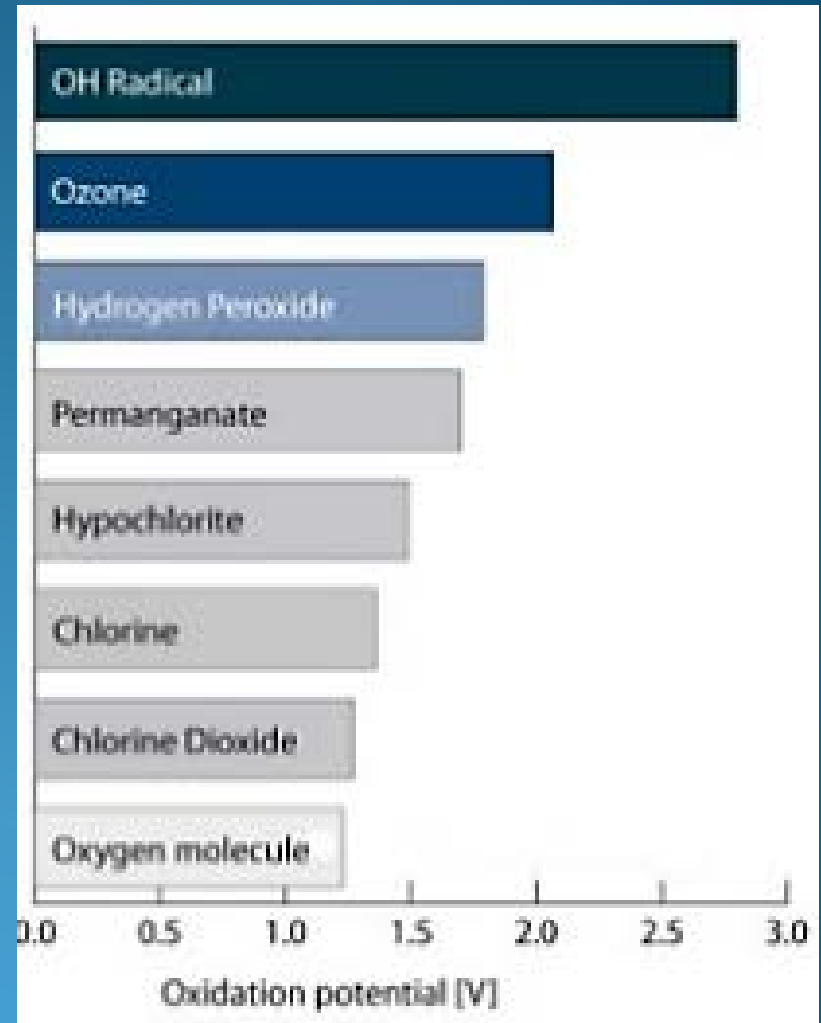
- Gli agenti ossidanti comunemente impiegati sono :  
O<sub>3</sub> , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ,TiO<sub>2</sub> e raggi UV.
- Per aumentare l’efficacia del processo di rimozione possono essere utilizzati contemporaneamente impiegando dei catalizzatori metallici.
- La reazione che avviene in questo processo è qualitativamente la seguente :





# PROCESSI OSSIDATIVI AVANZATI

La vera azione del processo non è da attribuirsi alla combinazione di più agenti quanto al loro prodotto di reazione il radicale idrossile  $\text{OH}^\circ$  che ha un potere ossidante più elevato delle altre specie chimiche.

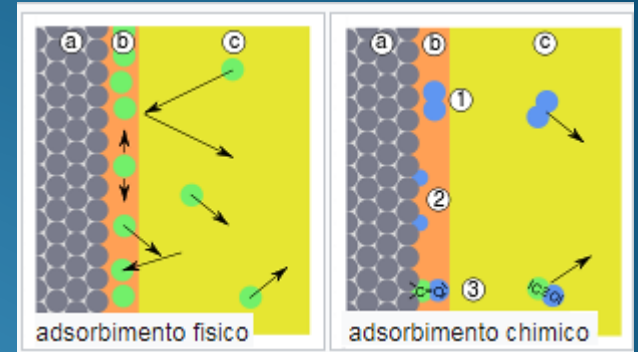


# PROCESSI DI ADSORBIMENTO

<< L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico che consiste nell'accumulo di una o più sostanze fluide (liquide o gassose sulla superficie di un condensato (solido)). >>

□ ADSORBIMENTO FISICO

□ ADSORBIMENTO CHIMICO



La tecnologia comunemente impiegata è il CARBONE ATTIVO, sotto forma di G.A.C. (granulare) che P.A.C. (polvere).

