

# 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 E IL TERRITORIO

(Classe delle lauree in ingegneria Civile ed Ambientale, Classe N.L-7)

Tesi di Laurea in ingegneria Sanitaria-Ambientale  
**«I CONTAMINANTI EMERGENTI NELLE ACQUE  
REFLUE URBANE E NELLE ACQUE DESTINATE AL  
CONSUMO UMANO»**

#### **Relatore**

Ch.mo Prof. Ing. Francesco Pirozzi

#### **Correlatore**

Prof. Ing. Stefano Papirio

#### **Candidato**

Francesco Alleanza

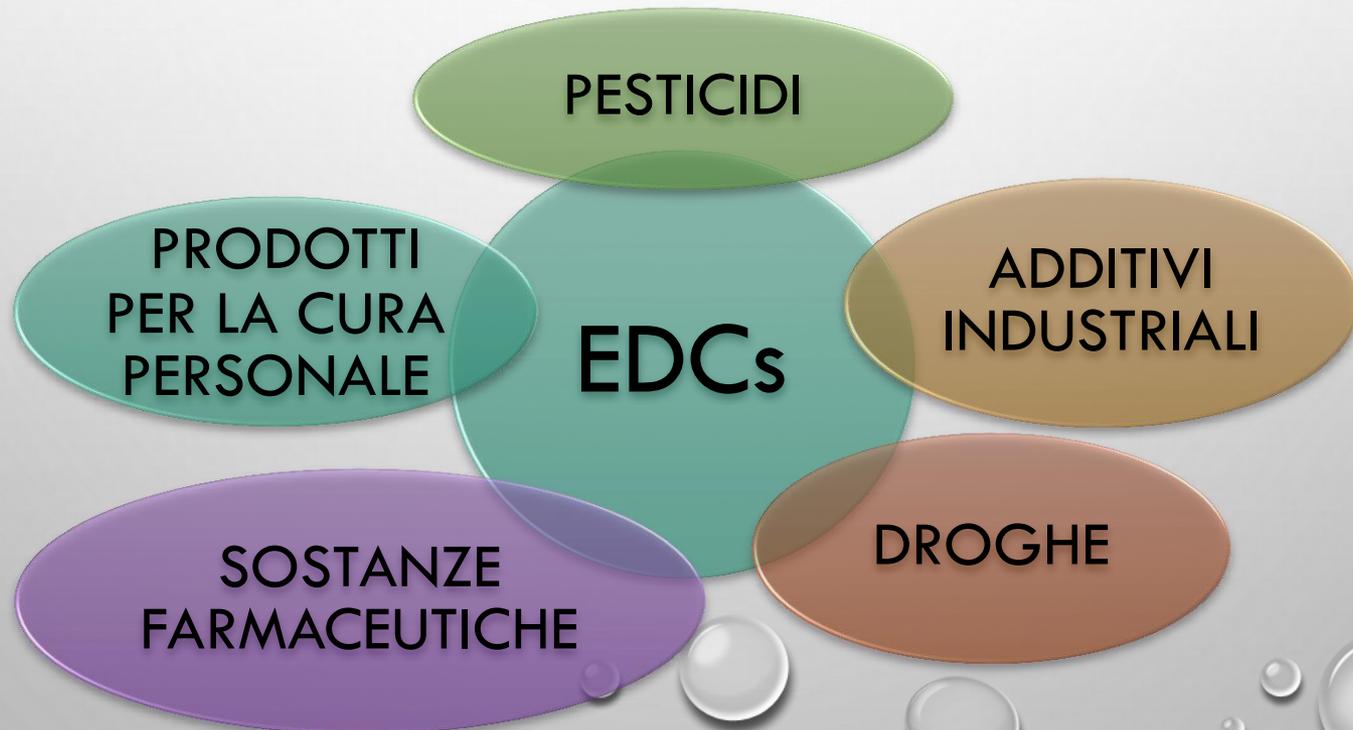
N49/595

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

# CONTAMINANTI EMERGENTI

## Categorie principali di composti xenobiotici

Composti xenobiotici	Farmaci e droghe
	Sostanze chimiche presenti nei prodotti per la cura personale
	Sottoprodotti della disinfezione (DBPs)
	Interferenti endocrini (EDCs)
	Pesticidi e sostanze industriali

