

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI**

**“FEDERICO II”**

**Scuola Politecnica e delle Scienze di Base**

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l’Ambiente ed il Territorio  
(Classe delle Lauree magistrali in Ingegneria per l’Ambiente ed il Territorio, Classe LM-35)

Tesi di Laurea

**“Meccanismi di rimozione di due particolari contaminanti emergenti  
nei processi di depurazione convenzionali”**

**Relatore:**

Ch.mo Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

**Correlatore:**

Ing. Marco Race

**Candidata:**

Paola Pizzuti

M67000332

## ABSTRACT

Sostanze chimiche come farmaci, prodotti per la cura personale, biocidi, composti chimici industriali e detersivi vengono rilevati di frequente negli effluenti degli impianti di depurazione municipali. Le sostanze imputate vengono definite microinquinanti, perché la loro presenza nei corpi idrici è riscontrabile in concentrazioni molto basse (ng/L – μg/L), e emergenti, perché non sono ancora soggette ad una chiara ed unitaria regolamentazione a livello comunitario. Diversi studi hanno dimostrato gli effetti negativi che le suddette sostanze manifestano, non solo nei confronti degli ecosistemi acquatici, ma anche della salute umana. Oggetto di questo studio sono due contaminanti appartenenti alla classe dei conservanti: 2-Methyl-3-isothiazolinone (MIT) e il 1,2-Benzisothiazolinone (BIT). Il destino negli impianti di depurazione convenzionali e le relative interazioni con la biomassa nelle vasche di ossidazione biologica di questi composti sono state sporadicamente affrontate in letteratura, da qui la necessità di approfondirne lo studio. Sono stati indagati in particolare i meccanismi di biodegradazione e di adsorbimento attraverso test di rimozione delle due sostanze su fango attivo e fango inibito, ed è stato valutato l'impatto dei due contaminanti nei confronti della biomassa attraverso la valutazione dell'Indice Biotico del Fango (SBI) e saggi di inibizione della respirazione (per mezzo di un respirometro BM – Advance Surcis). In tutte le prove sperimentali il contaminante è stato testato in concentrazioni di 0.8-1 mg/L. I risultati delle indagini sperimentali inducono a ritenere che la rimozione dei due contaminanti avviene prevalentemente attraverso il meccanismo di adsorbimento governato dal processo di diffusione intraparticellare. Sono state valutate le costanti cinetiche del primo e del secondo ordine, la costante di Weber-Morris e il coefficiente di diffusione. Il meccanismo di adsorbimento è stato studiato anche con la valutazione delle isoterme, che si sono dimostrate essere del tipo Freundlich. Le indagini volte alla valutazione dell'impatto sulla biomassa hanno portato a concludere che entrambi i composti hanno un effetto inibente nei confronti della stessa, in particolare tale effetto risulta essere più importante per il MIT. Inoltre sono state realizzate alcune prove usando concentrazioni più vicine a quelle ambientali e prove in cui è stato testato l'effetto della miscela dei due contaminanti.

# CONTAMINANTI EMERGENTI

- ❑ Danni all' ecosistema acquatico
- ❑ Effetti sulla salute dell'uomo
- ❑ Non normati

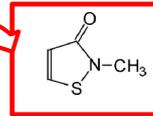


Farmaci

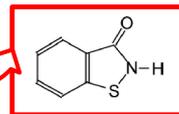


Conservanti

2-Metil-3-isotiazolinone  
(MIT)



1,2-Benzisotiazolinone  
(BIT)



COSMETICI



VERNICI



PROCESSI INDUSTRIALI

## OBIETTIVI

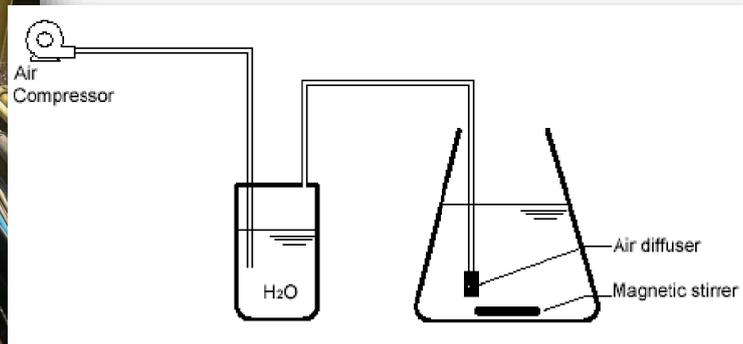
### MECCANISMI RIMOZIONE:

- ❑ **Biodegradazione** : trasformazione demolitiva operata da microrganismi
- ❑ **Adsorbimento** : interazione chimico/fisica con superficie solida

### TOSSICITÀ BIOMASSA



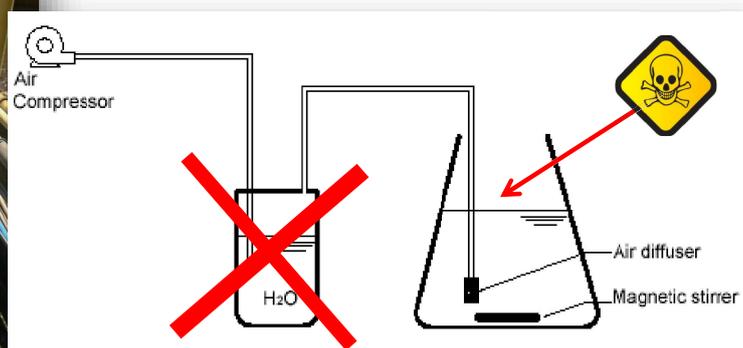
# TEST DI RIMOZIONE CON FANGO ATTIVO (BIODEGRADAZIONE)



- ❑ 5 gSV/L + soluzione a base di nutrienti inorganici
- ❑ 0.8 mg/L di contaminante
- ❑ Prelievi a  $\Delta t$  prefissati



# TEST DI RIMOZIONE SU FANGO INIBITO CON NaN<sub>3</sub> (ADSORBIMENTO)



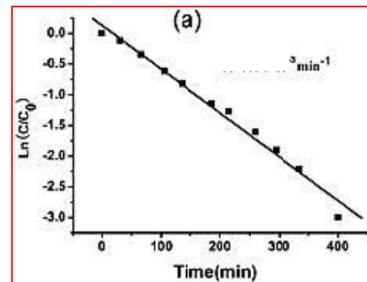
- ❑ 5 gSV/L + 20% w/w NaN<sub>3</sub>
- ❑ 0.8 mg/L di contaminante
- ❑ Prelievi a  $\Delta t$  prefissati



