



RIFLESSIONI SULLO STATO DI ATTUAZIONE DELLA RIFORMA DELLE ARPA NELL'AMBITO DEL SNPA

LABORATORIO DI PROGETTAZIONE
STRATEGICA E ORGANIZZATIVA

Summer School residenziale AssoARPA
per l'Alta Dirigenza del SNPA

Cagliari, Fondazione di Sardegna
27, 28, 29 settembre 2017

Tecnologie per la rimozione dei contaminanti emergenti da acque e fanghi

Francesca Malpei
POLITECNICO DI MILANO

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale – Sezione Ambientale

- Sostanze prioritarie e contaminanti emergenti
- **Elementi base sui diversi trattamenti**, loro efficacia ed applicabilità
- **Esempi e casi di studio** in ambito potabile, depurazione acque reflue e fanghi depurazione
- **Conclusioni e spunti di discussione**

Contaminanti emergenti - Sostanze prioritarie

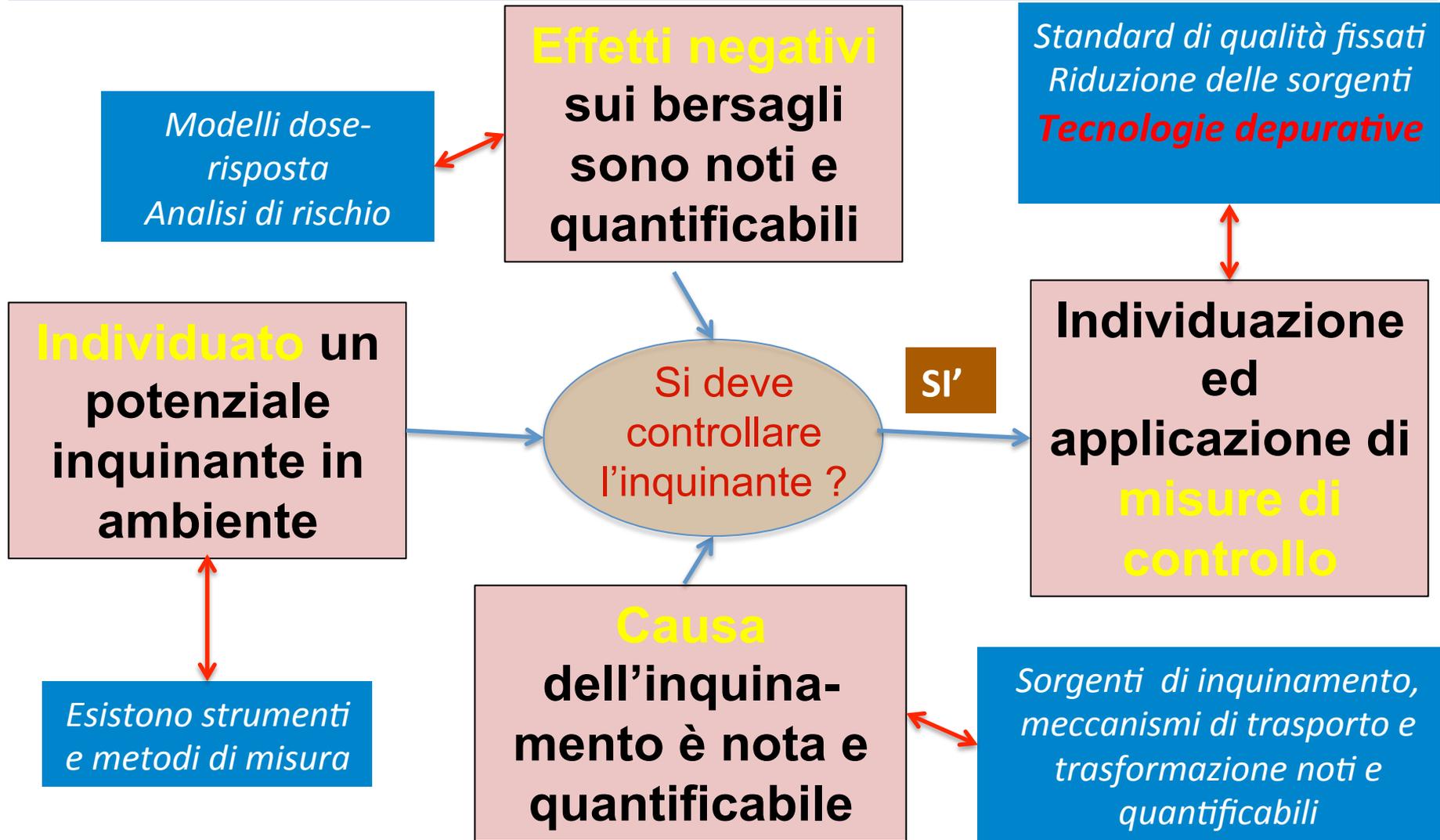
- Contaminanti emergenti: sostanze che **potrebbero essere in futuro regolamentate** in base alla loro (eco)tossicità, effetti sulla salute umana , dati di monitoraggio inerenti loro presenza e persistenza (NORMAN Network)
- Sostanze prioritarie**: sostanze per la quali sono definiti a livello europeo standard di qualità ambientale (EQS).
- Elenco, numero complessivo e valori EQS recentemente aggiornati con la Direttiva 2013/39/EU, che ha aggiunto ulteriori 12 sostanze rispetto all'elenco precedente (2008) e ha inserito 3 ulteriori sostanze in una **Watch List**.



Ubiquitari, molteplici sorgenti



Dall'individuazione al controllo.....



Sostanze **prioritarie** (ora n. 45) - **Esempi**

Sostanza*	SQA Media annua in acque interne ($\mu\text{g/L}$)	SQA Valore max ammissibile in acque interne ($\mu\text{g/L}$)
4- Nonilfenolo	0,3	2
Ottilfenoli		
Benzo (a) pirene (IPA)	$1,7 \times 10^{-4}$	0,27
PFOS e derivati	$6,5 \times 10^{-4}$	36

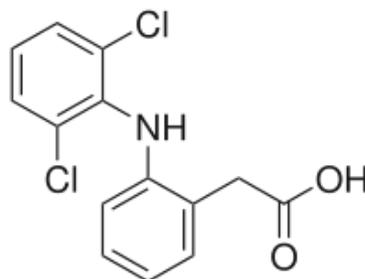
* *In rosso le prioritarie pericolose*



Contaminanti **emergenti** inseriti nella **Watch List** (Direttiva 2013/39/EU)

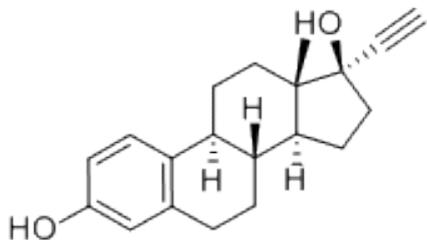
Diclofenac

(Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug)



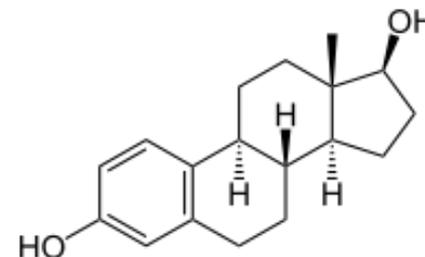
17 α -ethinyl-estradiol o EE2

(Contraceptive baby pill)



17 β -estradiol

(The predominant sex hormone present in females)



Applicabilità ed efficacia dei trattamenti: da cosa dipende ?

Descrittori delle caratteristiche molecolari e proprietà chimico-fisiche:

- × peso molecolare
- × solubilità
- × volatilità
- × polarità
- × adsorbabilità
- × biodegradabilità



Processi di trattamento:

- × **FISICI**: separazione tramite **membrane in pressione**, gravità, potenziale elettrico (elettrodialisi), cambiamento di fase, **adsorbimento fisico**
- × **CHIMICI**: ossidazione, **chemiadsorbimento**, scambio ionico
- × **BIOLOGICI**: degradazione mediata da batteri/funghi

- × solo i trattamenti di biodegradazione e ossidazione (chimica e/o termica) possono portare – in teoria - alla **mineralizzazione completa**
- × nella realtà sono **molto frequenti** le situazioni di **degradazione incompleta** e formazione **prodotti intermedi** (pari, meno o più tossici)



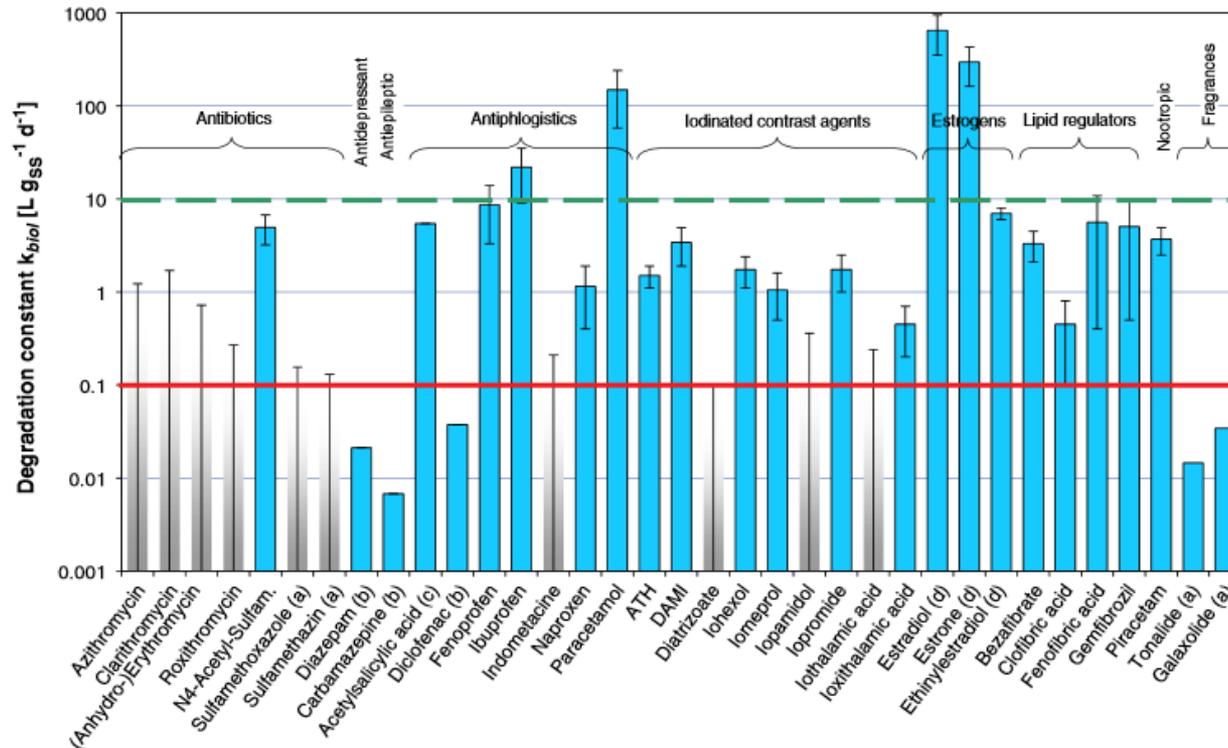
Efficacia ed applicabilità dei trattamenti per contaminanti emergenti/prioritari – **Problematiche**

Il comportamento dei microinquinanti negli impianti di trattamento è prevedibile, ma con **ampi margini di incertezza e variabilità**, a causa di:

- × **presenza in matrici complesse e multicomponenti (variabili nel tempo);**
- × **concentrazioni degli stessi contaminanti variabili nello spazio e nel tempo (es: farmaci);**
- × **studi pubblicati/test: prevalentemente svolti in condizioni «controllate/semisintetiche» o poco rappresentative delle condizioni impiantistiche;**
- × **le bassissime concentrazioni, la contemporanea presenza in più fasi, l'accuratezza analitica rendono difficile lo studio sia a scala reale che di laboratorio ⇒ ricorso a metodi di radiolabelling.**