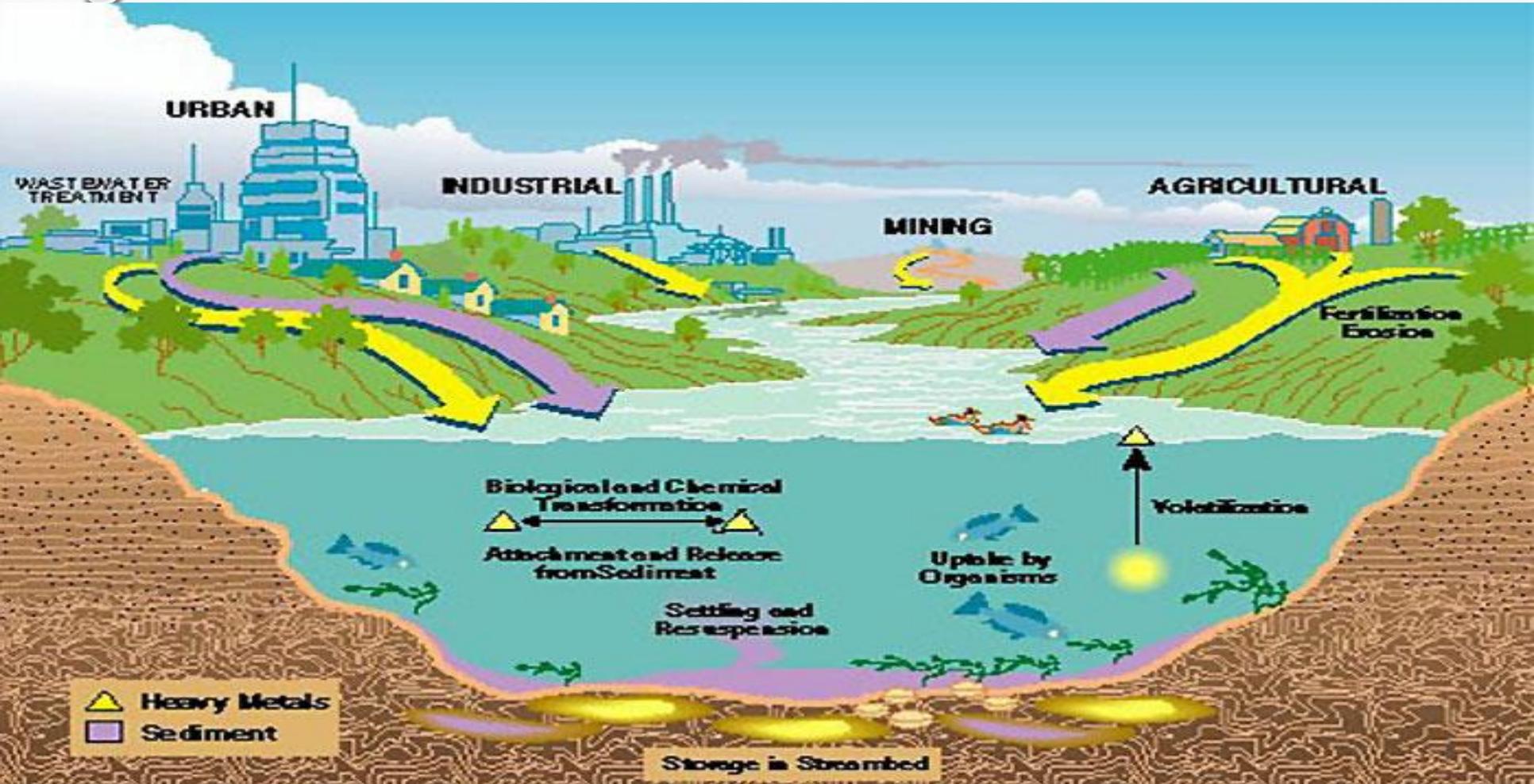


# CARATTERISTICHE GENERALI



# CONTAMINANTI EMERGENTI

## DIFFUSIONE DEI COMPOSTI XENOBIOTICI NELL'AMBIENTE



# ASSETTO NORMATIVO

NORMATIVA ITALIANA

d.lgs. 172/2015

MODIFICA  
CODICE  
DELL'AMBIENTE  
(d.lgs.  
152/2006)