# MODELLI CINETICI

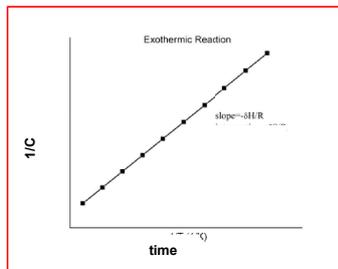
- ❑ Cinetica del I ordine

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_I * t$$



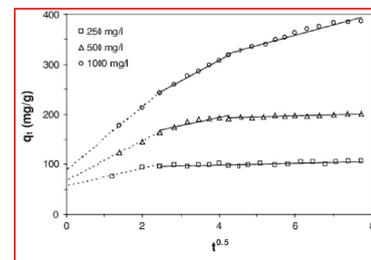
- ❑ Cinetica del II ordine

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + K_{II} * t$$

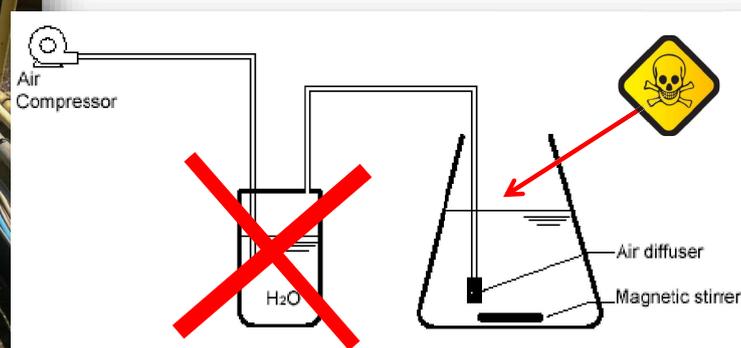


- ❑ Cinetica di Weber - Morris

$$q_t = K_{WB} * t^{1/2} + C$$



## TEST PER LA DETERMINAZIONE DELLE ISOTERME DI ADSORBIMENTO



$$q_{eq} = (C - C_0) * V/m$$

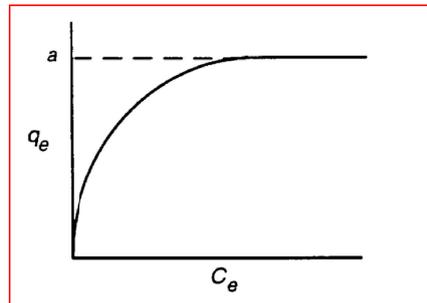
- ❑  $C_{eq}$  : concentrazione sostanza disciolta
- ❑  $q_{eq}$  : mg adsorbato/ g adsorbente



# MODELLI MATEMATICI DI ISOTERME

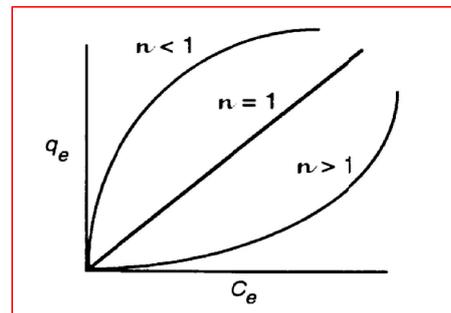
Langmuir

$$q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e}$$



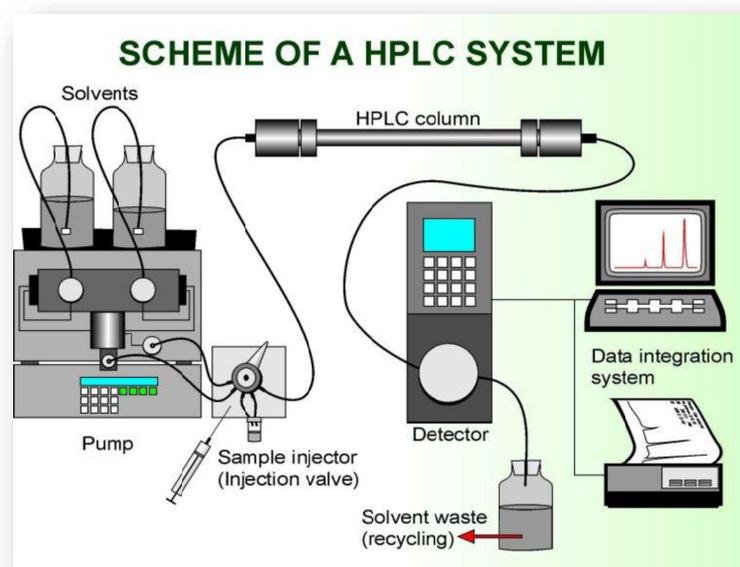
Freundlich

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$



## ANALISI

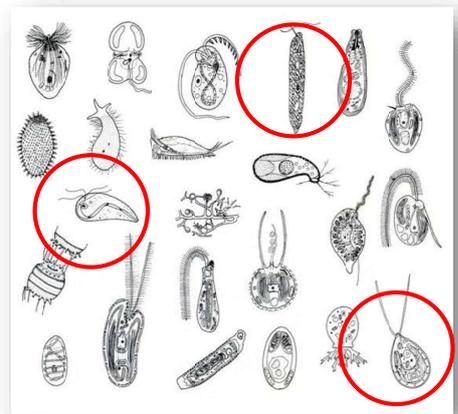
- ❑ Determinazione delle concentrazioni dei campioni con analisi HPLC



# SLUDGE BIOTIC INDEX (SBI)

## Campioni

- 0 mg/L BIT/MIT
- 0.8 mg/L BIT
- 0.8 mg/L MIT
- 0.8 mg/L BIT + 0.8 mg/L MIT
- 3.2 µg/L BIT
- 0.6 µg/L MIT
- 3.2 µg/L BIT + 0.6 µg/L MIT



Valore SBI	Classe	Giudizio
8 - 10	I	Fango ben colonizzato e stabile, ottima attività biologica; alta efficienza depurativa.
6 - 7	II	Fango ben colonizzato e stabile, attività biologica sub-ottimale; discreta efficienza depurativa.
4 - 5	III	Insufficiente depurazione biologica dell'impianto; mediocre efficienza depurativa.
0 - 3	IV	Cattiva depurazione biologica dell'impianto; bassa efficienza depurativa.

