

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base  
Università degli Studi di Napoli Federico II

Tesi di laurea triennale in Ingegneria per l'ambiente e il territorio

**“Processi di potabilizzazione di acque superficiali affette da microinquinanti”**

Relatore:

Prof. Giuseppe D'Antonio

Correlatore:

Prof. Massimiliano Fabbricino

Candidato:

Autiero Alessio

N49/526

Anno accademico 2014/2015

## **OGGETTO DELLA TESI**

Inquinanti emergenti nelle acque superficiali destinate al consumo umano: il caso dei prodotti farmaceutici

## **OBIETTIVO DELLA TESI**

Confronto delle principali tecniche di rimozione di inquinanti emergenti dalle acque superficiali

# INQUINANTI EMERGENTI

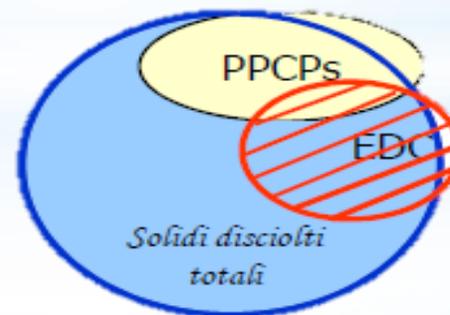
Negli ultimi anni tra gli addetti alla gestione del ciclo idrico integrato, si è iniziata a focalizzare l'attenzione sulla presenza di contaminanti definiti “**emergenti**” presenti in piccole concentrazioni e nominati anche “**microinquinanti**”.

Alcune categorie di inquinanti emergenti:

- Farmaci e prodotti per l'igiene e la cura personale (PPCPs)
- Interferenti endocrini (EDCs)

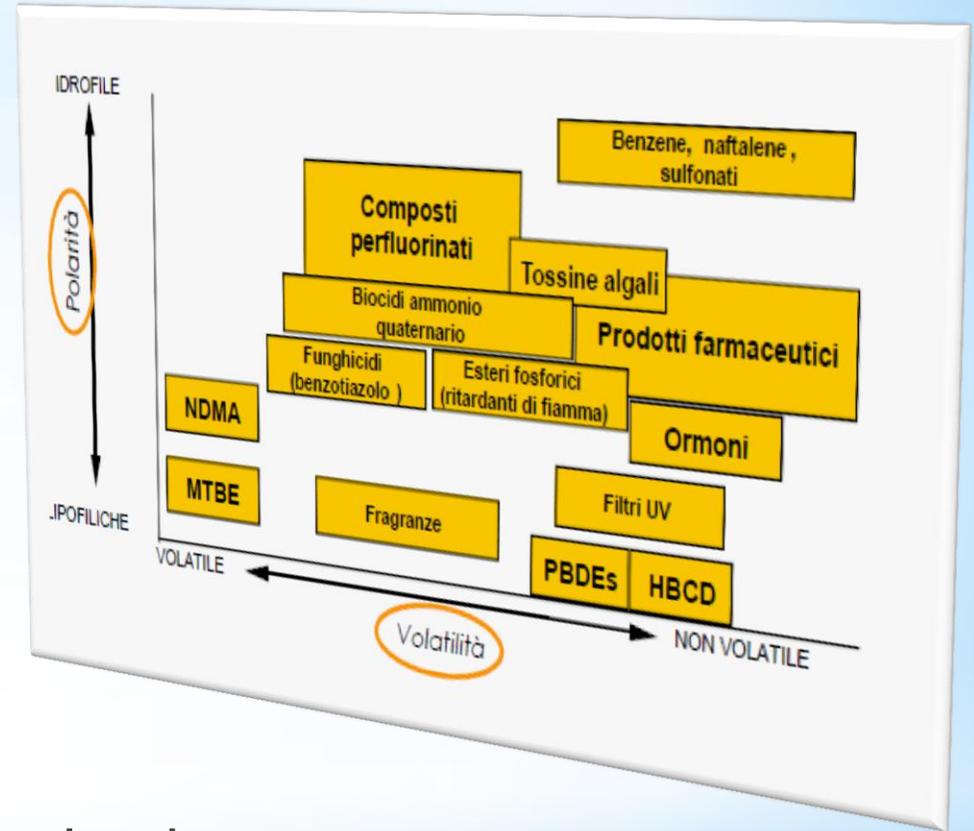
## Tipologie di inquinanti

Convenzionali	Solidi sospesi totali Solidi colloidali BOD, COD, COT Ammoniaca, nitrati, nitriti, azoto totale Fosforo Batteri, cisti, oocisti di protozoi, virus
Non convenzionali	Sostanze organiche refrattarie Composti organici volatili Tensioattivi Metalli Solidi disciolti totali
Emergenti	<b>Farmaci prescritti e non prescrittibili</b> <b>Prodotti per la cura e l'igiene personale</b> <b>Antibiotici a uso umano e animale</b> <b>Interferenti endocrini</b> <b>Droghe illecite</b>