NORMATIVA EUROPEA

DIRETTIVA  
2013/39/UE

MIGLIORAMENTO QUALITÀ E TUTELA  
QUANTITÀ DELLE ACQUE SUPERFICIALI

INDIVIDUAZIONE DI UNA LISTA DI SOSTANZE  
PRIORITARIE CON RELATIVI SQA

INTEGRAZIONE DELLA POLITICA  
DELLE ACQUE

# ASSETTO NORMATIVO

Valori guida dell'organizzazione mondiale della sanità

DBP	Valore guida (mg/l)
Cloroformio	200
Bromodichlorometano	60
dibromoclorometano	100
bromoformio	100
acido dicloroacetico	50
acido tricloroacetico	100
bromato	25
Clorito	200
Idrato di cloralio	10
dicloroacetoneitrile	90
dibromoacetoneitrile	100
tricloroacetoneitrile	1
cloruro di cianogeno	70
2,4,6-triclorofenolo	200
formaldeide	900

# ASSETTO NORMATIVO

## QUADRO NORMATIVO SUI SOTTOPRODOTTI DELLA DISINFEZIONE

D.Lgs.n 31/2001	Valore (mg/l)
Parametro	
Acrilamide	0,1
Antimonio	5
Arsenico	10
Benzene	1
Benzo(a)pirene	0,001
Boro	1000
Cadmio	5
Cromo	50
Rame	1000
Cianuro	50
Epicloridrina	0,1
Fluoruro	1500
Piombo	10
Mercurio	1
Nichel	20
Nitrato	50000
Nitrito	500
Antiparassitari-Totale	0,5
IPA	0,1
Selenio	10
Tetracloroetilene	10
1,2 dicloroetano	3
Triometani	30
Bromato	10
Clorito	200
Vanadio	50
Cloruro di vinile	0,5

Regolamento dell'EPA (USA)	
DBP	Valore guida (mg/l)
THMs totali	0,080
5 acidi aloacetici	0,060
bromato	0,010
Clorito	1