Biodegradabilità di alcuni contaminanti emergenti



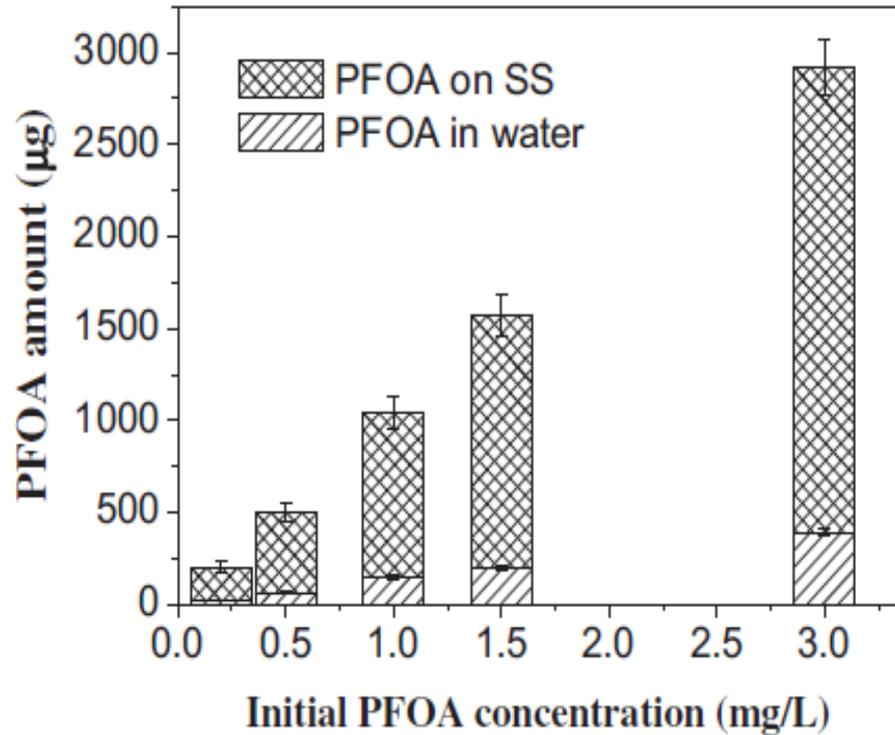
- $K_{biol} < 0,1$ L/gSS/d: nessuna rimozione
- $0,1 < K_{biol} < 10$ L/gSS/d: rimozione parziale
- $K_{biol} > 10$ L/gSS/d: rimozione del 90% o più

(Joss et al., 2008)



Ripartizione solido – liquido

in un'acqua superficiale da potabilizzare



(Deng et al, 2011 Wat.Res.)



Potabilizzazione

Acque superficiali e sotterranee: obiettivo di rimozione sono i macroinquinanti ed i **microinquinanti convenzionali:**

- ✘ materiale in sospensione e torbidità,
- ✘ sostanza organica di origine naturale (NOM, Natural Organic Matter),
- ✘ microrganismi ed alghe,
- ✘ inquinanti specifici di origine naturale e/o antropica,
- ✘ sottoprodotti di disinfezione (DBPs).



Schemi di potabilizzazione per acque superficiali

Acque superficiali: filiere standard per la rimozione di inquinanti convenzionali, ma di norma **presenti alcuni dei processi potenzialmente adeguati per rimuovere microinquinanti e contaminanti emergenti:**

- ✗ **adsorbimento su carbone attivo** → attualmente **BAT** (**B**est **A**vailable **T**echnology)
- ✗ **ozonizzazione** → eventualmente **potenziabile con aggiunta di UV o H₂O₂**
- ✗ **disinfezione con radiazione UV** → eventualmente **potenziabile con aggiunta di H₂O₂**



Schemi di potabilizzazione per acque sotterranee

Acque sotterranee: filiere “non standard” perché variabile la tipologia di inquinanti presenti.

Non sempre sono già presenti i processi potenzialmente adeguati per rimuovere i microinquinanti.

Rimozione di Fe^{2+} per aerazione: **non adeguabile direttamente** per la rimozione di microinquinanti

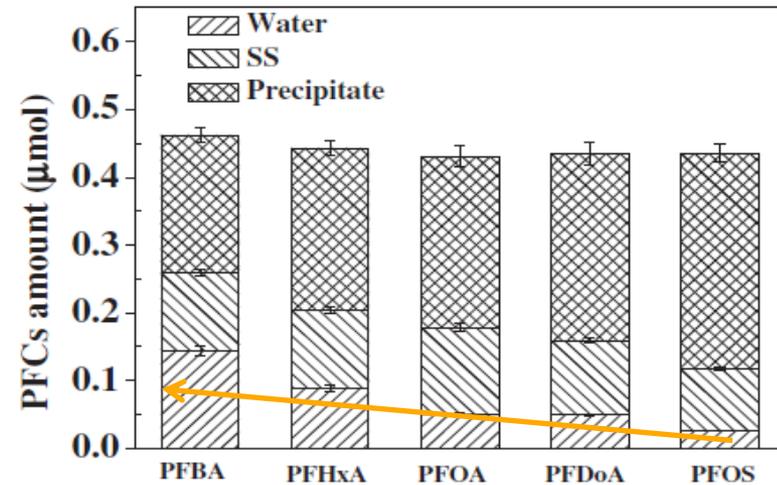
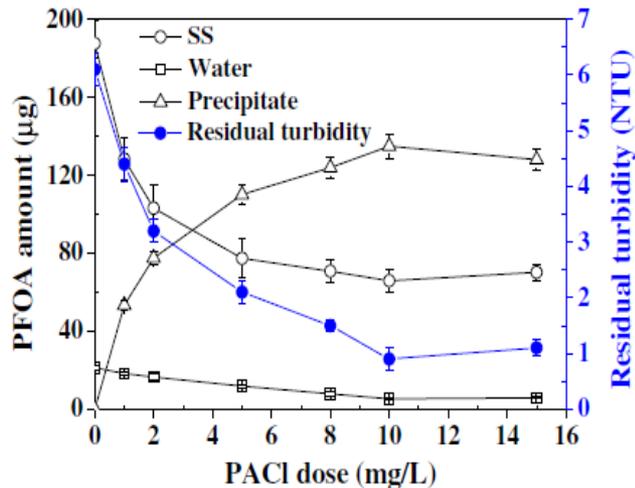


Rimozione di **solventi e pesticidi per adsorbimento su GAC:** **adeguabile** per la rimozione di microinquinanti



Chiariflocculazione: rimozione emergenti e prioritari

Processo che porta alla **rimozione di solidi colloidal**
e sospesi e delle sostanze su questi adsorbiti



$C_0 = 0,46 \mu\text{mol/L}$ ($\approx 200 - 250 \mu\text{g/L}$); PACI = 10 mg/L (29% Al_2O_3)

- **Rimozione PFOS > PFOA**
- **rendimenti peggiorano all'aumentare del rapporto PFAS/PACI**

0,05 $\mu\text{mol/L} \approx 22 \mu\text{g/L}$
(se dosato da solo $\approx 5 \mu\text{g/L}$)

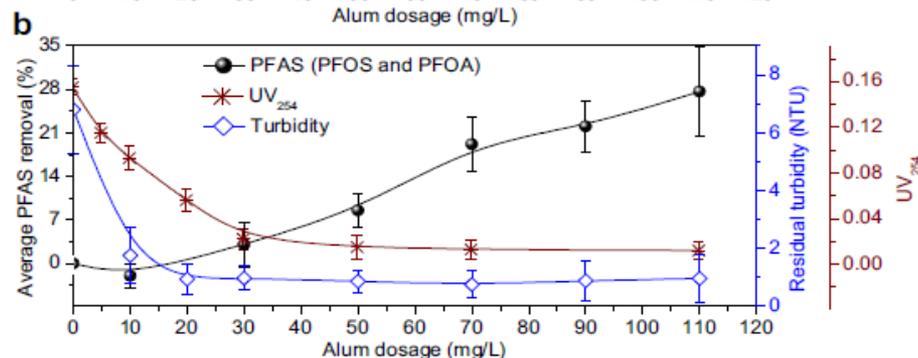
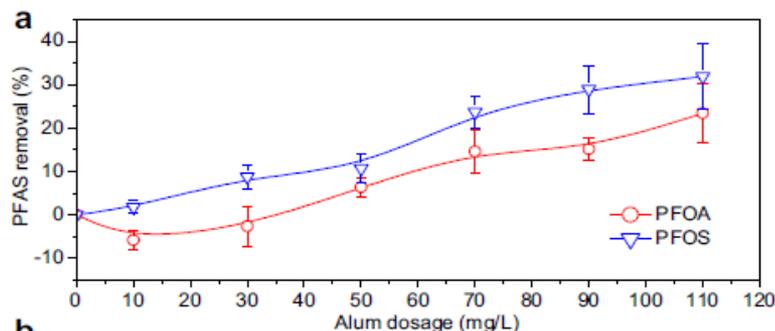
0,01 $\mu\text{mol/L} \approx 5 \mu\text{g/L}$

(Deng et al., 2011 Wat. Res.)



Chiariflocculazione: rimozione emergenti e prioritari

- ✗ Coagulante: Alum (solfato Al)
- ✗ PFOA/PFOS = 100 µg/L
- ✗ Acqua superficiale sintetica



Limiti sul potabile

Paese	Valore limite PFOS [µg/L]	Valore limite PFOA [µg/L]	Riferimento
UE	-	-	98/83/EC
Germania	0,3	-	Roos et al., 2008
Paesi Bassi	0,53	-	Schriks et al., 2010
UK	0,3	-	HPA UK, 2007
USA	0,2	0,4	US EPA, 2009 (provisional health advisories)
Regione Veneto = 30 ng/L			

CF può essere efficace (30 – 90%) per la rimozione di PFOA e PFOS, quando presenti in concentrazioni da µg/L a mg/L

>> PRE-TRATTAMENTO

(Xiao et al., 2013 Wat. Res.)



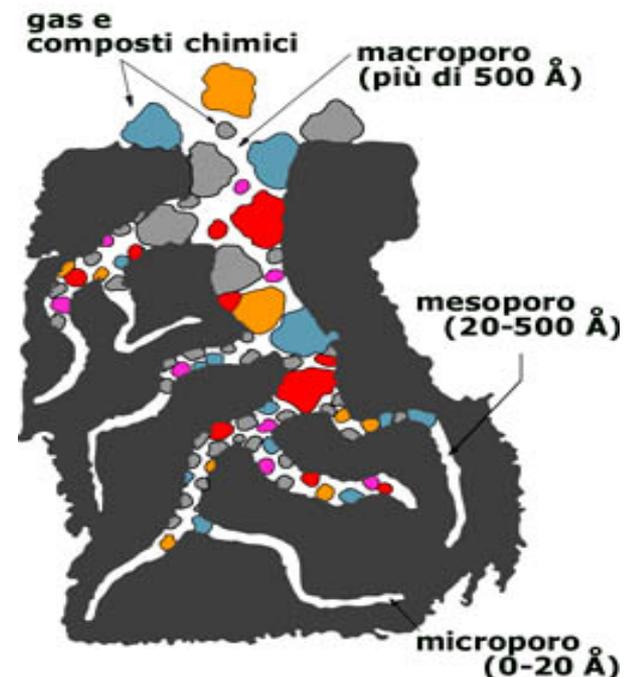
Processi di adsorbimento

Processo chimico-fisico di trasferimento di massa nel quale le molecole di contaminanti sono trattenute sulla superficie di solidi porosi, all'interfaccia solido-liquido, per effetto di **legami di natura sia fisica che chimica**.