# PROVE RESPIROMETRICHE



## OBIETTIVO

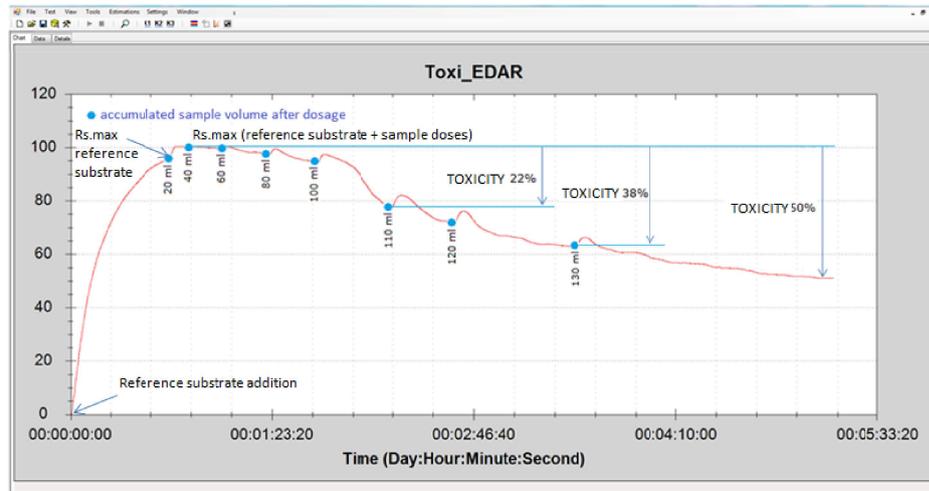
- Valutare l'effetto di MIT e BIT sui microorganismi misurando la velocità di respirazione

$$Rs = \frac{mg O_2}{mg \text{ microrganismi } * h}$$

## Respirometro BM-Advance (Surcis)

- Ossimetro
- pH-metro
- Insufflatore aria
- Ricircolo
- Stirrer
- Regolazione pH