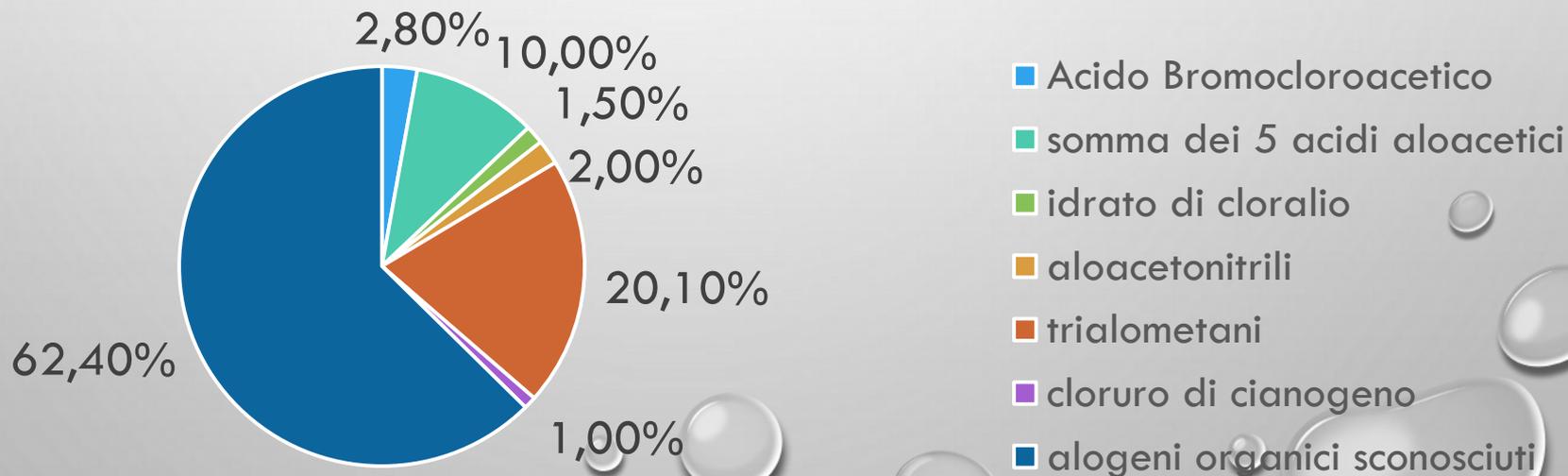
# IMPIANTI DI POTABILIZZAZIONE

## SOTTOPRODOTTI DELLA DISINFEZIONE: PROBLEMATICHE PRINCIPALI

- LA LORO FORMAZIONE È INEVITABILE
- MOLTI RISULTANO ESSERE ANCORA NON IDENTIFICATI
- CARATTERISTICHE DI CANCEROGENICITÀ E GENOTOSSICITÀ
- MANCANO STUDI DI TOSSICITÀ SOTTO FORMA DI MISCELA
- CONCENTRAZIONE E TIPOLOGIA FUNZIONE DEL MECCANISMO DI DISINFEZIONE ADOPERATO E DELLE CARATTERISTICHE DELLA MATRICE ACQUOSA