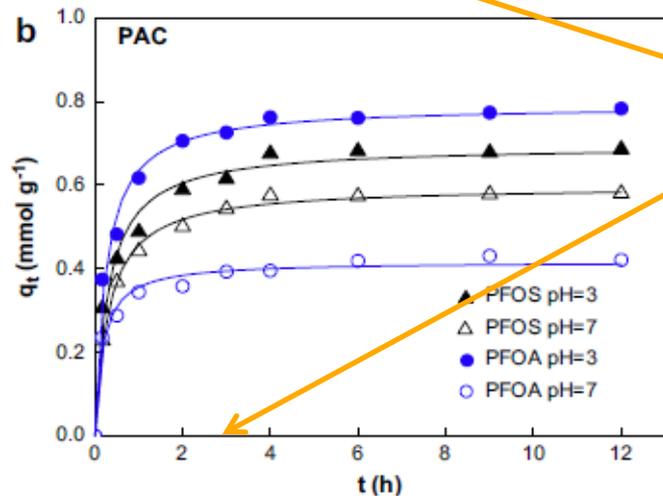
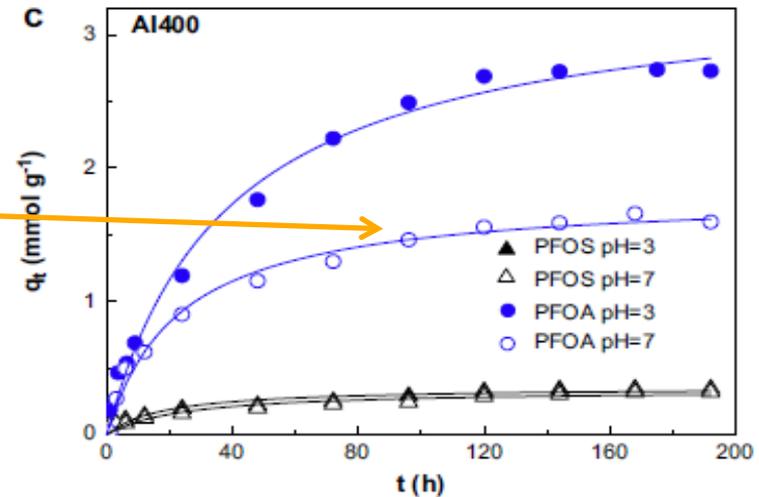
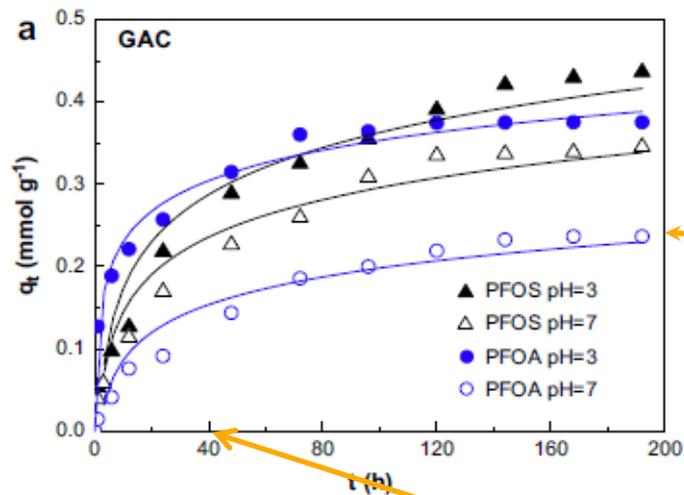
Il solido poroso convenzionalmente utilizzato è il **CARBONE ATTIVO** (GAC, in forma granulare, o PAC, in forma di polvere).

L'efficacia sulla singola sostanza è da valutarsi **ANCHE** con riferimento alla presenza di altri composti organici nella matrice acquosa (**competizione**), cinetica del processo (EBCT: tempo contatto).

Equilibrio dinamico, possibilità **di rilascio di sostanze prima adsorbite**



Processi di adsorbimento



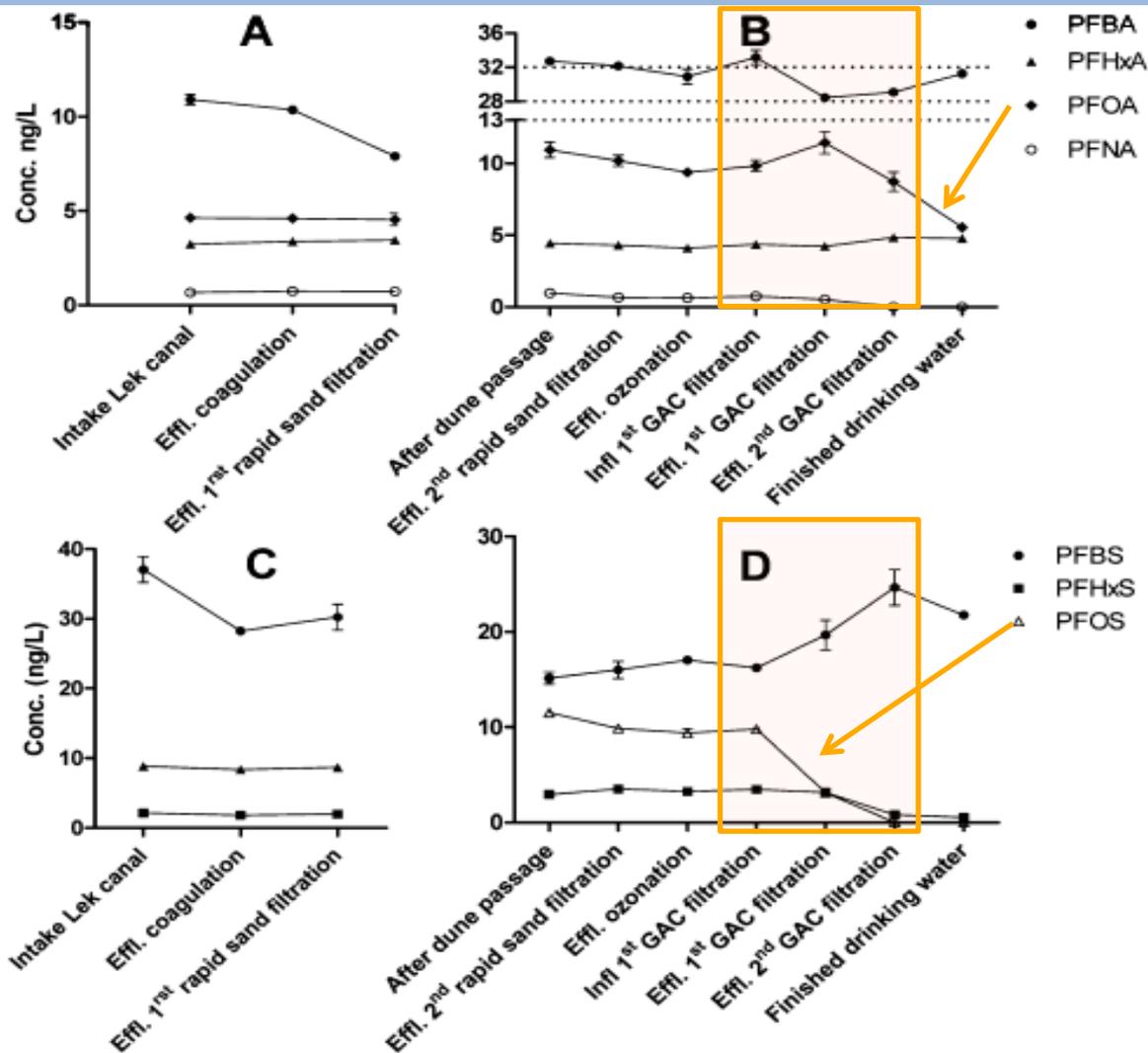
- ✗ Cinetiche e capacità: PAC > GAC
- ✗ Adsorbimento su CA:
PFOS > PFOA
- ✗ Adsorbimento su Amberlite:
PFOA > PFOS

(Yu et al., 2009 Wat.Res.)



Processi di adsorbimento

Impianto Potabilizzazione Leiduin (Amsterdam)



Rimozione:
PFOS > PFOA

PFBA – PFBS: modeste o
negative

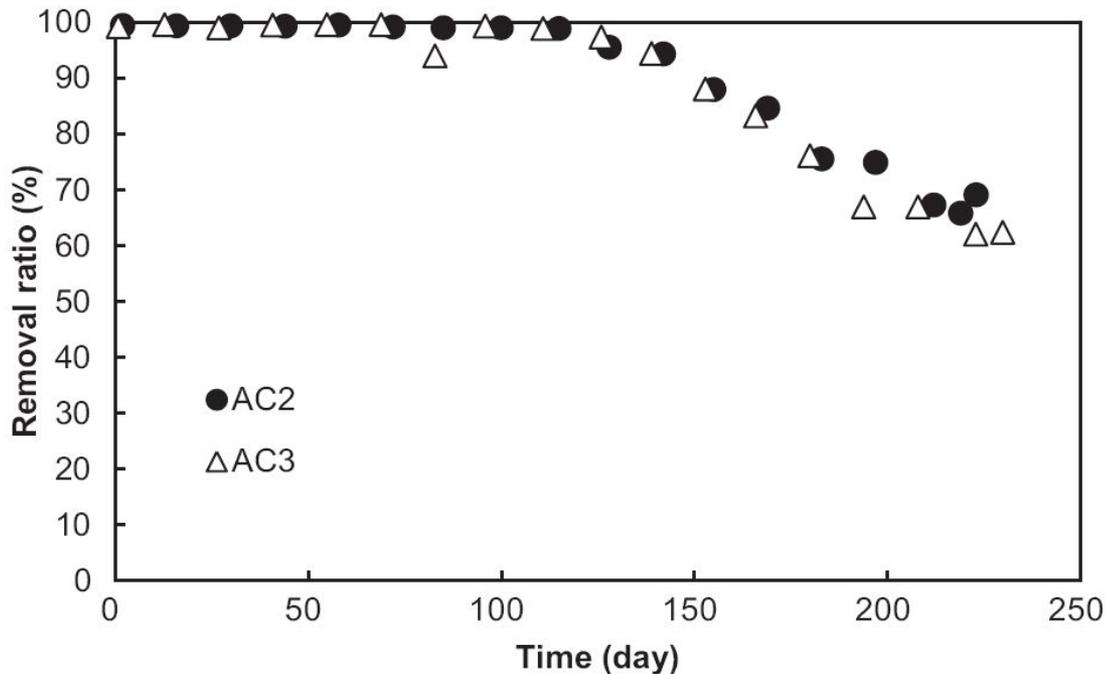
(Eschauzier et al., 2012 Env.Sci.Tech)



Processi di adsorbimento

Impianto potabilizzazione Osaka

Concentrazione	PFOS [ng/L]	PFOA [ng/L]
Ingresso	2,3÷3,9	28÷44
Uscita	< 0,50	<0,70÷13



valori < 0,70 ng/L nei primi 120 giorni, poi progressivo incremento nei successivi 120 giorni

(Takagi et al., 2011)

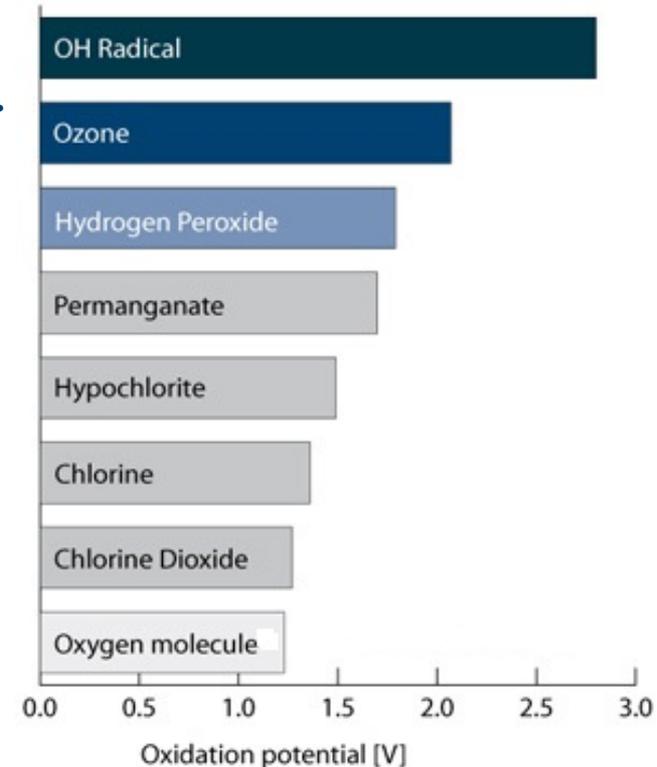
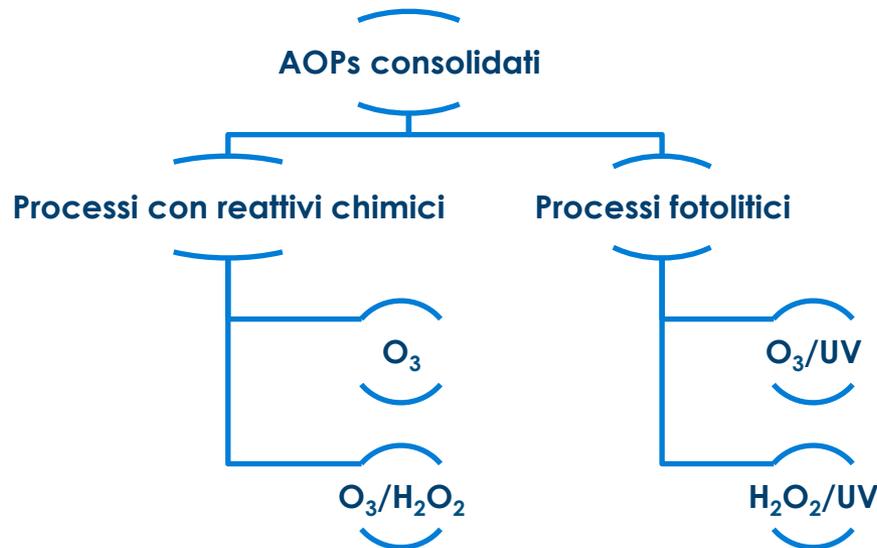


Processi di ossidazione

Ossidazione chimica di microinquinanti organici, ad opera di forti ossidanti.