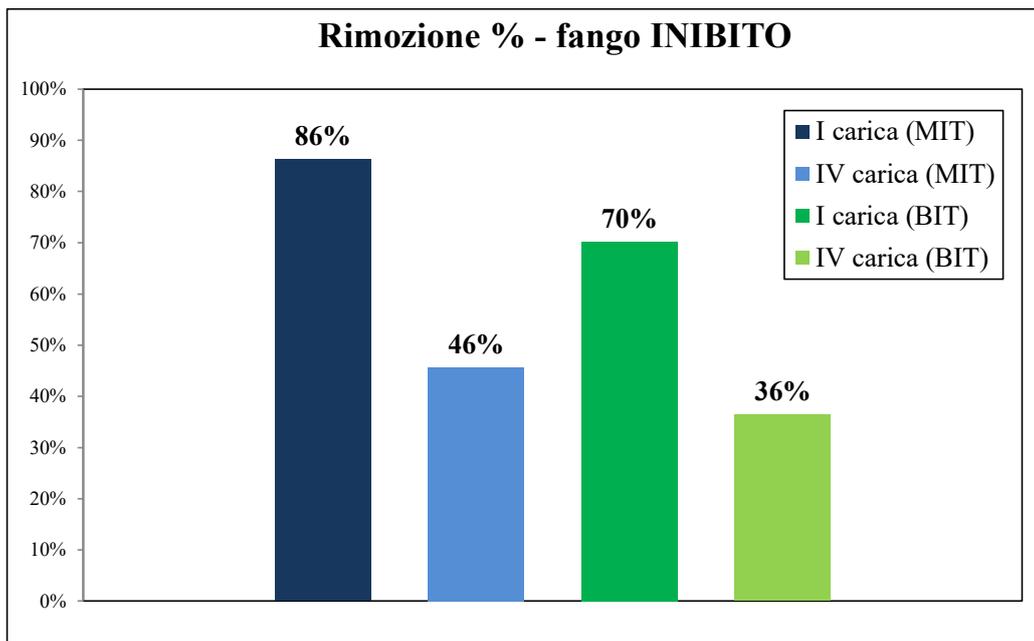
# PROVE RESPIROMETRICHE



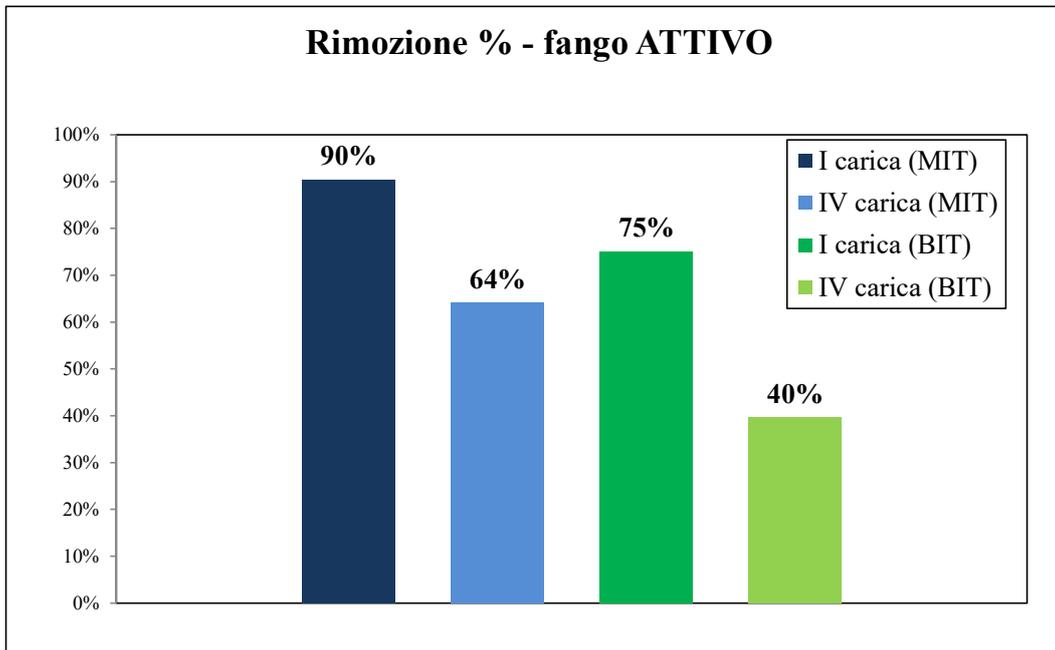
- IL di fango [SV]=1 g/L
- Condizioni endogene
- CH<sub>3</sub>COONa
- Rs max stabile
- Successive dosi di MIT / BIT (1 mg/L)

$$I(\%) = 100 * \frac{Rs \max - Rs \text{ tox}}{Rs \max}$$

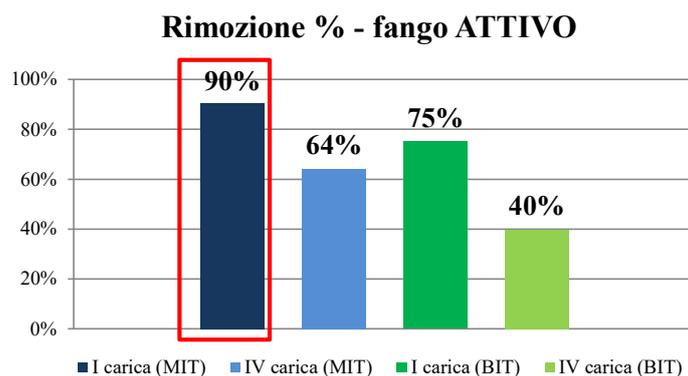
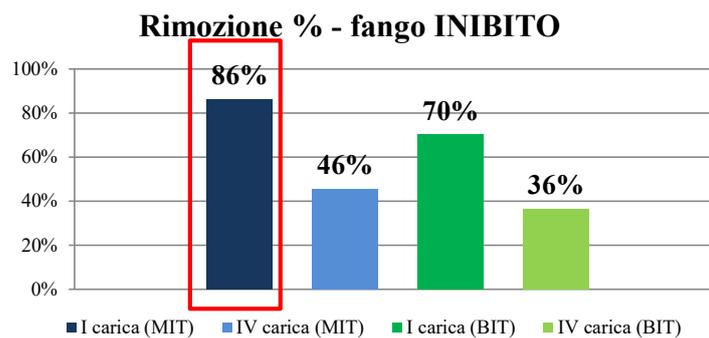
## RISULTATI: ADSORBIMENTO