## DISINFEZIONE MEDIANTE CLORAZIONE

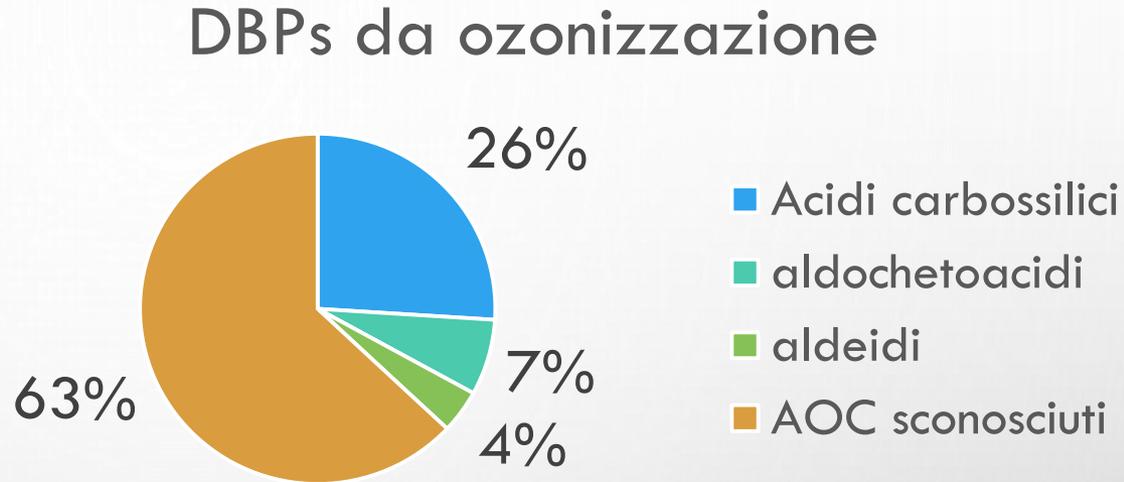
### DBPs da clorurazione



# IMPIANTI DI POTABILIZZAZIONE

## DISINFEZIONE MEDIANTE OZONIZZAZIONE

MAGGIORE PRODUZIONE DI  
DIALOALDEIDI



## DISINFEZIONE MEDIANTE CLOROAMMINE

COMPORTE UNA MAGGIORE PRODUZIONE DI IODO-TRIALOMETANI

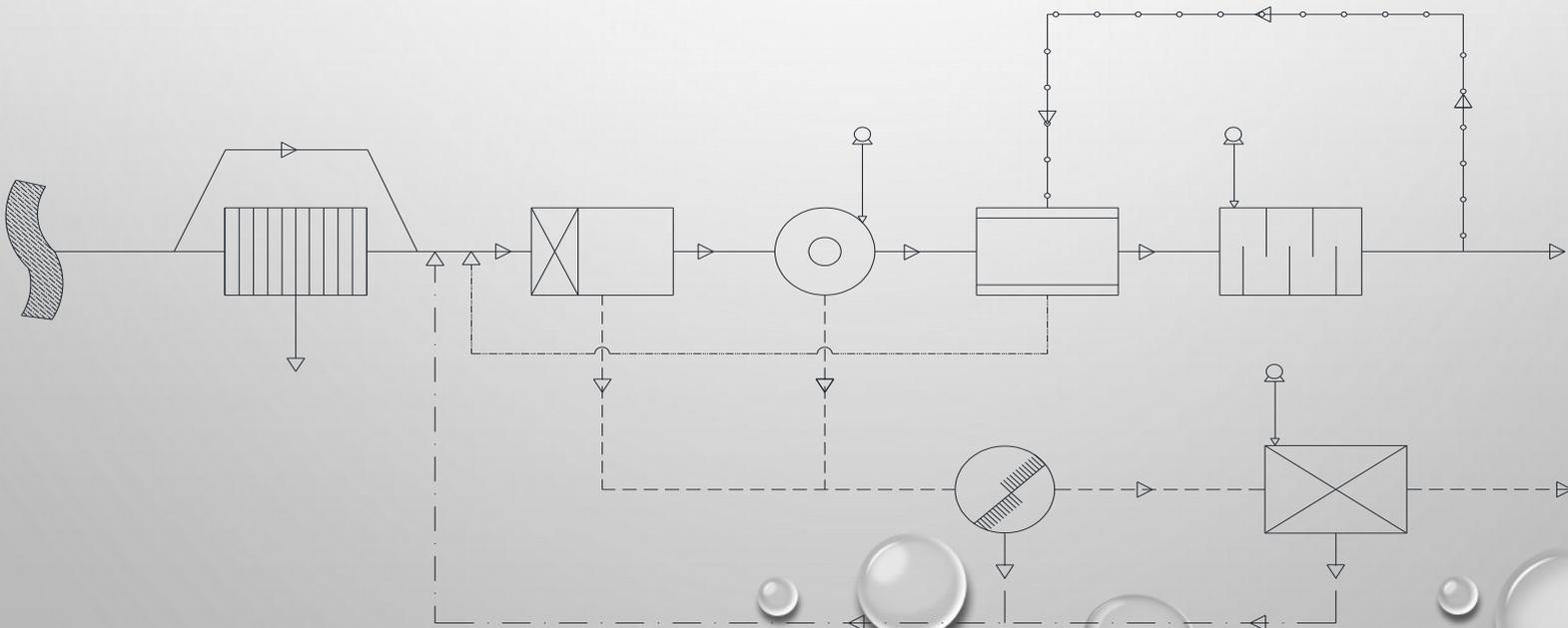
## DISINFEZIONE MEDIANTE DIOSSIDO DI CLORO

COMPORTE UNA MAGGIORE PRODUZIONE DI MX E BMX

# IMPIANTI DI POTABILIZZAZIONE

## RESE DI ABBATTIMENTO

- ASSENZA DI DATI SULL'EFFICIENZA DI RIMOZIONE DI ALCHILFENOLI POLARI
- LA FLOCCULAZIONE ADOPERANDO CLORURO FERRICO COME AGENTE FLOCCULANTE E LA FILTRAZIONE IN SABBIA EFFETTUATA IN CONDIZIONE AEROBICHE E ANOSSICHE NON HANNO MOSTRATO UNA RIMOZIONE COMPLETA DI DICLOFENAC, ACIDO CLOFIBRICO, CARBAMAZEPINA, BEZAFIBRATO
- PER QUEL CHE RIGUARDA I COMPOSTI NONILFENOLICI UNA FLOCCULAZIONE E UNA SEDIMENTAZIONE SEGUITA DA UNA FILTRAZIONE RAPIDA IN SABBIA HANNO AVUTO UN'EFFICIENZA DI RIMOZIONE PARI CIRCA AL 5-10%, L'OZONIZZAZIONE HA MOSTRATO UNA PERCENTUALE DI EFFICIENZA INTORNO ALL' 85-90%, LA FILTRAZIONE MEDIANTE CARBONI ATTIVI IN FORMA GRANULARE HA MOSTRATO UN'EFFICIENZA PARI CIRCA AL 70-75%, LA DISINFEZIONE FINALE CON CLORO HA MOSTRATO UN'EFFICIENZA DELL'ORDINE DEL 40-45%