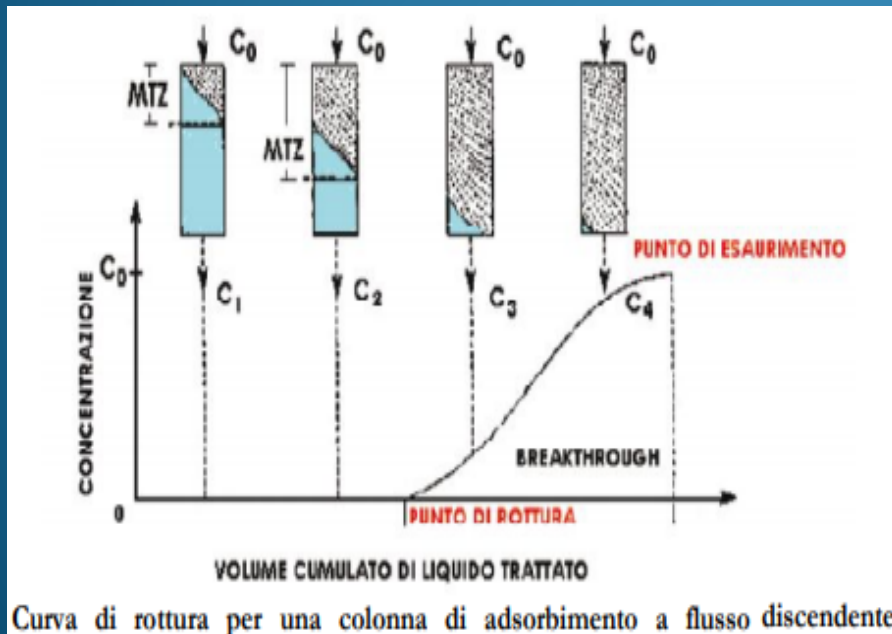
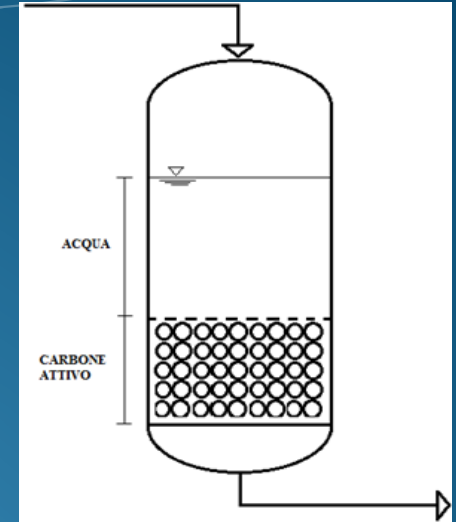
Il processo con carbone attivo tipicamente si svolge in 3 fasi :

- 1) **MACROTRASPORTO** :  $d_{\text{macro-poro}} > 50\text{nm}$  ;
- 2) **MICROTRASPORTO** :  $d_{\text{micro-poro}} < 2 \text{ nm}$ ;  $d_{\text{meso-poro}} = 2-50 \text{ nm}$  ;
- 3) **ADSORBIMENTO (o FISSAZIONE)**.

# PROCESSI DI ADSORBIMENTO

- 1) **EBZ - Equilibrium Bed Zone** : zona di carbone «esausto»;
- 2) **MTZ – Mass Transfer Zone** : zona in cui avviene il processo ;
- 3) **UBZ - Unused Bed Zone** : zona del carbone «vergine» .

## CURVA DI SFONDAMENTO



Curva di rottura per una colonna di adsorbimento a flusso discendente

- La **condizione di sfondamento** si raggiunge quando la concentrazione del soluto in uscita è pari al 5% della concentrazione in ingresso. (CONDIZIONE OPERATIVA)
- La **condizione di esaurimento del filtro** si ritiene raggiunta efficacemente quando la concentrazione in uscita dell'adsorbato è pari al 95% del valore in ingresso.

# CONFRONTO TRA I PROCESSI E VALUTAZIONI SULL'EFFICACIA : CARBAMAZEPINA

## ❑ PROCESSI OSSIDATIVI AVANZATI

- $UV=0.53 \text{ kWh /m}^3 + [H_2O_2]=10 \text{ ppm}$  :  
si ottengono rimozioni fino al 95%
- $UV=0.53 \text{ kWh /m}^3 + [H_2O_2]=20 \text{ ppm}$  :  
la concentrazione tende a 0.

## ❑ ADSORBIMENTO

Utilizzando GAC si ottengono rimozioni fino al 90%.

## ❑ PROCESSI A MEMBRANA

L'Osmosi Inversa risulta essere il più efficace tra i metodi con valori di rimozione fino al 90%.

# CONFRONTO TRA I PROCESSI E VALUTAZIONI SULL'EFFICACIA : DICLOFENAC

## ❑ PROCESSI OSSIDATIVI AVANZATI

- $UV=0.53 \text{ kWh /m}^3 + [TiO_2]$  + catalizzatore metallico :  
si ottengono rimozioni fino al 99%.
- $UV=0.53 \text{ kWh /m}^3 + [H_2O_2]$  + tempo di reazione = 90 min :  
la rimozione è variabile tra 50% e 90%.

## ❑ ADSORBIMENTO

Si utilizza il GAC. Sono testimoniate rimozioni fino al 90% e comunque almeno pari al 50% per un tempo di contatto da 50 a 150 ore.

## ❑ PROCESSI A MEMBRANA

L'ultrafiltrazione è il più efficace ma offre reiezioni del 44%.

**GRAZIE PER L'ATTENZIONE**