# RISULTATI: BIODEGRADAZIONE

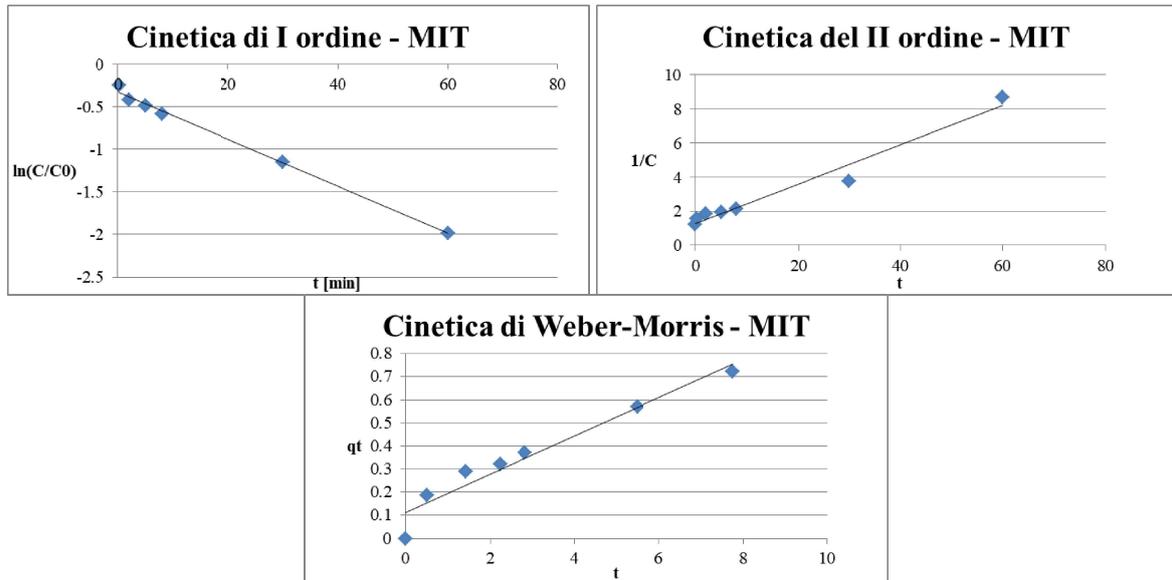


# ADSORBIMENTO VS BIODEGRADAZIONE



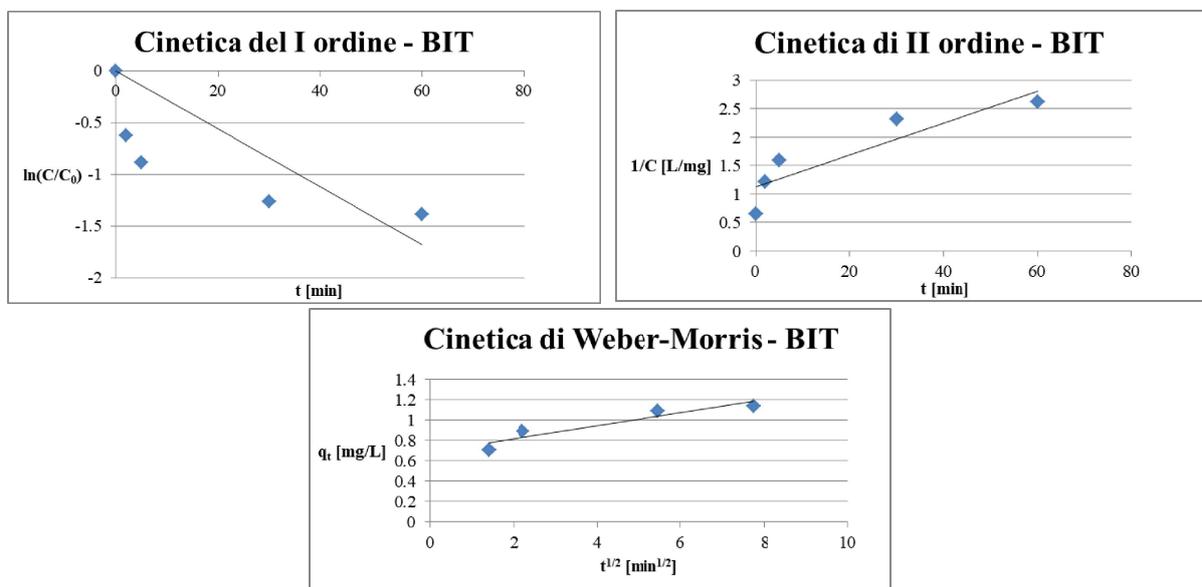
# RISULTATI: CINETICHE DI ADSORBIMENTO

MIT	I Ordine	II Ordine	Weber - Morris	Crank sferico	Crank cilindrico
R <sup>2</sup>	0.96	0.97	0.94	0.980	0.996
Costante	K <sub>I</sub> =0.029 [1/min]	K <sub>II</sub> =0.1154 [L/mg*t]	K <sub>WB</sub> =0.0829 [mg/L*t <sup>1/2</sup> ]	D=3.01E- 13 [m <sup>2</sup> /s]	D=5.01E-13 [m <sup>2</sup> /s]