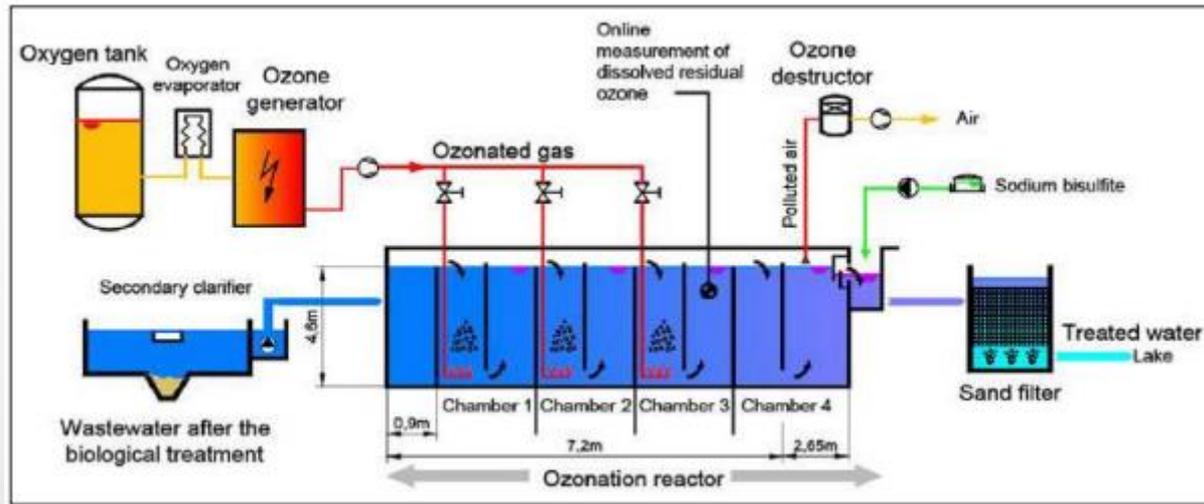
# TRATTAMENTI DI RIMOZIONE AVANZATA

## RIMOZIONE AVANZATA

- PROCESSI DI OSSIDAZIONE AVANZATA
- PROCESSI DI FILTRAZIONE SU MEMBRANA
- ADSORBIMENTO



# OZONIZZAZIONE



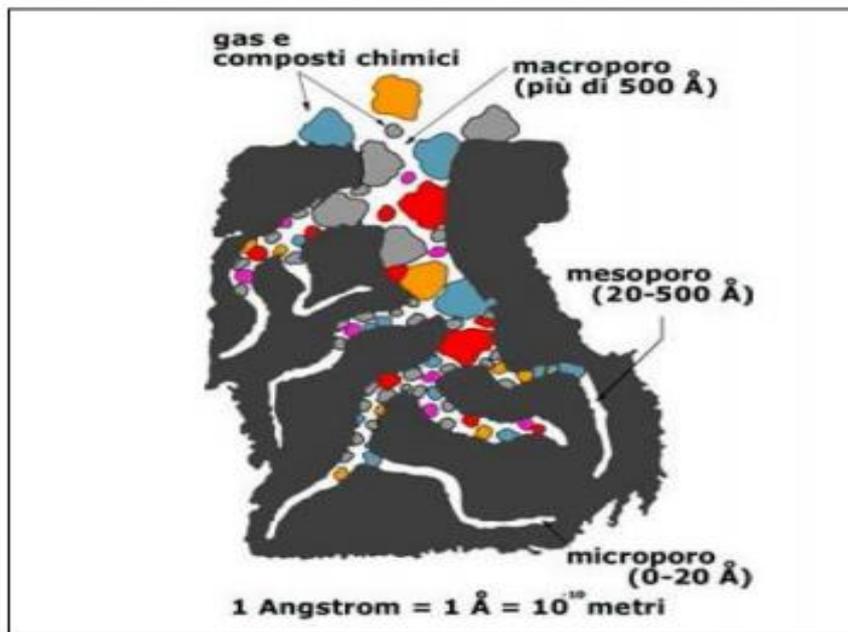
## VANTAGGI

- Elevata rimozione di EDC e PPCPs
- Riduzione C.O.D, B.O.D E T.O.C
- $O_3$  ha azione ossidante, chiarificante e disinfettante

## SVANTAGGI

- Scarsa rimozione agenti di contrasto
- Produzione in sito
- Resa funzione del DOC
- Eventuale formazione sottoprodotti