Gli **ossidanti convenzionalmente utilizzati**, singolarmente o in combinazione tra loro e/o con la radiazione ultravioletta (UV), sono

- ✗ ozono (O_3),
- ✗ perossido di idrogeno (H_2O_2),
- ✗ specie radicaliche, specialmente radicali idrossilici (OH^\bullet).



Processi di ossidazione

Ossidazione chimica di microinquinanti organici, ad opera di forti ossidanti.

Gli ossidanti convenzionalmente utilizzati, singolarmente o in combinazione tra loro e/o con la radiazione ultravioletta (UV), sono:

× ozono (O_3),

× pero

× spec

Fattori di influenza:

× presenza di **particolato**,

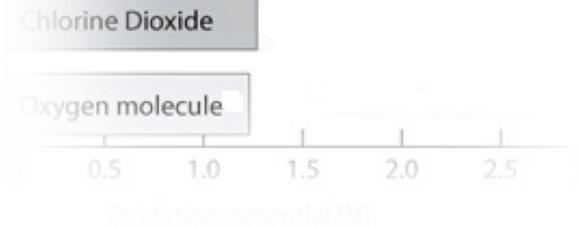
× trasparenza nel caso di utilizzo di UV,

× **scavenger** dei radicali come l'alcalinità,

× **pH**,

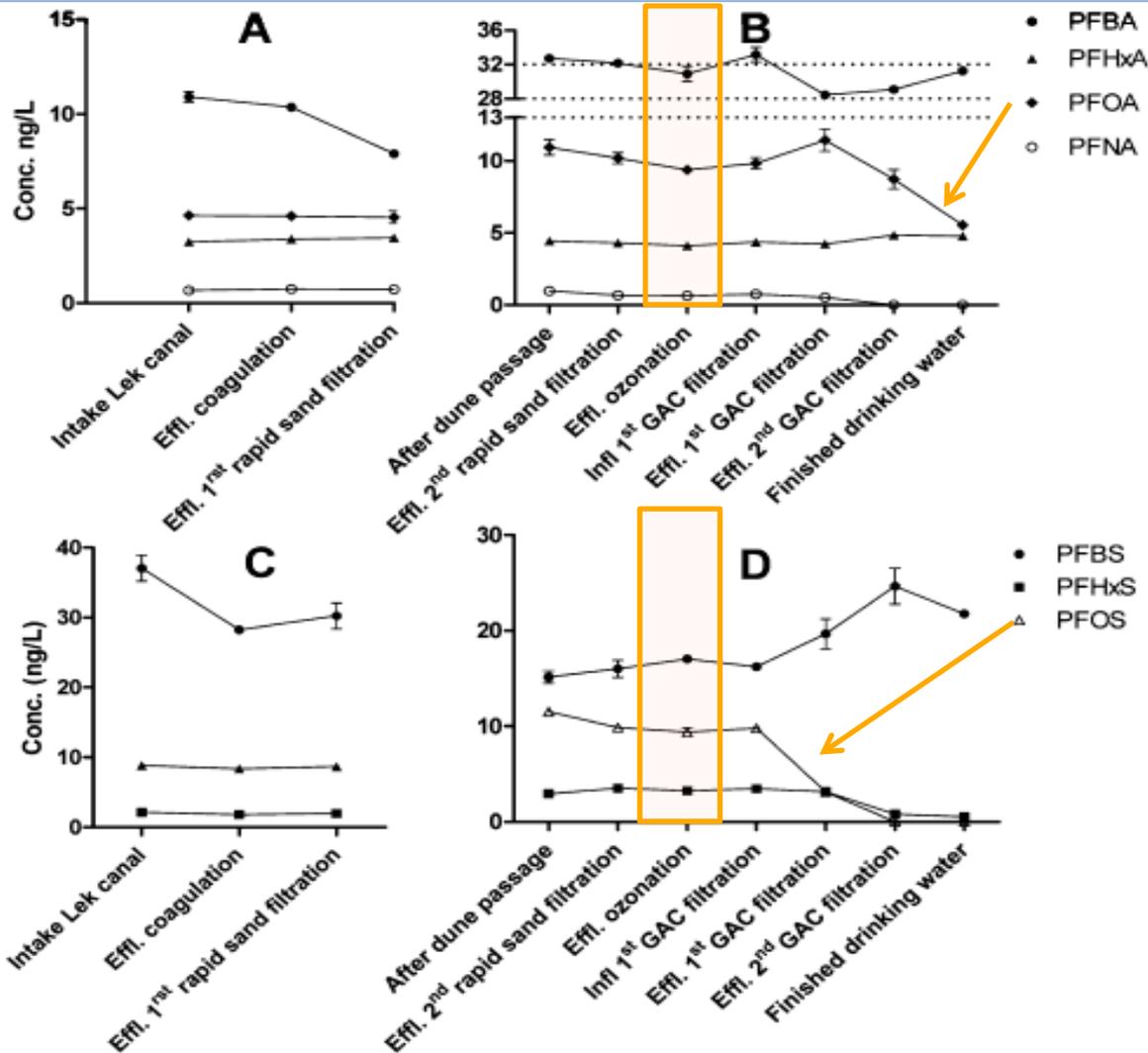
× presenza di **altri composti organici/inorganici ossidabili in (NOM, altri inquinanti)**

Proce



Ozonizzazione

Impianto Potabilizzazione Leiduin (Amsterdam)



Rimozione con O₃:
modesta

Rimozione con AOP:
assenza di dati, studi a
scala labo

(Eschauzier et al., 2012 Env.Sci.Tech)



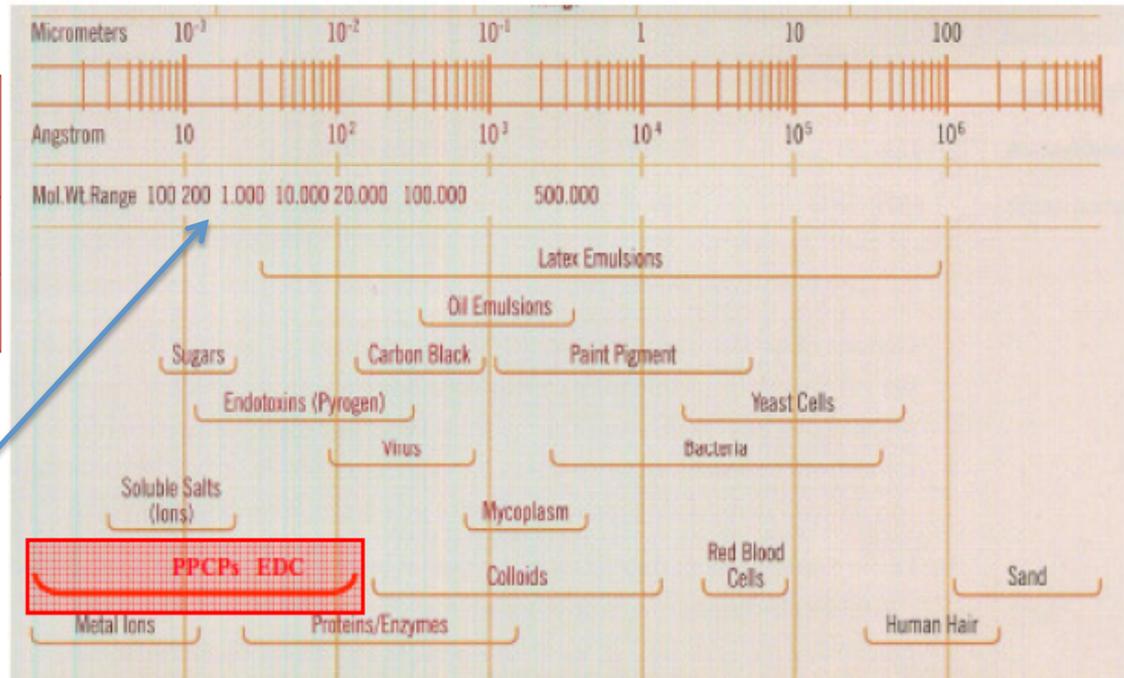
Processi a membrana (OI, NF)

Meccanismi di rimozione:

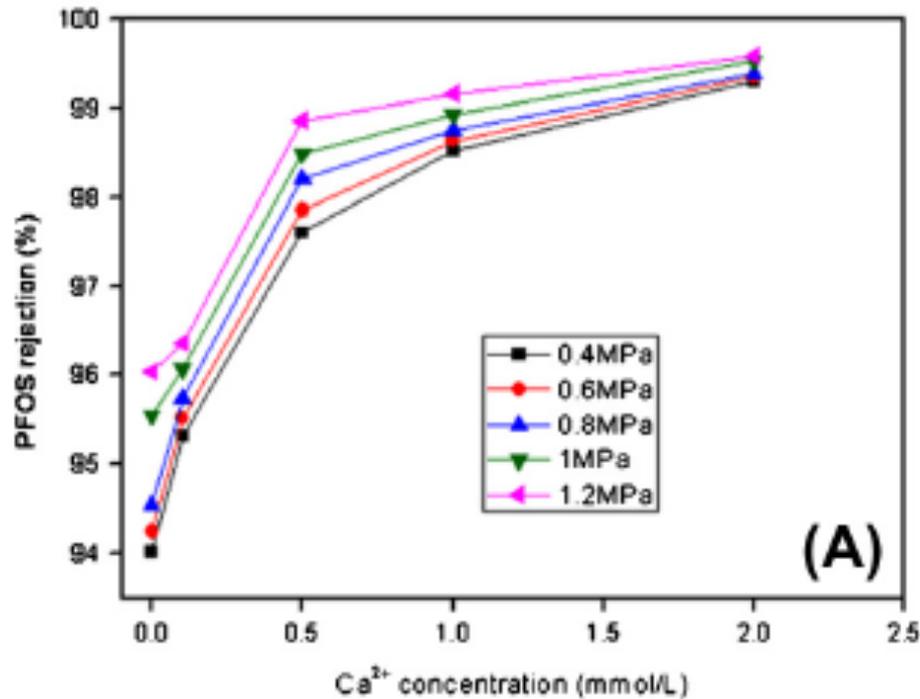
- ✗ Stacciatura dimensionale
- ✗ Repulsione elettrica (potenziale Z della membrana, pH)
- ✗ Adsorbimento sulla membrana (idrofilo/idrofobo \Rightarrow LogK_{ow})

MWCO [Dalton] (Molecular Weight Cut-Off)	
NF	200÷500
OI	< 100

PFOS/PFOA



Processi a membrana (OI, NF)



NF: Dow NF270 (200 dalton)