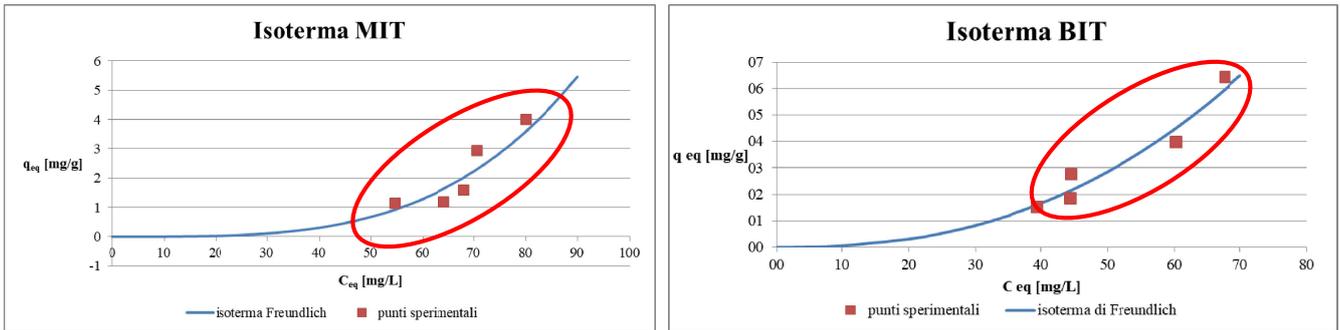
# RISULTATI: CINETICHE DI ADSORBIMENTO

BIT	I Ordine	II Ordine	Weber - Morris	Crank sferico	Crank cilindrico
R <sup>2</sup>	0.08	0.81	0.88	0.969	0.888
Costante	K <sub>I</sub> =0.0293 [1/min]	K <sub>II</sub> =0.1154 [L/mg*t]	K <sub>WB</sub> =0.0829 [mg/L*t <sup>1/2</sup> ]	D=7.01E-13 [m <sup>2</sup> /s]	D=8.00E-13 [m <sup>2</sup> /s]