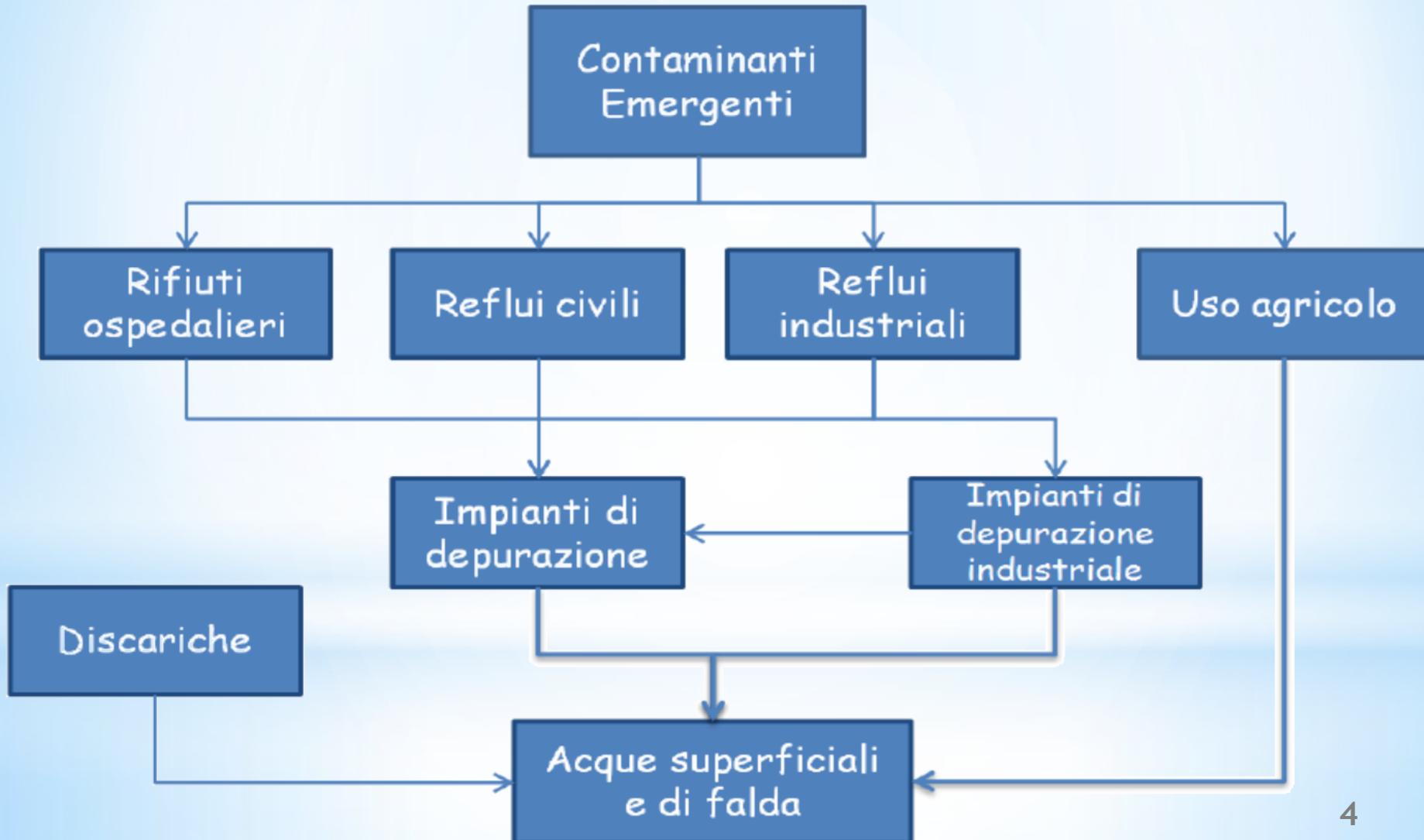


# CARATTERISTICHE PRICIPALI DEI MICROINQUINANTI

- Dimensioni molto piccole [ $\text{\AA}$ ].
- Concentrazioni bassissime [ng/L].
- Bassa volatilità.
- Discreta polarità.
- Numerosità elevata.
- Immissione continua.
- Ampia gamma di sostanze.
- Bioaccumulo modesto.
- Provocano disfunzioni all'apparato endocrino.
- Elevate resistenza verso i batteri.
- Elevata migrazione tra i comparti ambientali.



# PRINCIPALI VIE DI DIFFUSIONE



# FARMACI di LARGO CONSUMO

**-DICLOFLENAC:** appartiene alla classe dei FANS, un'esposizione accidentale a Diclofenac potrebbe comportare :

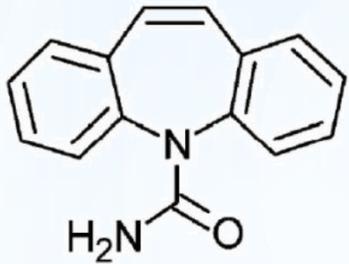
Struttura	
Formula Chimica	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Solubilità [ $mg\ L^{-1}$ ]	23.73
Log $K_{ow}$	$0.7^9, 1.69^{10}, 4.6^{11}$
pKa	4.51

- Ulcere peptiche
- Emorragia gastrointestinale
- Aumento del tumore al seno
- Diminuzione fertilità maschile
- Lesioni a pesci e piccoli crostacei
- Anomalie metaboliche(bioti)

La molecola è frequentemente riscontrata nelle acque superficiali con concentrazioni spesso intorno a  $1\ \mu gL^{-1}$ . La sostanza non è attualmente inclusa nella Direttiva Acque Potabili

# FARMACI di LARGO CONSUMO

**-CARBAMAZEPINA:** commercializzata dagli anni 60 questo è un analgesico anticonvulsione. Tale principio attivo è utilizzato come agente terapeutico per epilessia, manie e depressioni. Un'esposizione accidentale potrebbe causare:

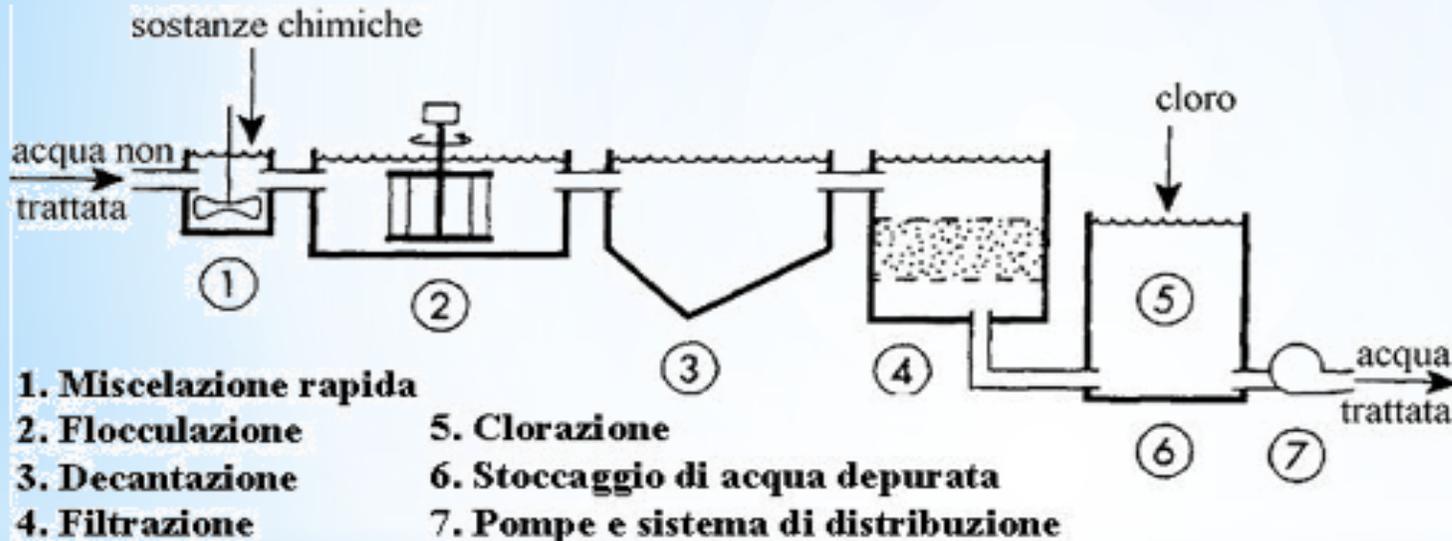
Struttura	
Formula Chimica	$C_{15}H_{12}N_2O$
Solubilità [ $mg\ L^{-1}$ ]	18
Log $K_{ow}$	2.45
pKa	0.37

- Aumento dell'incidenza di tumori al seno
- Generali disfunzioni dell'apparato riproduttivo
- Inibizione dello sviluppo sessuale nei pesci

Le poche valutazioni di rischio espositivo attraverso l'acqua potabile suggeriscono un valore guida intorno a  $200\ \mu g\ L^{-1}$ . La sostanza non è attualmente inclusa nella Direttiva Acque Potabili.

# TRATTAMENTI di POTABILIZZAZIONE

Vista la problematica sempre più attuale della rimozione di contaminanti emergenti dalle acque e, soprattutto, posto che molti di tali inquinanti non sono facilmente rimossi dagli impianti di potabilizzazione convenzionali, si è posta grande attenzione allo studio di tecniche alternative per la riduzione dei microinquinanti dalle acque.



I trattamenti "alternativi" per la rimozione dei suddetti composti sono:

- processi a membrana (MF, UF, NF, OI)
- ossidazione avanzata
- adsorbimento

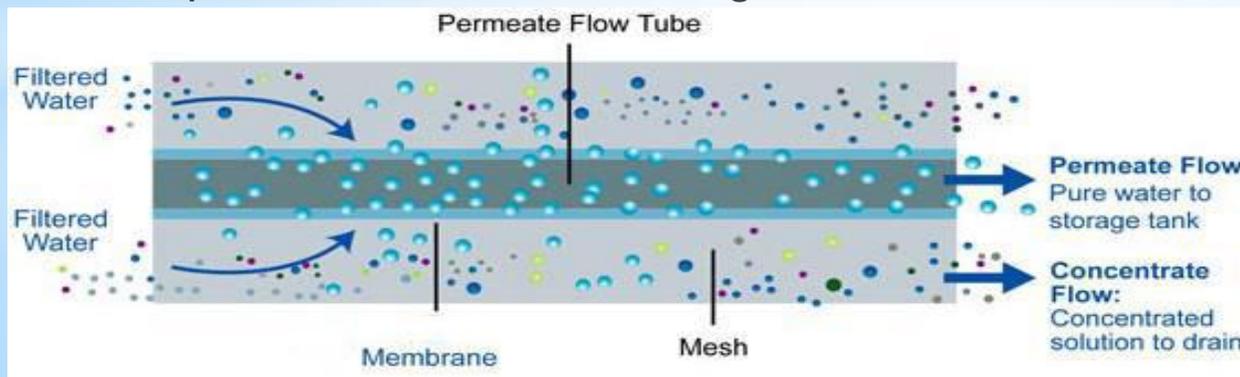
# I METODI SEPARATIVI A MEMBRANE

- Sono divenuti una chiave di volta nello sviluppo ecosostenibile
- Permettono di ottenere acque con le specifiche desiderate indipendentemente dalla qualità dell'acqua di partenza.
- Sono una barriera assoluta verso sostanze indesiderate.