PFOS: 100 $\mu\text{g/L}$

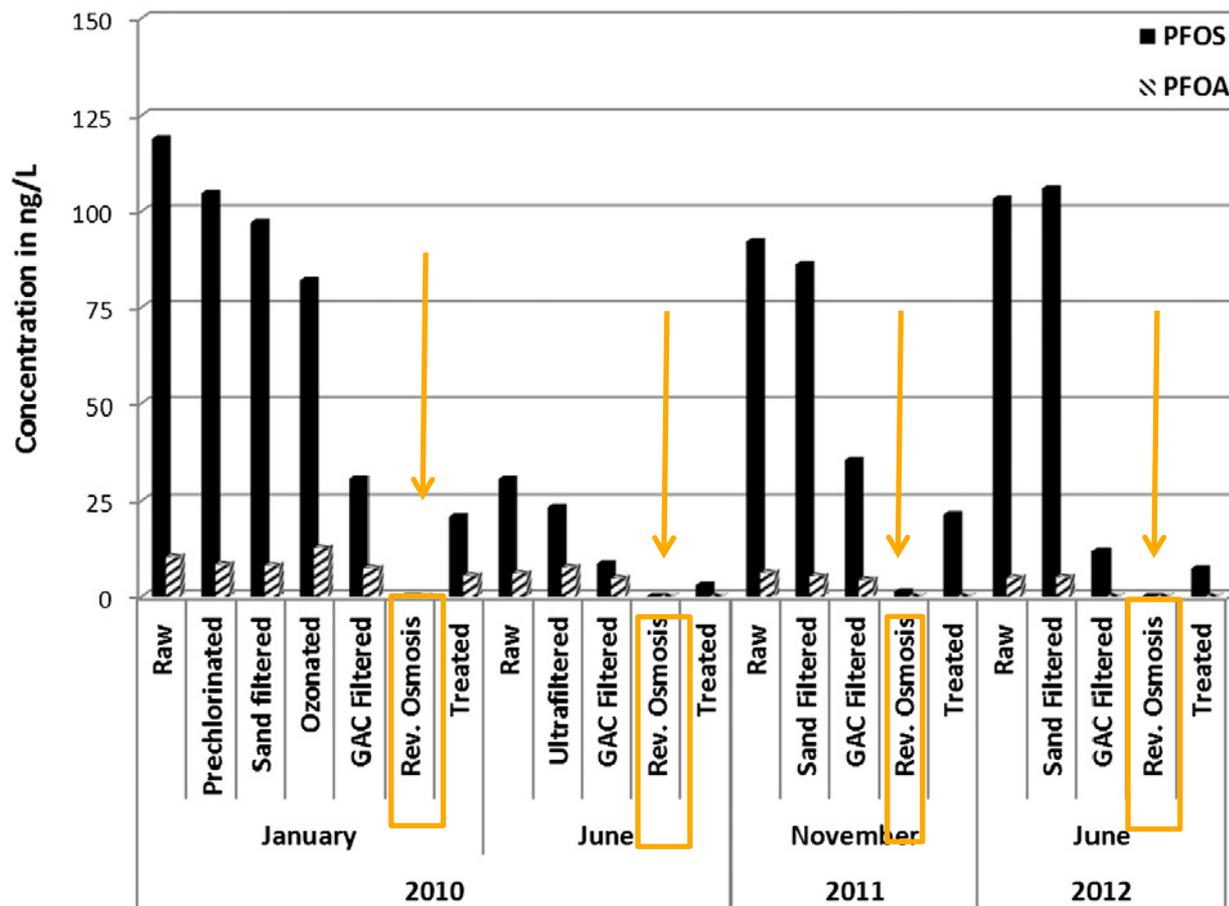
Rimozioni: da 94 a oltre 99 %

Zhao et al., 2013, Chem. Eng. J



Processi a membrana (OI, NF)

Potabilizzatore di Barcellona – Linea con OI

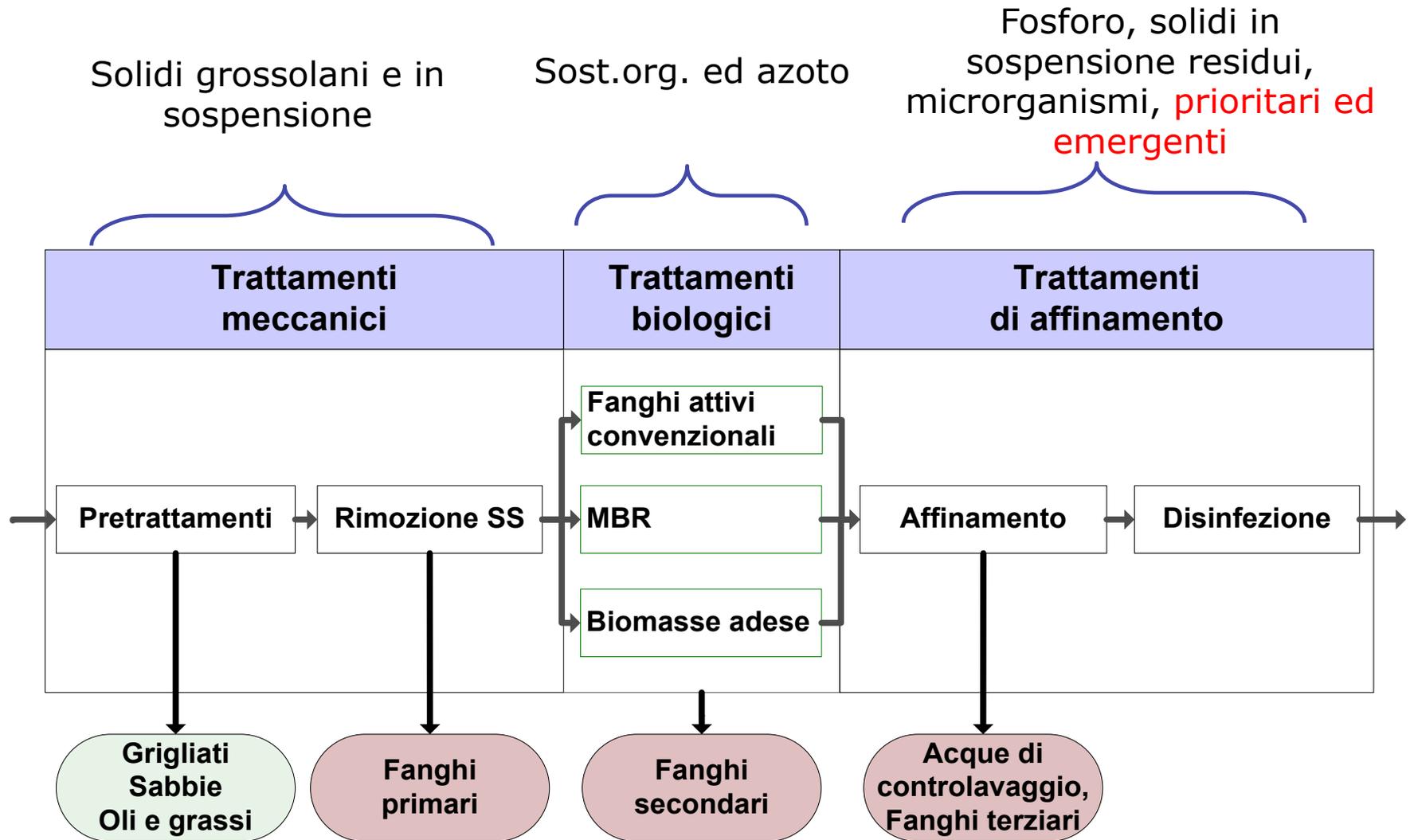


$\eta_{\text{PFOS}} > 99\%$

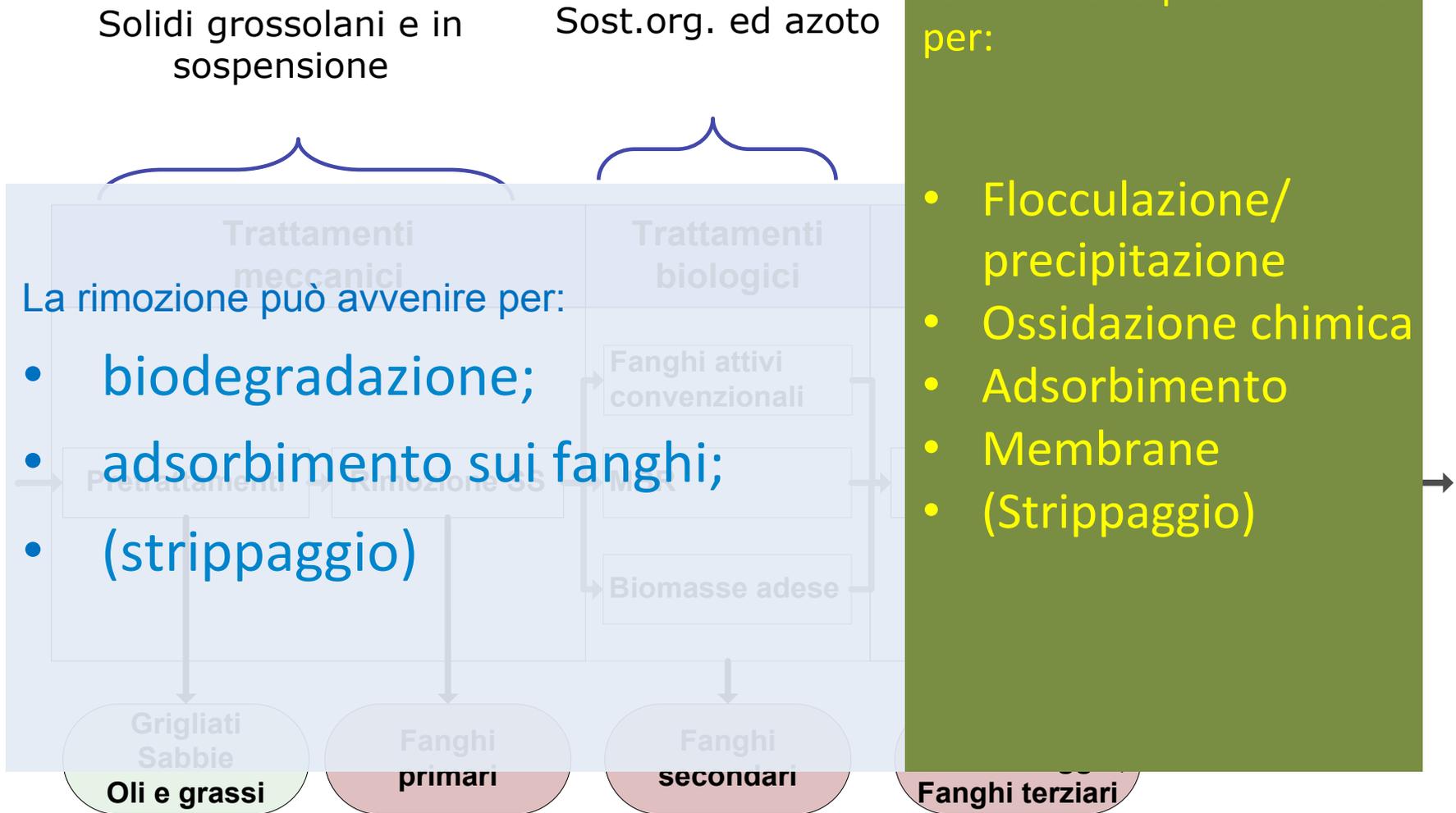
(Flores et al. 2013 Sci. Total Env.)



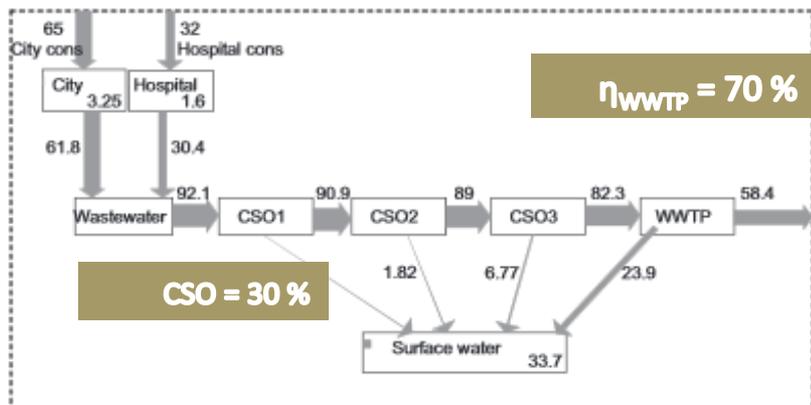
Depurazione convenzionale acque reflue municipali



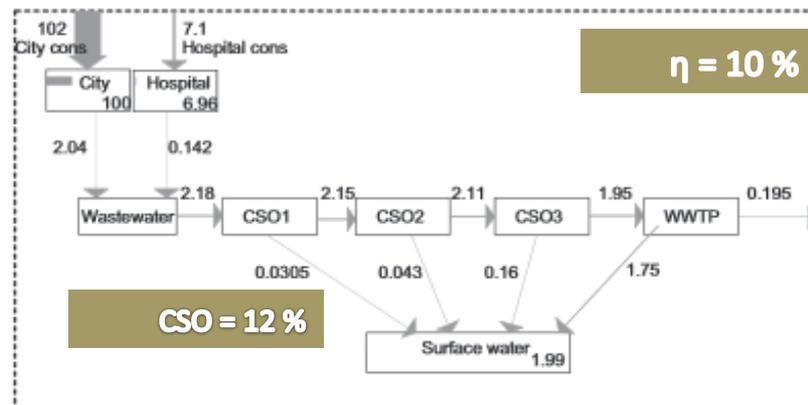
Depurazione convenzionale: **vie di rimozione emergenti e prioritari**