# ADSORBIMENTO



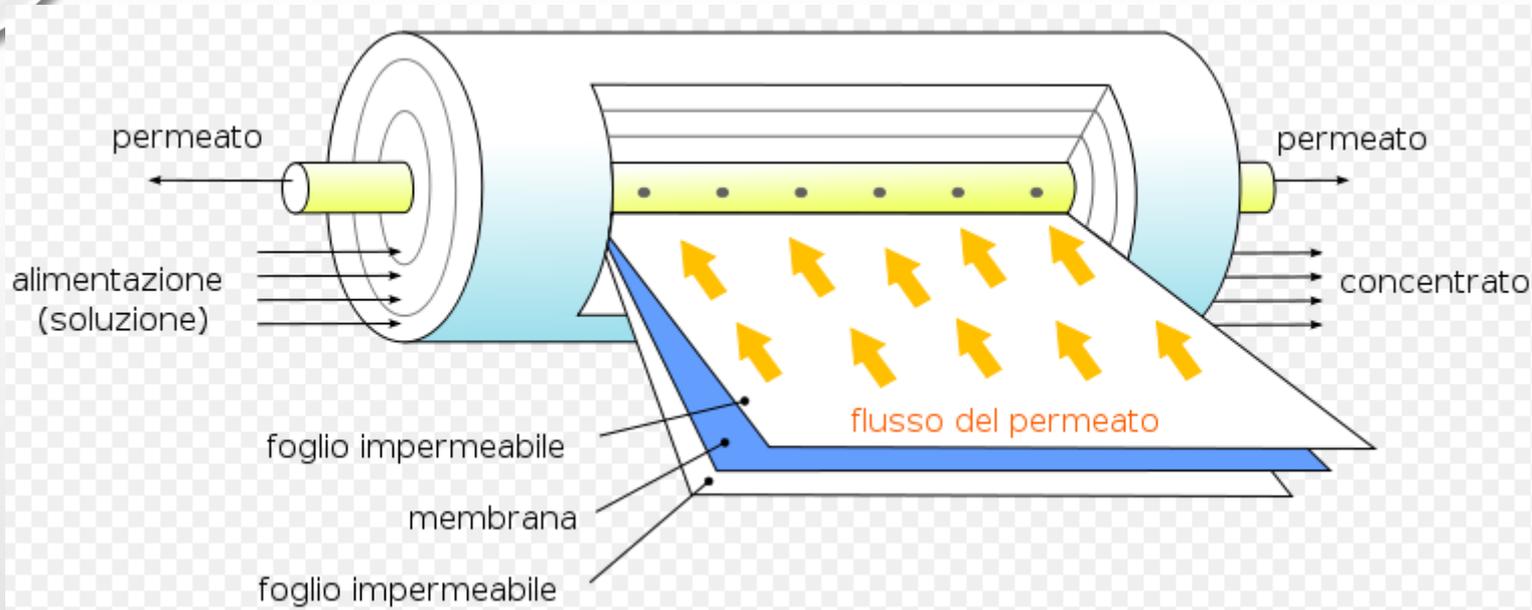
## VANTAGGI

- Assenza di sottoprodotti
- Economicamente vantaggioso
- I carboni attivi in polvere raggiungono un'efficienza di rimozione degli EDC anche maggiore del 90%

## SVANTAGGI

- Necessità di rigenerazione
- Aumento fanghi
- Competizione per i siti di adsorbimento

# FILTRAZIONE SU MEMBRANA



## VANTAGGI

- Elimina anche batteri e virus
- Assenza di additivi chimici
- Impianto compatto

## SVANTAGGI

- Elevato onere economico
- Monitorazione del fouling
- Corretto smaltimento del retentato
- Monitoraggio sulla integrità delle membrane
- Funzione di molti parametri

# IMPIANTI DI DEPURAZIONE

## EFFICIENZA DI RIMOZIONE DELLE SOSTANZE FARMACUTICHE

AVVIENE NELL'OSSIDAZIONE BIOLOGICA ATTRAVERSO I PROCESSI DI BIODEGRADAZIONE E ADSORBIMENTO



EFFICIENZA DI RIMOZIONE FUNZIONE DI CARATTERISTICHE FISICO-CHIMICHE DELLA SOSTANZA FARMACEUTICA, DELLE CONDIZIONI OPERATIVE E DELLE CARATTERISTICHE DEL LIQUAME

# RIMOZIONE SOSTANZE FARMACEUTICHE NEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE

COMPOSTI COME L'ACETAMMINOFENOLO (ANALGESICO),L'IBUPROFENE E GLI ACIDI SALICILICI (ANTINFIAMMATORI NON STEROIDEI) ESIBISCONO RIMOZIONI DEL 90%, ALTRI COME GLI ANTIELMINTICI, I  $\beta$ -BLOCCANTI, E IL SALBUTAMOLO HANNO MOSTRATO RIMOZIONE NULLA. GENERALMENTE LA RIMOZIONE è COMPRESA TRA IL 35-90%