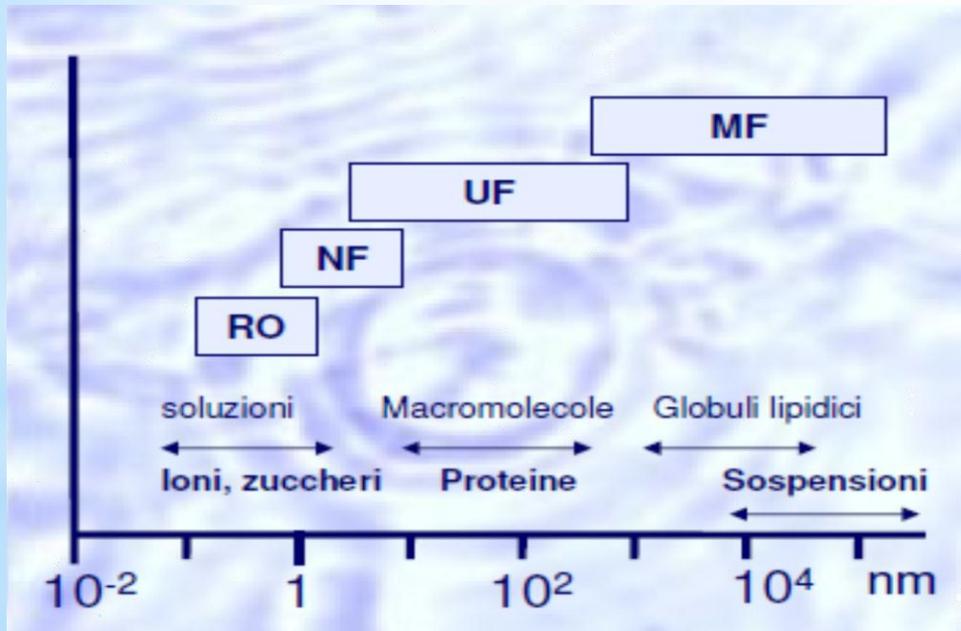
- Attuano separazioni a livello molecolare
- Permettono di ottenere acqua con la qualità desiderata da destinare al consumo umano partendo da qualsiasi acqua grezza.
- Capacità di ritenzione di batteri anche isolati e di buona parte dei virus, filtrazione e disinfezione contestuale.

- Flusso di permeato in direzione tangenziale.



# I METODI SEPARATIVI A MEMBRANE

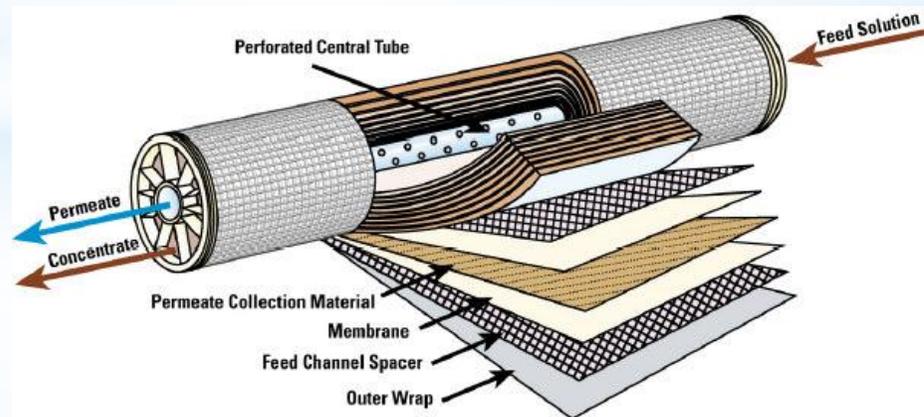
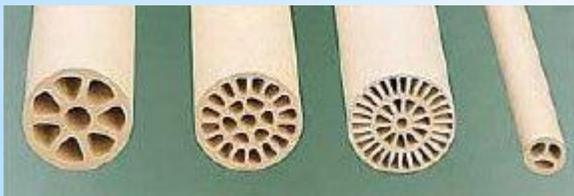
- **Microfiltrazione (MF):** Separazione di colloidi, microorganismi, solidi sospesi. Richiede pressioni molto basse (<2 bar)
- **Ultrafiltrazione (UF):** Separazione di macromolecole con diversa massa molecolare. Richiede basse pressioni (<10 bar)
- **Nanofiltrazione (NF):** Separazione di zuccheri, sali e purificazione di soluzioni. Richiede pressioni inferiori alla OI (<20 bar)
- **Osmosi Inversa (RO):** Concentrazione di sali. Richiede elevate pressioni (fino a 100 bar)



Nei processi a membrana la forza motrice è data dalla differenza di pressione.

# I METODI SEPARATIVI A MEMBRANE

- **Membrana porose** :agiscono come un setaccio consentendo solo il passaggio delle particelle con dimensione inferiore a quella dei pori. Sono applicate ad esempio nella MF,UF.
- **Membrane dense** (non porose) separano le specie in base alla loro differente solubilità e diffusione attraverso lo strato denso della membrana. Sono applicate ad esempio nella OI e NF.
- **Inorganiche**: ceramiche e metalliche
- **Organiche**: polimeriche
- **Simmetriche**
- **Asimmetriche**
- **Idrofiliche**
- **Idrofobiche**
- **Polari**
- **Tubolari,Cave,Spirali**



# I METODI SEPARATIVI A MEMBRANE

## VANTAGGI

- Impianti più compatti che richiedono solo una prefiltrazione dell'acqua
- Assenza di additivi chimici o sottoprodotti dovuti al processo
- Elevate efficienze di rimozione
- Qualità costante dell'acqua erogata
- Larga scelta di configurazioni
- Bassi costi di investimento
- Riciclo della membrana
- Alta flessibilità rispetto al carico