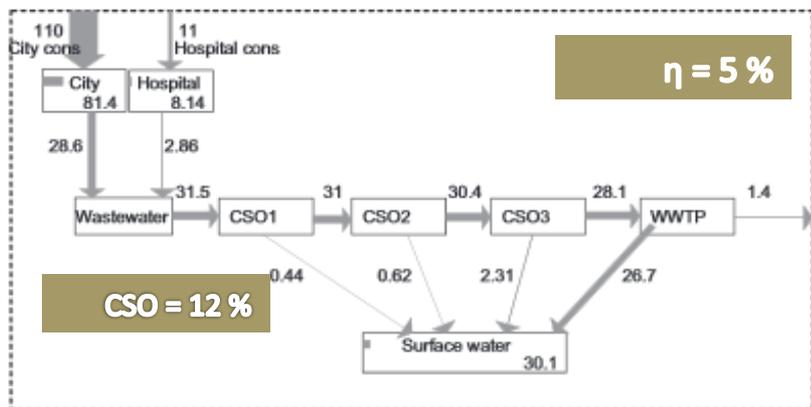
Carichi annuali farmaci ai corpi idrici da sfioratori e depuratori Losanna – Baia di Vidy Lago di Ginevra (CH)



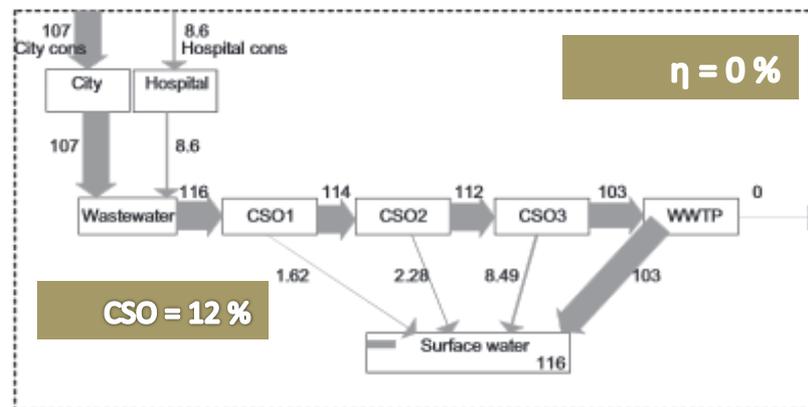
Ciprofloxacin



Carbamazepine



Diclofenac



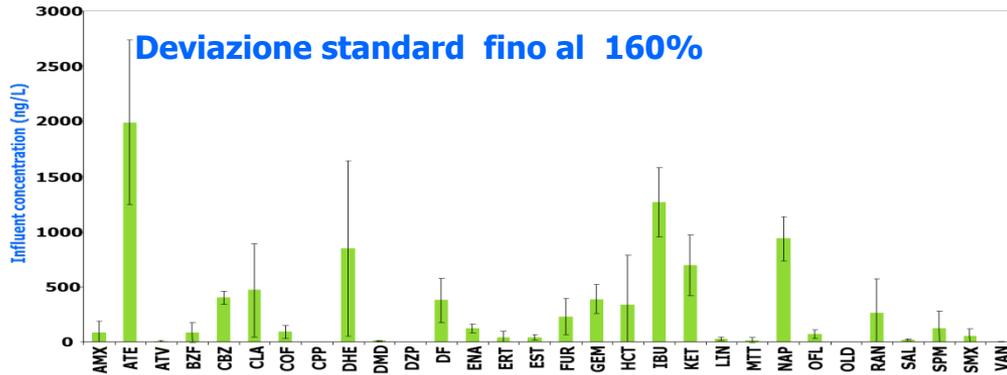
Gabapentine

Il carico relativo associato agli sfioratori è tanto maggiore quanto minore la rimozione conseguita in impianto sul contaminante specifico

(Chevre et al., Wat.Res., 2013)



Farmaci: confronto rimozioni (EC project MBR Train 2007-2009)

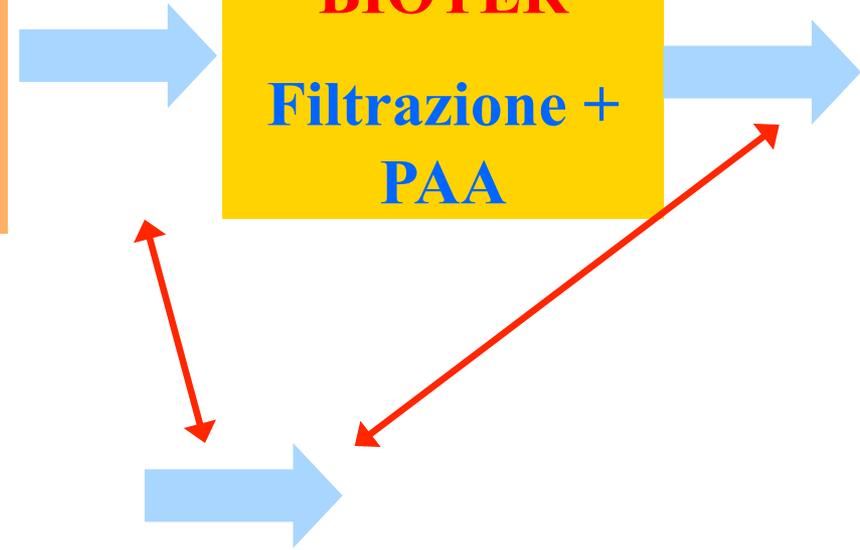



 ID Milano Nosedo
 $Q_{media}: 432.000 \text{ m}^3/\text{d}$

BIO
 Fanghi attivi
CAS

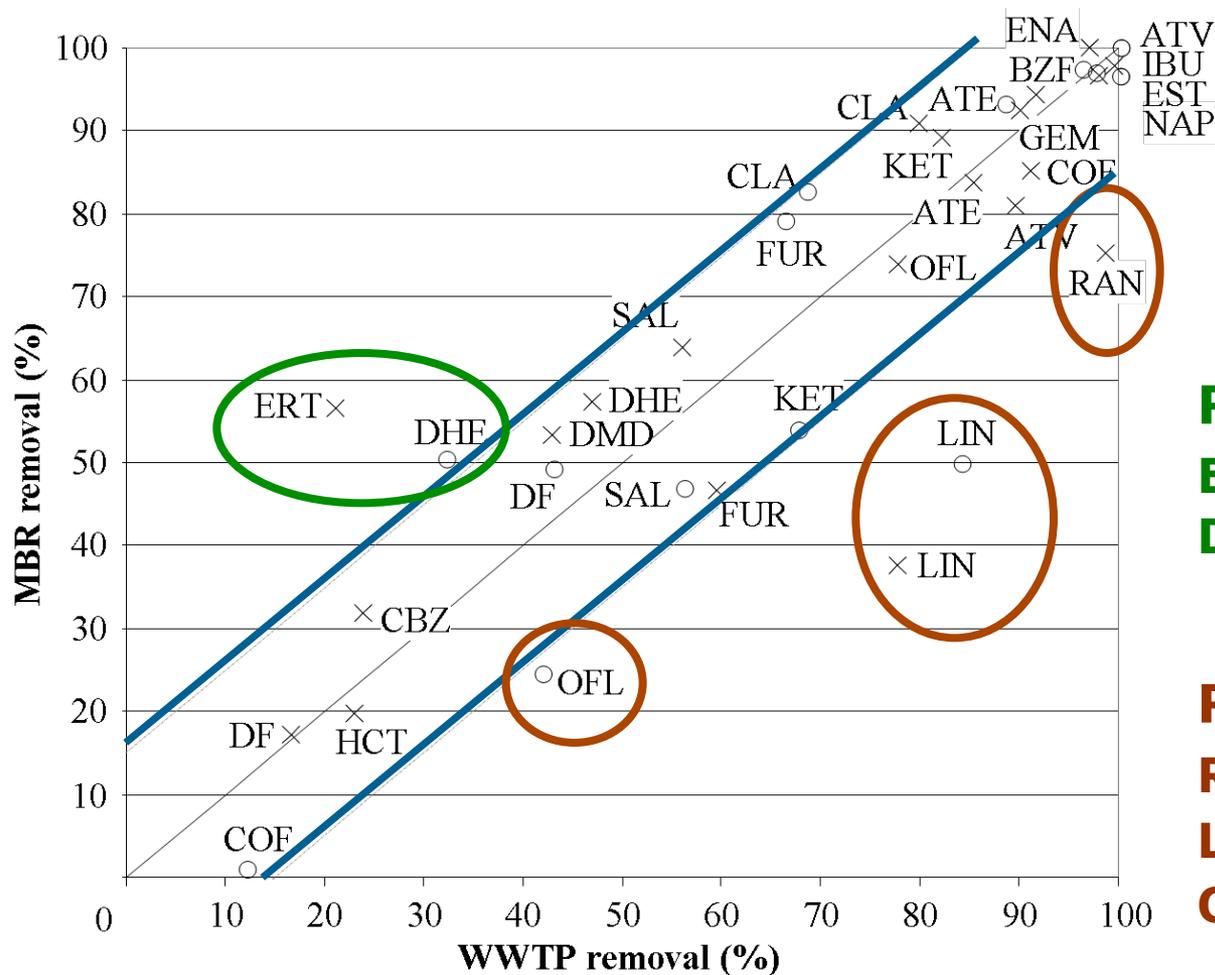
BIOTER
 Filtrazione +
PAA


Pilota MBR



Amoxicillin	AMX
Atenololo	ATE
Atorvastatina	ATV
Bezafibrato	BZF
Carbamazepina	CBZ
Ciclofosfamida	CPP
Ciprofloxacina	COF
Claritromicina	CLA
Demetildiazepam	DMD
Diazepam	DZP
Enalapril	ENA
Eritromicina	ERT
Deidro-Eritromicina	DHE
Diclofenac	DF
Estrone	EST
Furosemide	FUR
Gemfibrozil	GEM
Ibuprofen	IBU
Idroclorotiazide	HCT
Ketoprofene	KET
Lincomicina	LIN
Metotressato	MTT
Naproxene	NAP
Ofloxacina/Levofloxacina	OFL
Oleandomicina	OLD
Omeprazolo	OMP
Ranitidina	RAN
Salbutamolo	SAL
Sildenafil	SIL
Sulfamethoxazole	SMX
Tamoxifen	TAM
Vancomicina	VAN