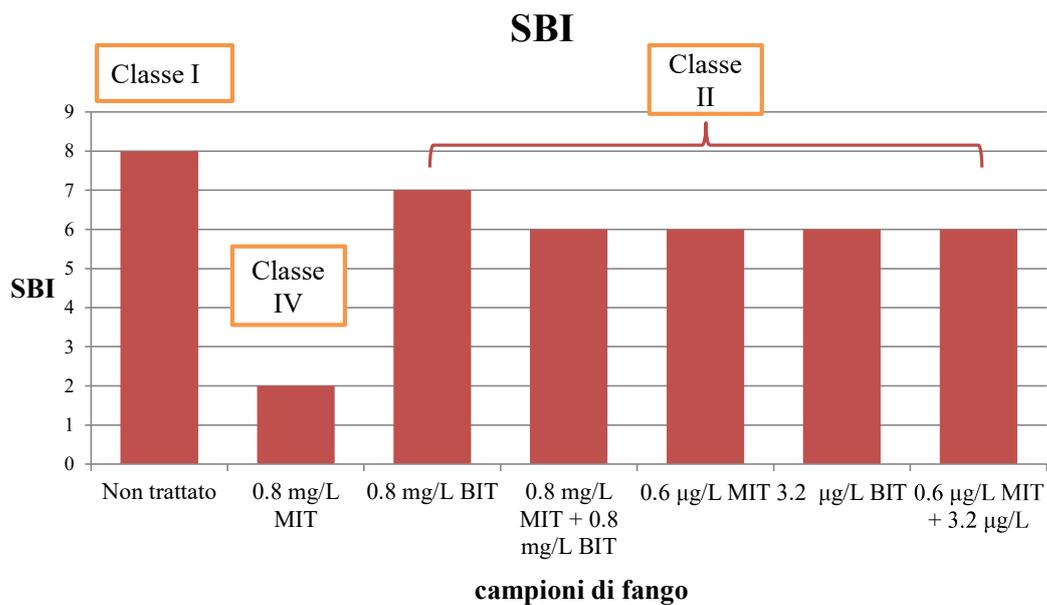
# RISULTATI: ISOTERME DI ADSORBIMENTO

T = 25 ± 2°C



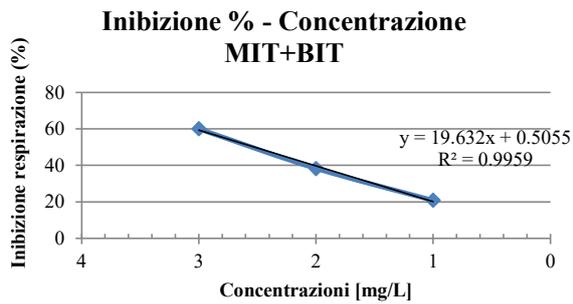
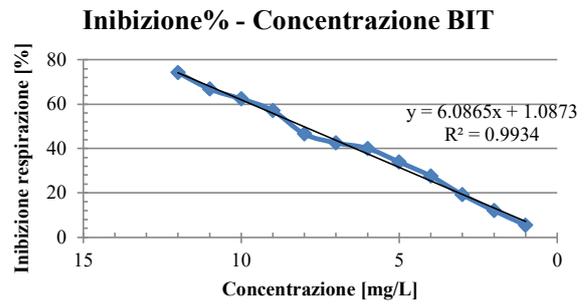
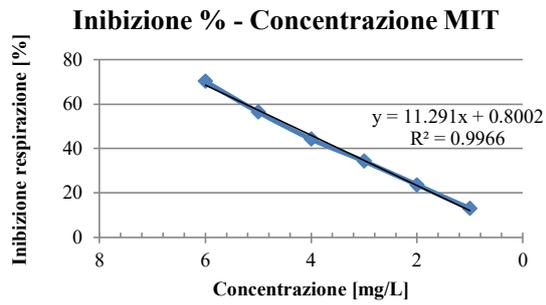
	n	Kf	RSD
MIT	0.27979	5.65848E-07	< 7
BIT	0.409182	0.00020128	< 15

# RISULTATI: SBI



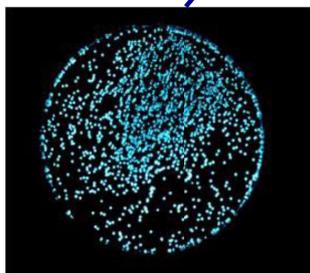
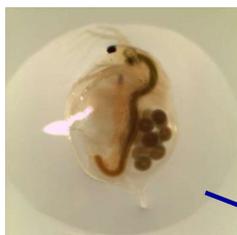
☐ Peggioramento di qualità del fango maggiore per MIT rispetto al BIT

# RISULTATI: RESPIROMETRIA



	EC50 [mg/L]	RSD
MIT	4.03	< 12
BIT	8.81	< 13
MIT + BIT	2.52	/

# RISULTATI: BIOINDICATORI



Bioindicatore	EC50 MIT [mg/L]	EC50 BIT [mg/L]	EC50 Mix [mg/L]	Effetto
<i>Daphnia magna</i>	1.5	1.9	2.4	antagonista
<i>Aliivirbio fischeri</i>	2.1	1.27	1.92	antagonista

# CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

- ❑ Meccanismo di rimozione preponderante: **ADSORBIMENTO**
- ❑ **Inibizione** della biomassa
- ❑ **Tossicità** nei confronti dei bioindicatori ***DAPHNIA MAGNA*** e ***VIBRIO FISCHERI***
- ❑ Esperimenti a **concentrazioni ambientali**