## SVANTAGGI

- Sporciamento fisico della membrana
- Corretto smaltimento del retentato
- Monitoraggio sulla integrità delle membrane
- Dipendenza da molti parametri (PH e temperatura su tutti)

# I PROCESSI AOPs

Nel caso di inquinanti organici refrattari difficilmente degradabili per vie tradizionali sono stati elaborati alcuni trattamenti basati su una combinazione di agenti ossidanti, talvolta accoppiati con altre specie chimiche (catalizzatori metallici) o con agenti fisici (radiazione UV o ultrasuoni): queste tecniche consentono di incrementare l'efficienza di eliminazione dei contaminanti più recalcitranti per mezzo di un aumento della formazione di radicali liberi. Tali processi, denominati di ossidazione avanzata (AOPs – Advanced Oxidation Processes) , prevedono l'uso di:

- $O_3$  e radiazione UV
- $H_2O_2$  e radiazione UV
- $O_3$  e  $H_2O_2$  con o senza attivazione mediante raggi UV
- $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  (reazione di Fenton)
- $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  con attivazione mediante raggi UV (processo foto-Fenton)
- Reazioni foto-catalitiche con  $TiO_2$

I processi fotochimici innescati dall'uso della radiazione UV consentono di liberare ioni ossidrilici in soluzione a partire da  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , o da una combinazione di entrambi secondo la seguente reazione chimica: I radicali liberi sono agenti fortemente reattivi, tuttavia incapaci di

$O_3 (H_2O_2) + UV \rightarrow 3 OH^\circ$  esplicitare una selettività nei confronti dei contaminanti presenti in soluzione, pertanto, la presenza di altri composti detti scavenger, generano reazioni competitive con un'evidente limitazione alle potenzialità intrinseche del processo.

# I PROCESSI di ADSORBIMENTO

L'adsorbimento è un fenomeno di trasferimento di massa in cui uno o più costituenti, presenti in fase liquida o gassosa, vengono fissati su una superficie solida porosa. Il processo è classificato tra i trattamenti avanzati, atti alla rimozione di inquinanti in forma sospesa, disciolta e colloidale, ancora presenti nell'acqua a valle dei trattamenti secondari. L'adsorbimento è un fenomeno superficiale di attrazione molecolare che si verifica al contatto di due fasi: una fase solida, caratterizzata dall'adsorbente, e una fase liquida o gassosa, denominata adsorbato, e avviene per effetto di *legami* di natura sia *fisica (reversibili)* che *chimica (irreversibili)* tra l'adsorbato e il solido adsorbente. Il processo di adsorbimento in un sistema solvente-soluto-solido avviene a seguito di due fattori:

- bassa affinità tra soluto e solvente
- alta affinità tra soluto e solido

È chiaro che più una sostanza ha caratteristiche di affinità con il solvente – nel caso di una soluzione acquosa si parlerà di *idrofilia* – minore sarà l'adsorbimento sull'interfaccia solida. Inversamente, una sostanza *idrofobica* sarà maggiormente adsorbita. L'interazione chimica tra l'adsorbente e l'adsorbato è favorito dalle alte temperature.

# I PROCESSI di ADSORBIMENTO

In generale è comunque possibile distinguere tre fasi durante il processo:

1. **Macrotrasporto** , ossia il meccanismo diffusivo preliminare caratterizzato da un trasferimento in massa dell'adsorbibile attraverso il film liquido che circonda la superficie del materiale adsorbente, fino all'interfaccia solido-liquido
2. **Microtrasporto**, ovvero la diffusione delle molecole all'interno dei mesopori (dimensioni variabili da 2 a 50 nm) e dei micropori (dimensioni inferiori ai 2 nm) verso i siti di adsorbimento;
- 3 **Fissazione**, ossia lo stadio conclusivo in cui le sostanze che hanno attraversato la struttura porosa del carbone attivo si legano ai siti attivi dell'adsorbente da cui vengono trattiene mediante forze di superficie (di van der Waals, di dispersione o per attrazione dipolo-ione) o di legame (quindi chimiche).

La fase di fissazione è definita come limitante al processo di adsorbimento a causa delle lente cinetiche con cui l'adsorbato si lega ai siti attivi. Si deve inoltre osservare che il meccanismo diffusionale microporoso presenta non poche problematiche, specialmente in presenza di elevate concentrazioni di materia organica (TOC - Total Organic Carbon), in grado di occludere le vie di accesso alle superfici interne del carbone attivo.