Effluente Nosedo vs. permeato MBR



**RIMOZIONE SIMILE PER LA
MAGGIOR PARTE DEI
COMPOSTI ANALIZZATI**

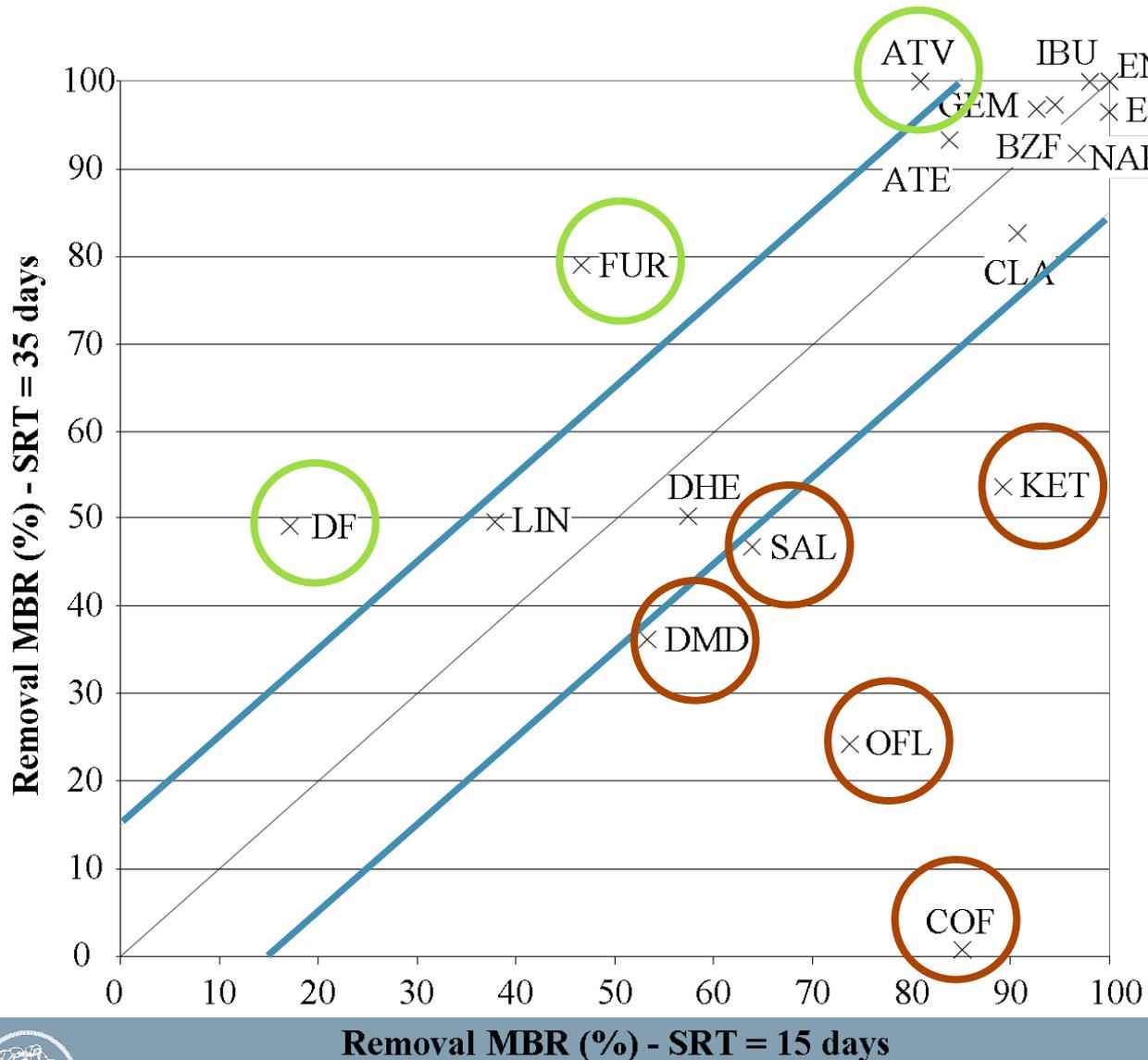
Rimozione MBR > CAS
Eritromicina
Deidroeritromicina

Rimozione CAS > MBR
Ranitidina
Lincomicina
Ofloxacina

(Bouju et al., 2009)



MBR: confronto condizioni operative (SRT: 15 o 35)



Rimozione simili per la maggior parte delle sostanze

Rimozione 35d > 15d
 Diclofenac
 Furosemide
 Atorvastatin

Rimozione 15d > 35d:

Ketoprofen
 Salbutamol
 Ofloxacin
 Ciprofloxacina
 Demethyldiazepam



MBR: confronto condizioni operative (SRT: 15 o 35 giorni)

ATV

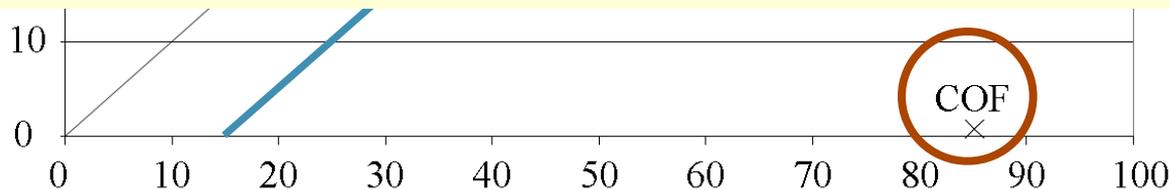
IBU

FNA

Rimozioni simili per la

Sintesi risultati

- ✓ Sostanze rimosse sempre con percentuali elevate (> 70%):
 - ✓ Ibuprofen, atenololo, bezafibrato, naprossene, claritromicina
- ✓ Diclofenac rimosso in percentuali 15 – 70 %, crescente al diminuire SRT (escluso 15 d)
- ✓ Ketoprofene: rimozione 50 – 80%, non chiara dipendenza da SRT
- ✓ Ciprofloxacina: rimozione 50 – 90 % (ad eccezione di campionamento SRT = 35 d), con tendenza a crescere al diminuire dell'SRT.



Ofloxacin
Ciprofloxacina
Demethyldiazepam

Removal MBR (%) - SRT = 15 days



Depurazione convenzionale: vie di rimozione emergenti e prioritari

Country	Number of WWTPs <i>n</i> = Number of determinations	PFOS [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		PFOA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		ΣPFCS [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		Reference
		Activated sludge	Digested sludge	Activated sludge	Digested sludge	Activated sludge	Digested sludge	
Switzerland	20		20–600		<LOQ–20		26–623 ^a	This study (Zhang et al., 2010)
Switzerland	3		117–670		5–9		129–734 ^b	
Denmark	7	4.8–74.1 ^c		3.4–19.7 ^c				(Bossi et al., 2008) (UBW, 2009)
Germany	61	14–2615 ^c					39–2658 ^d	
Germany	1 (<i>n</i> = 2)		80–120		11–18			(Becker et al., 2008) (IVL, 2006)
Sweden	15		0.5–35		<1–4		0.4–78 ^e	
Canada	7		0.1–460		0.1–5.5			(D'Eon et al., 2009b) (Loganathan et al., 2007)
USA	2 (<i>n</i> = 7)	54–993		27–178				
USA	2	<LOQ–65		18–241				(Sinclair and Kannan, 2006) (Schultz et al., 2006b)
USA	1 (<i>n</i> = 5)	31–55	81–160	<6–8	<3	352–461 ^f	426–535 ^f	
USA	7	63	14–444	29	<LOQ–13	602 ^g	176–3390 ^g	(Higgins et al., 2005) (Ma and Shih, 2010)
China	3 (<i>n</i> = 13)	3.1–157.9		1.6–15.7				
China	8	28–135		9–76				(Ahrens et al.) (Guo et al., 2008)
China	16	<LOQ–5383		<LOQ–4780		61–499 ^h		
Singapore	2 (<i>n</i> = 3)		31–702		17–69			(Yu et al., 2009)

^a PFCAs (C₆–C₁₄), PFASs (C₆–C₁₀).

^b PFCAs (C₆–C₁₄), PFASs (C₆–C₁₀), fluorotelomer carboxylic acids, fluoroalkyl sulfonamides.

^c Not reported whether activated or digested sludge.

^d PFCAs (C₆–C₁₄), PFASs (C₄–C₁₀), fluoroalkyl sulphonamide (C₈).

^e PFCAs (C₄–C₁₁), PFASs (C₄–C₁₀), fluorotelomer sulfonate, fluoroalkyl sulphonamide (C₈).

^f PFCAs (C₆–C₁₀), PFASs (C₆–C₁₀), fluorotelomer sulfonate, fluoroalkyl sulphonamides.

^g PFCAs (C₈–C₁₂), PFASs (C₆–C₁₀), fluoroalkyl sulphonamides.

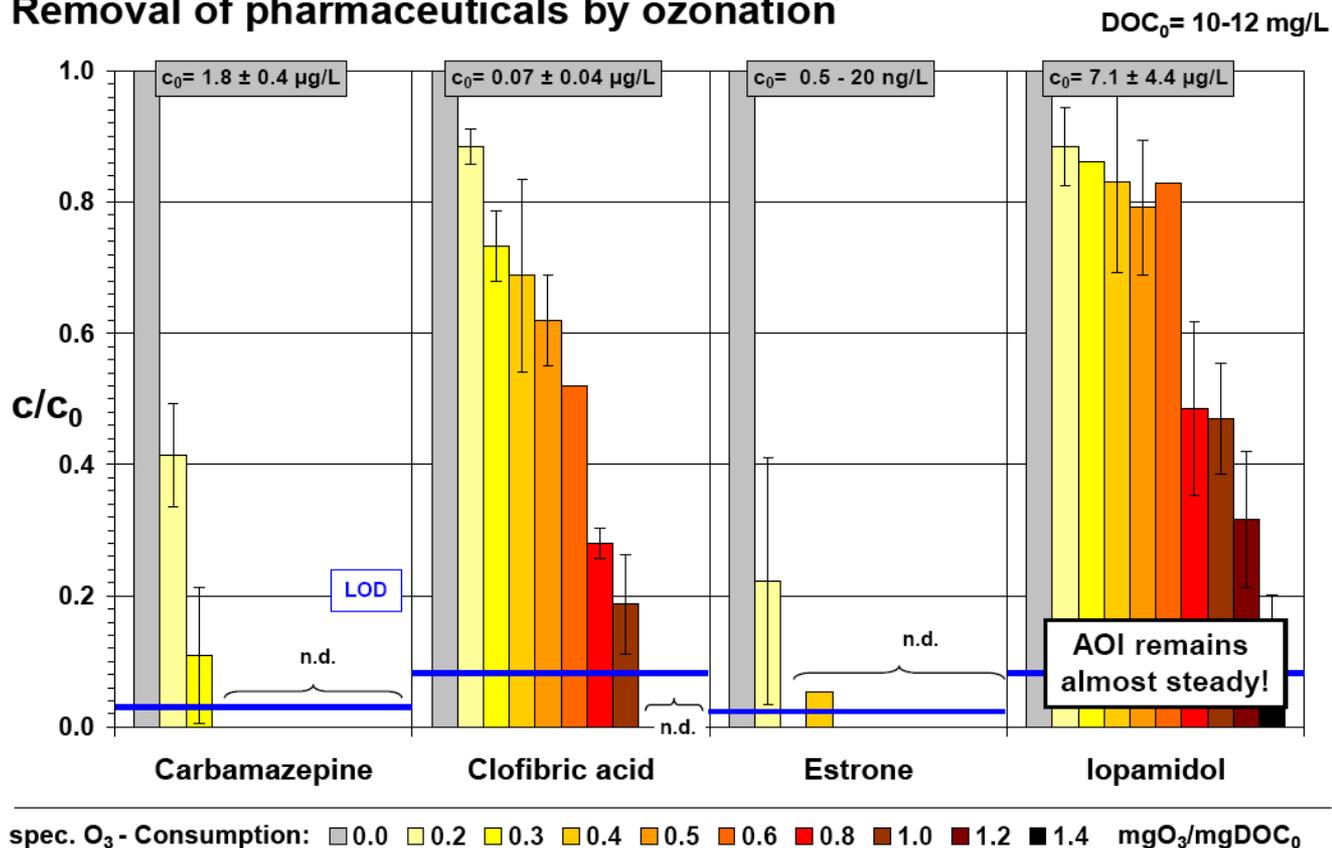
^h PFCAs (C₃–C₁₄), PFASs (C₄–C₈).

PFAS: non biodegradabili ma adsorbibili



Trattamenti di affinamento avanzati – Ozono

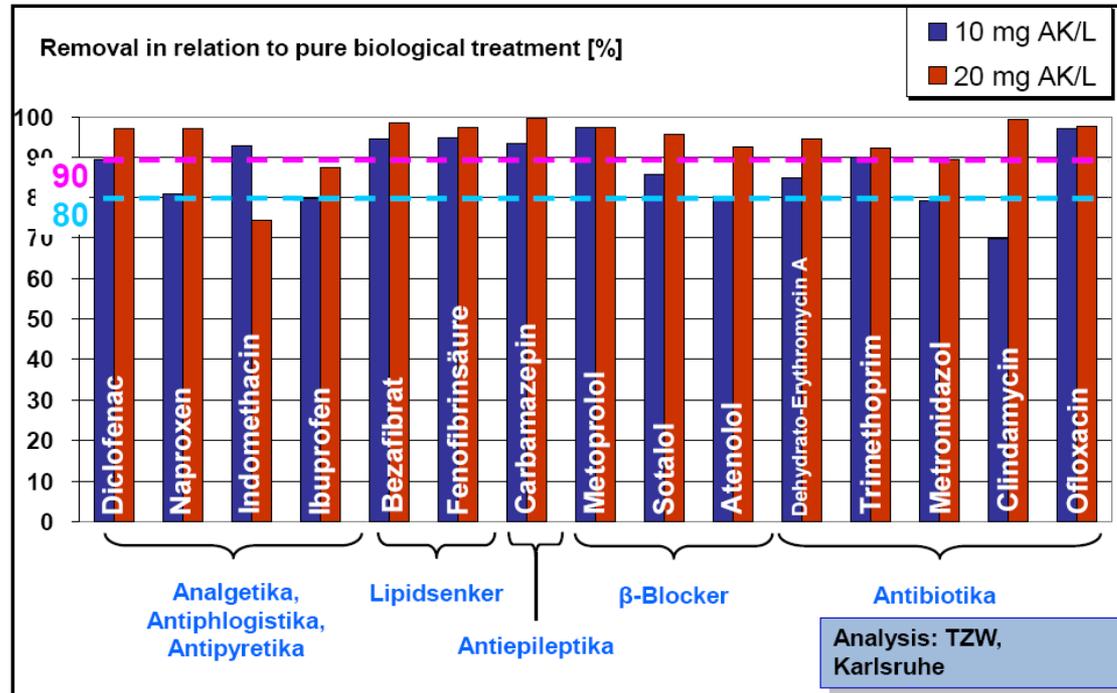
Removal of pharmaceuticals by ozonation



* 20 Years of Research in the Field of Endocrine Disruptors & Pharmaceutical Compounds, Berlin 10/02/2010
 KompetenzWasserZentrum Berlin (Jekel, 2010)