Gruppo terapeutico	Concentrazione entrante nel WWTP (mg/d/1000 abitanti)	Concentrazione uscente dal WWTP (mg/d/1000 abitanti)	efficienza di rimozione [%]
NSAIDs	80-988	46-136	42-93
Analgesici	74-1149	25-121	13-95
Regolatori di lipidi	64-142	46-106	NE-61
Psicofarmaci	141-279	140-213	NE-24
Antagonista dei ricettori H <sub>2</sub>	6,9-44	7,1-38	NE-83
$\beta$ -bloccanti	63-159	74-132	NE-17
diuretici	241-668	125-279	12-81
antidiabetici orali	0,04-19	0,05-4	NE-99
antipertensivo	409-1340	66-694	NE-94
calcio-antagonisti	10-91	19-42	NE-65
antibiotici	174-1612	229-362	NE-85
farmaci antiaggreganti	0,3-6,1	0,5-2,9	NE-69
iperplasia prostatica(tamsulosin)	0,09-0,3	0,04-0,2	NE-71
$\beta$ -agonisti (salbutamolo)	0,1-1,7	1,1-3,2	NE-15
anticoagulanti (warfarin)	0,2-1	0,3-0,4	NE-59
agenti di contrasto (iopromide)	6966-22965	4394-11902	NE-61
antielmintici	1,1-3,1	2,4-3,9	NE-7

# RESE DI ABBATTIMENTO IN IMPIANTI DI DEPURAZIONE

- RIMOZIONE INCOMPLETA DEI PESTICIDI ACIDI
- RIMOZIONE DEL 90-95% DEGLI APEOs MA CONSEGUENTE FORMAZIONE DI APECs
- IL 60-65% DI TUTTI I COMPOSTI NONILFENOLICI SARÀ SVERSATO NEL CORPO IDRICO RICETTORE
- INCAPACITÀ DI CONVERTIRE IN BIOMASSA TUTTI GLI EDC

Composti	Eliminazione media [%]	Concentrazione negli effluenti (mg/l)	Principali prodotti di degradazione
Tensioattivi non ionici alchilfenoli etossilati	90-99	<0,1-350	APEC,CAPEC,AP
Prodotti farmaceutici			
Ibuprofene	65-90	0,37-0,60	
Diclofenac	69-75	0,06-0,81	
Acido Clofibrico	34-51	0,12-0,36	
Bezafibrato	83	1,1-2,2	
Naproxene	45-66	0,27-0,61	
Ketoprofene	69	0,02-0,38	
Gemfibrozil	46-69	0,31-0,40	
Carbamazepine	7	0,30-2,1	
Antisettici			
Triclosan	44-92	0,070-0,650	metil-triclosan
Pesticidi			
MCPP e MCPA	-	20-400	2-metil-4-Cl-fenolo
2,4-D	-	<20	2,4-diclorofenolo
2,4,5-T	-	<20	2,4-D;2,4-diclorofenolo

# CONCLUSIONI

- NECESSITÀ DI PROVVEDIMENTI NORMATIVI
- ESTREMA ETEROGENEITÀ
- DIFFICOLTÀ DI OSSERVAZIONE E QUANTIFICAZIONE
- NECESSITÀ DI STUDI DI TOSSICITÀ
- ALLO STATO ATTUALE GLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE E POTABILIZZAZIONE NON MOSTRANO UNA RIMOZIONE DEI CONTAMINANTI EMERGENTI COMPLETA.
- È NECESSARIO UN *UPGRADING* DEGLI IMPIANTI ESISTENTI CHE PREVEDA L'INSERIMENTO DEI TRATTAMENTI AVANZATI

An aerial photograph of a large, circular water treatment tank. The tank is filled with dark blue water, and a central metal structure, likely a clarifier or filter, is visible. The structure consists of a long, narrow walkway with railings extending from the edge towards the center. The tank is surrounded by a concrete curb and some green grass. The text "GRAZIE PER L'ATTENZIONE" is overlaid in the center of the image.

**GRAZIE PER  
L'ATTENZIONE**