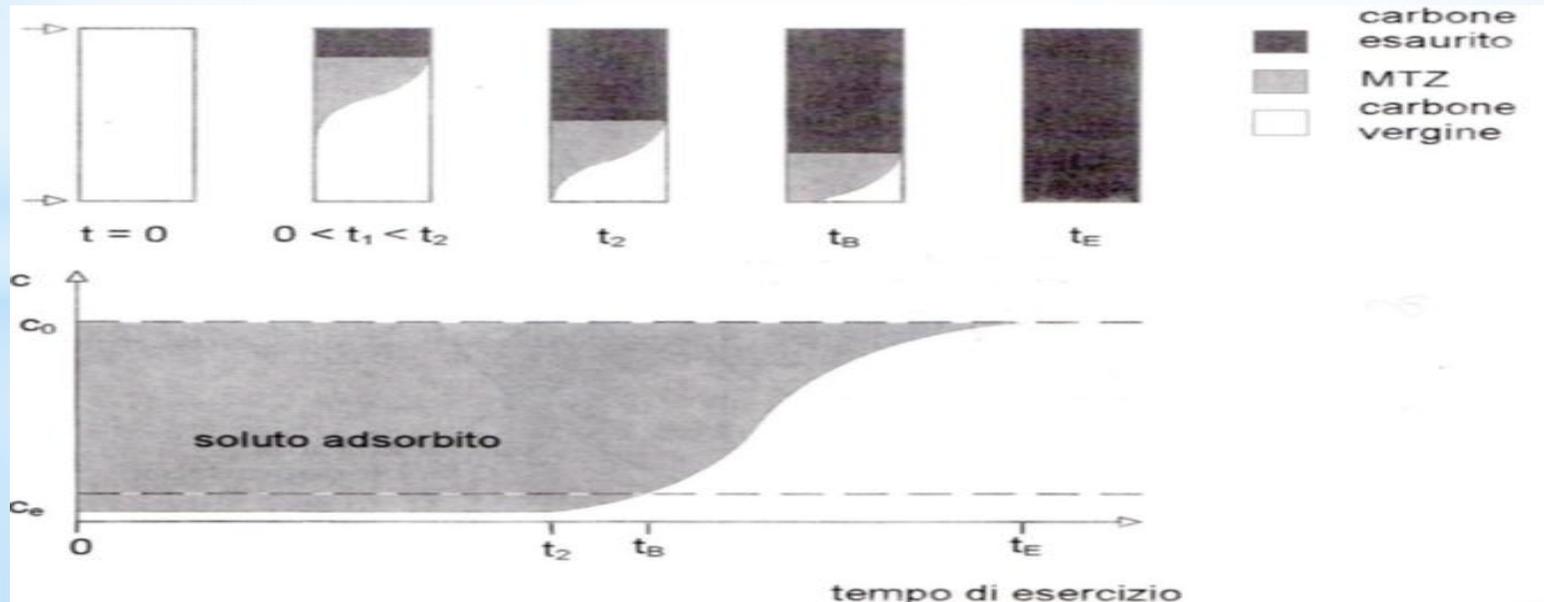
# I PROCESSI di ADSORBIMENTO

Disponiamo di diverse tipologie di configurazione di adsorbimento come:

- **Adsorbimento con carbone attivo granulare**, è progettato in modo non dissimile dalle filtrazioni a sabbia con flusso discendente: i microinquinanti in soluzione vengono rimossi durante l'attraverso di uno spessore di materiale adsorbente disposto entro contenitori, di norma metallici. In analogia a quanto descritto per i filtri a sabbia possono distinguersi all'interno del letto:

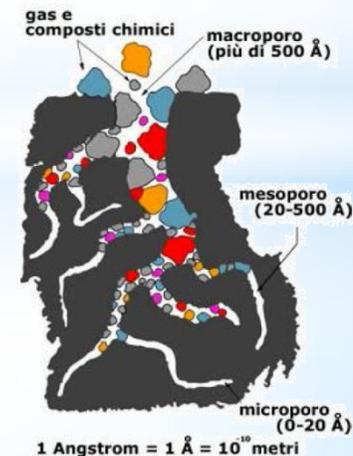
- una prima zona costituita da carbone completamente esaurito in equilibrio di fase con i contaminanti presenti in soluzione;
- una seconda fascia denominata zona di trasferimento di massa (MTZ – Mass Transfer Zone) in cui la concentrazione di soluti decresce dal valore che caratterizza il liquido in ingresso a quello in uscita con una caratteristica curva ad S;
- una terza zona in cui il carbone attivo è da ipotizzarsi “vergine” in quanto il liquido che ha attraversato lo strato precedente possiede concentrazioni minime di inquinante.

La curva di foratura (break-through) permette di valutare nel tempo la dinamica di esaurimento della colonna di carbone attivo



# I PROCESSI di ADSORBIMENTO

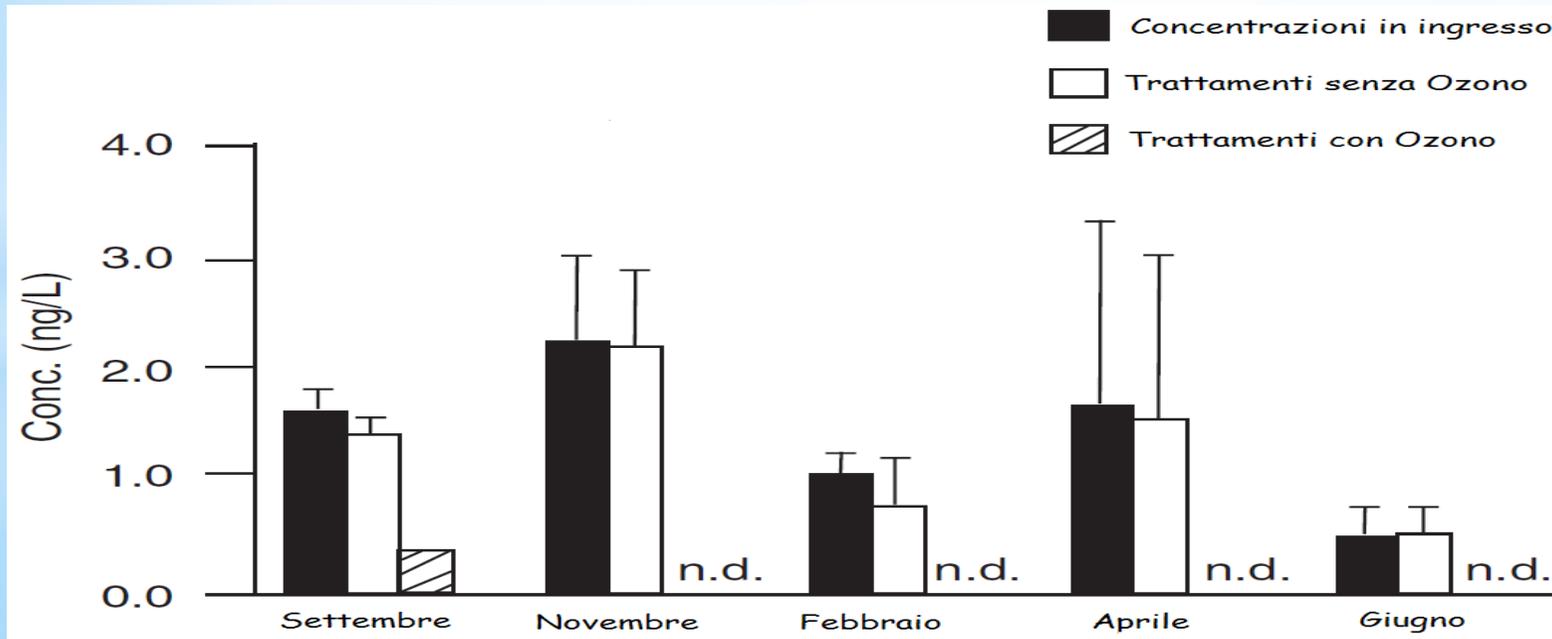
- **Bio-adsorbimento** , Il letto di GAC diventa sovente sede di fiorenti proliferazioni batteriche, quando i fenomeni di biodegradazione diventano significativi, il processo assume la denominazione di BAC (Biological Activated Carbon), il quale presuppone il mantenimento di condizioni aerobiche del letto per garantire delle rapide cinetiche di degradazione della sostanza organica adsorbita ed un prolungamento dei tempi di utilizzazione delle colonne. Il grande limite del bioadsorbimento consiste nella difficoltà di controllare la crescita della biomassa, per evitare uno sviluppo eccessivo della pellicola biologica, che andrebbe ostruendo la penetrazione degli inquinanti nelle strutture meso e microporose del carbone, con conseguente aumento delle perdite di carico. Ulteriori preoccupazioni riguardano una diminuzione del pH per effetto di un rilascio di  $\text{CO}_2$ , nonché il rischio che si instaurino condizioni anaerobiche. Le periodiche fasi di controlavaggio potrebbero produrre sgradevoli passaggi di particelle colonizzate nell'effluente con il correlato pericolo di ricrescita batterica nella rete di distribuzione. Una combinazione del trattamento di ozonazione con un successivo stadio di adsorbimento in BAC potrebbe consentire un sensibile incremento delle efficienze di rimozione.



# EFFICIENZA di RIMOZIONE dei MICROINQUINANTI

## Carbamazepina:

- Il processo preliminare di chiarificazione, operato mediante i passaggi sequenziali di **coagulazione, flocculazione e sedimentazione** (CFS; il passaggio di decantazione statica è talvolta sostituito o implementato con uno stadio di filtrazione a sabbia), non opera una significativa rimozione di Carbamazepina.
- il solo trattamento di **filtrazione a sabbia** sembra rimuovere il 15% circa di Carbamazepina
- I **processi di disinfezione** comunemente applicati nei trattamenti di depurazione e purificazione delle acque conseguono prestazioni fortemente variabili in funzione del reagente ossidante considerato e si osservano delle prestazioni risultanti variabili dal 78% al 99%.



# EFFICIENZA di RIMOZIONE dei MICROINQUINANTI

## Carbamazepina:

- Il **processo fotolitico** con sola radiazione all'ultravioletto è in grado produce un dimezzamento delle concentrazioni di Carbamazepina per un livello energetico applicato di  $0.53 \text{ kWh m}^{-3}$ . La sinergia operata dall'addizione di acqua ossigenata con dosaggi di 10 ppm, amplifica notevolmente le potenzialità del trattamento, determinando con il medesimo irraggiamento un abbattimento superiore al 95%
- Dall'analisi dei trattamenti di **adsorbimento** è necessario precisare che la molecola di Carbamazepina, pur possedendo un coefficiente di ripartizione abbastanza contenuto (2.45) viene rimossa con efficacia ,emerge una sorprendente eliminazione di Carbamazepina superiore al 90%
- Mediante i **metodi separativi a membrane**, la molecola di Carbamazepina non viene trattenuta dalle membrane di ultrafiltrazione data la scarsa adsorbibilità e una forma prevalentemente non ionica della molecola. Le membrane di **nanofiltrazione** (NF) operano una rimozione pressoché totale del farmaco maggiore al 98%. I sistemi di **osmosi inversa** (OI) conseguono una completa reiezione di Carbamazepina superiori al 99%

# EFFICIENZA di RIMOZIONE dei MICROINQUINANTI

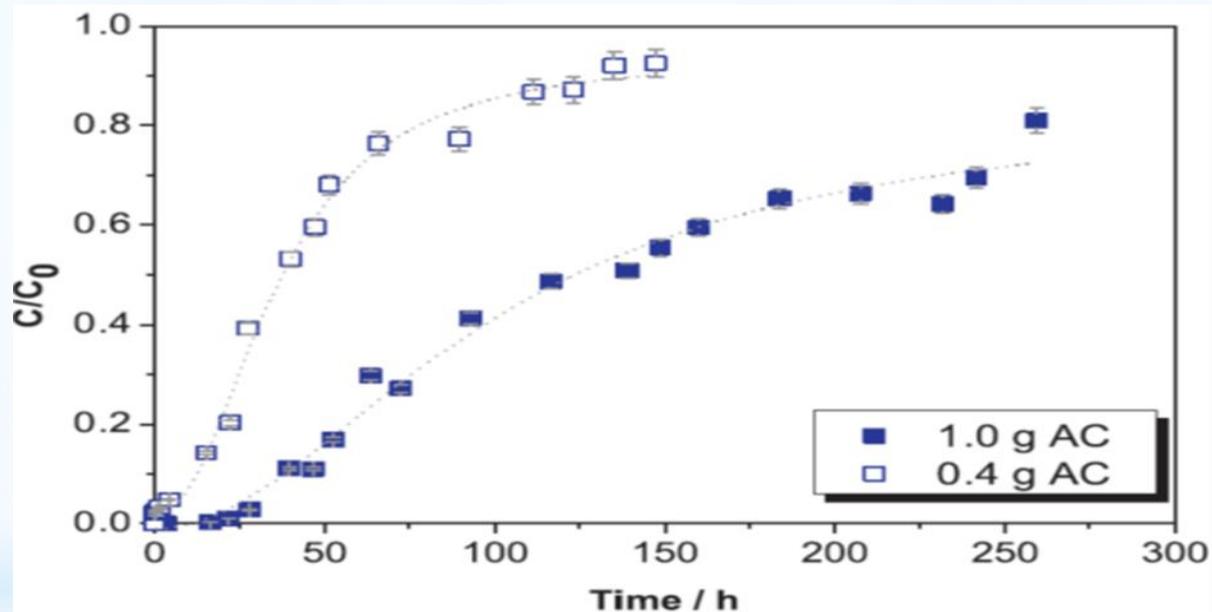
## Diclofenac:

- i processi di coagulazione e successiva flocculazione con sali di ferro o alluminio sono stati analizzati in scala di laboratorio con tempi di decantazione di un'ora, registrano una rimozione minimale del farmaco, con efficienze complessivamente inferiori al 20%
- I trattamenti convenzionali di **disinfezione** adottati negli impianti di potabilizzazione, operano una significativa eliminazione del composto e si riscontrano degradazioni lievemente superiore al 90%
- In presenza di **radiazione ultravioletta** è di interesse riportare i risultati di una prova in scala pilota di un reattore di fotocatalisi: la presenza di biossido di titanio in sinergia alla presenza dei raggi UV innalza notevolmente l'eliminazione di Diclofenac, raggiungendo rimozioni superiori al 99%.
- L'uso combinato di UV e acqua ossigenata consente una significativa eliminazione di Diclofenac: rimozioni variabili dal 50 al 90% con tempi di reazione di 90 minuti.

# EFFICIENZA di RIMOZIONE dei MICROINQUINANTI

## Diclofenac:

- Il metodo di **adsorbimento** su letto fisso di GAC non comporta sempre un'efficace rimozione di Diclofenac ;il trattamento rivela una efficienza del 50% dopo solo 50 e 150 ore di funzionamento per masse del letto rispettivamente di 0.4 e 1 g di carbone attivo



In merito ai processi di adsorbimento di Diclofenac emerge una problematica connessa alla costante  $\text{Log } K_{OW}$ . Tale parametro assume per alcune ricerche valori decisamente significativi tra 3.81 e 4.30, ma appare per altri studi decisamente inferiore: pari a 1.69 e pari a 0.7

# EFFICIENZA di RIMOZIONE dei MICROINQUINANTI

## Diclofenac:

- I **metodi separativi a membrana** si configurano come uno dei trattamenti maggiormente performanti nella rimozione della molecola di Diclofenac: la stessa membrana di UF, pur essendo progettata per trattenere composti di dimensioni maggiori rispetto al minuto microinquinante (massa molecolare di 296.15 Da) offre una rimozione del 44%. In merito alle membrane di NF due studi compiuti in full-scale riportano efficienze superiori al 90 e al 95%

_____	CFS	O3	UV	GAC
Carbamazepina	(10-30)%	(75-95)%	> 50%	(70-90)%
Diclofenac	< 10%	(90-99)%	> 90%	> 90%

_____	(UV+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UF	NF	OI
Carbamazepina	(50-99)%	< 15%	(90-98)%	> 99%
Diclofenac	(50-90)%	44%	> 90%	(90-99)%

# Conclusione e Sviluppi

Il *metodo separativo a membrane* offre reiezioni in media superiori al 90%, con massimi maggiori al 99% nel caso dei processi ad alte pressioni di osmosi inversa. Pur ammettendo le elevatissime efficienze offerte, gli elevati costi di gestione di un impianto ad osmosi inversa nonché la correlata necessità di rimineralizzare le acque destinate ad uso potabile, limitano l'applicazione di tali membrane alla purificazione di acque primarie superficiali. Considerando quanto riportato sino ad ora, la soluzione più adatta alla potabilizzazione delle acque risulta essere la **nanofiltrazione**, in virtù degli elevati fattori di reiezione e dei moderati costi di gestione (riconducibili ad un funzionamento a pressioni moderatamente basse, inferiori ai 15 bar). La nanofiltrazione si configura come un'ipotesi di trattamento alternativo, in grado di sostituire in una configurazione mono-stadio l'insieme dei trattamenti convenzionali e avanzati degli impianti di potabilizzazione. Per evitare un eccessivo sovraccarico al singolo stadio di nanofiltrazione si possono valutare schemi impiantistici con configurazioni multi-stadio per garantire una sgrossatura preliminare del carico di particelle in sospensione e ridurre gli effetti negativi precedentemente citati.



**GRAZIE PER L'ATTENZIONE**