Trattamenti di affinamento avanzati

PAC dosato in linea a monte filtrazione finale

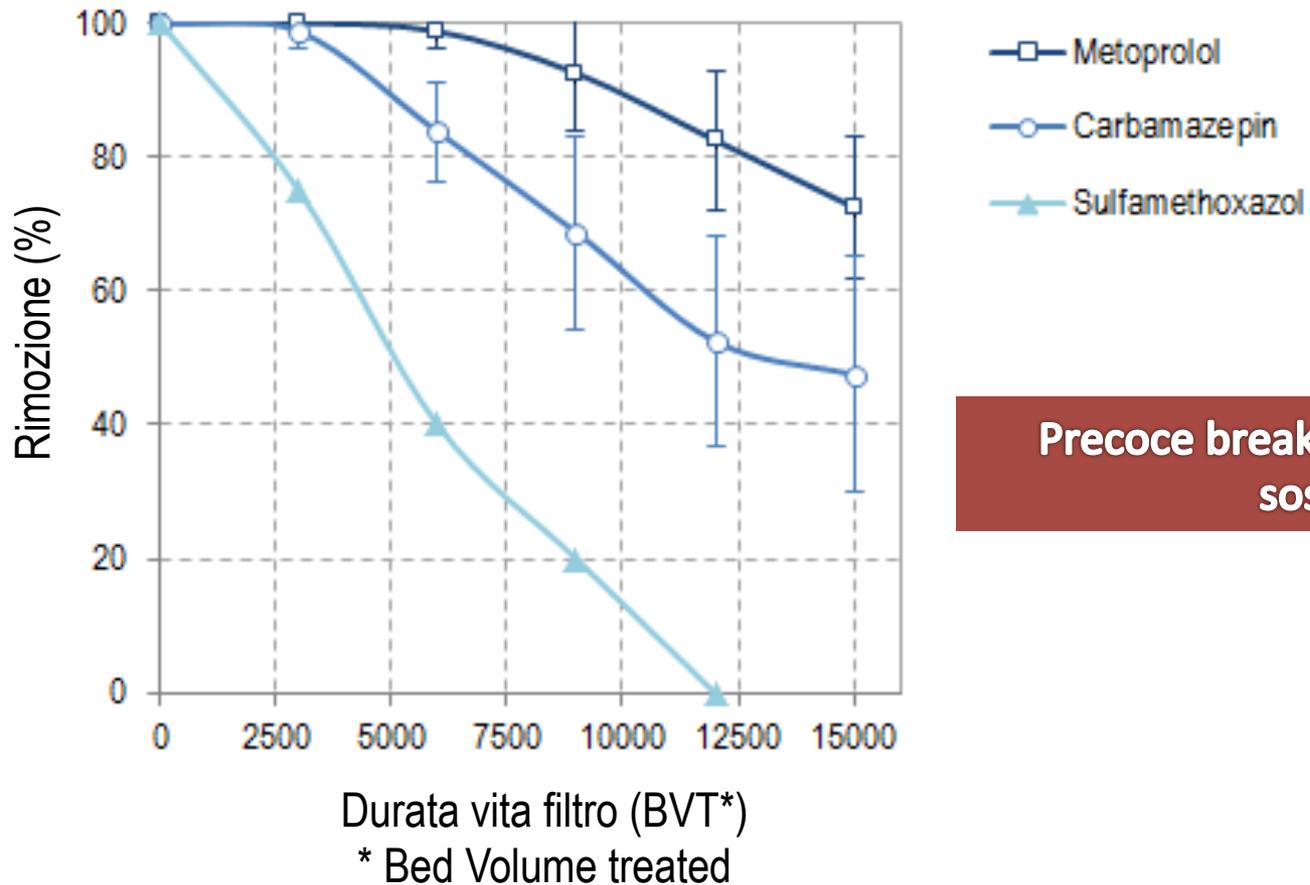


PAC dosato direttamente a monte della filtrazione finale, l'adsorbimento è dipendente anche dalla concentrazione di carbonio disciolto (DOC)

* 20 Years of Research in the Field of Endocrine Disruptors & Pharmaceutical Compounds, Berlin 10/02/2010
KompetenzWasserZentrum Berlin (Jekel, 2010)*

Trattamenti di affinamento avanzati

GAC

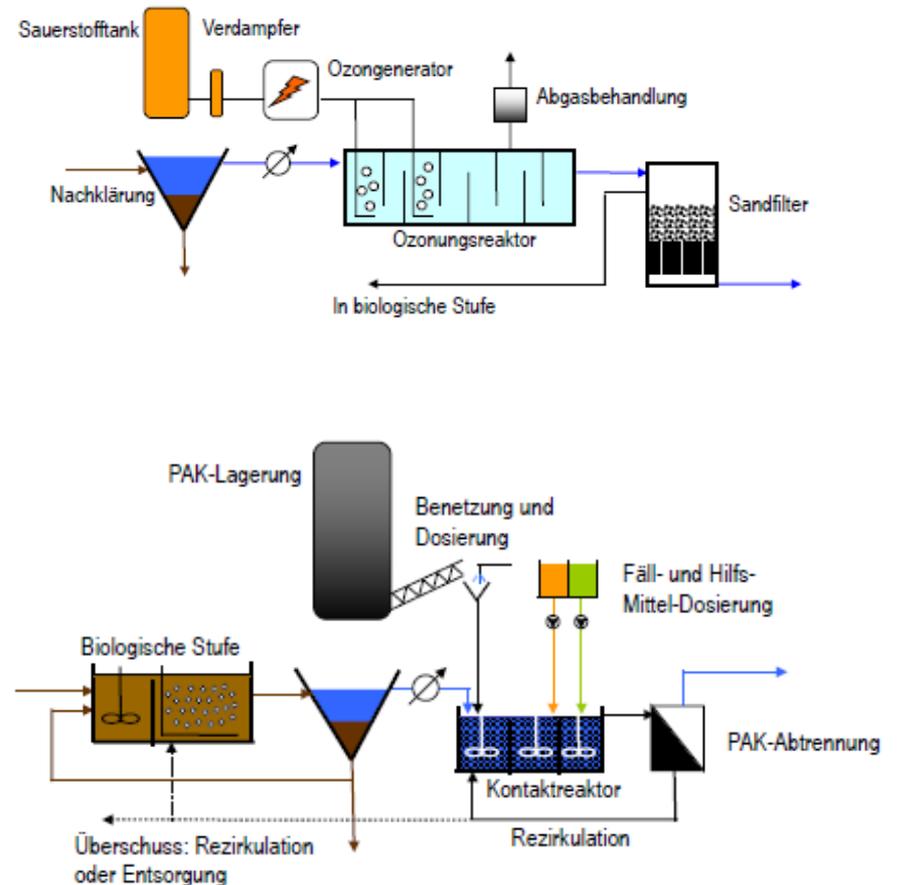
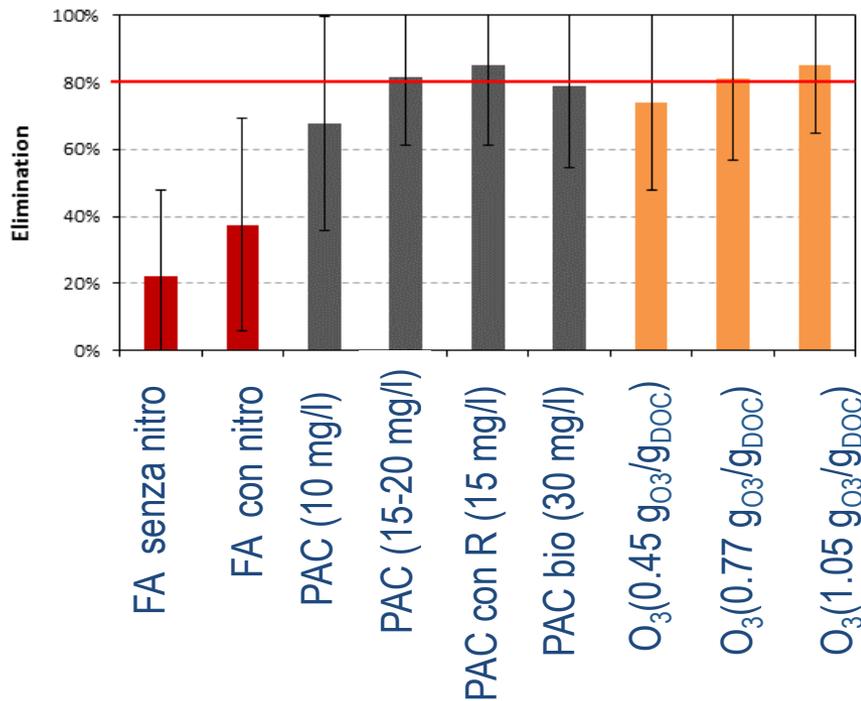


Micropoll (CH) Misure e risultati su impianti a piena scala

www.micropoll.ch

» Trattamenti testati

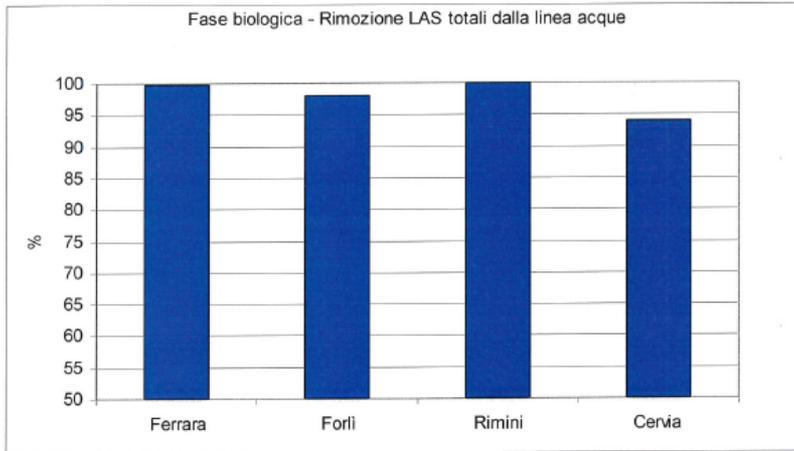
- Ozonizzazione
- PAC terziario



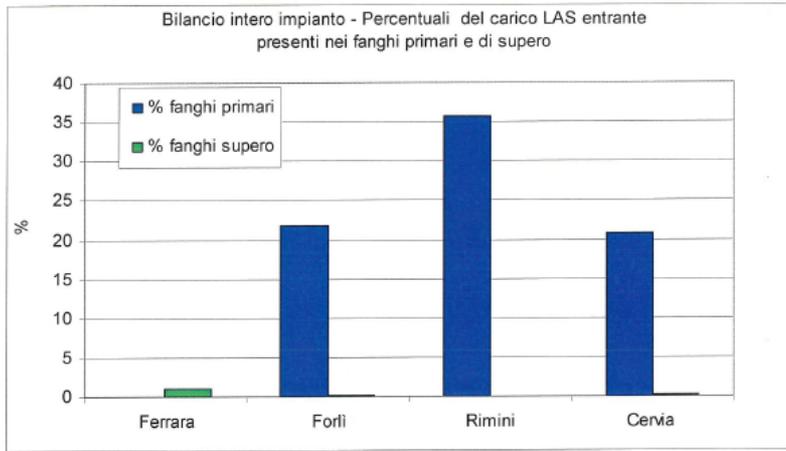
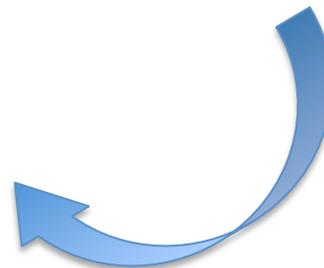
Abegglen, VSA Convegno MIE, Milano, 21.2.2014



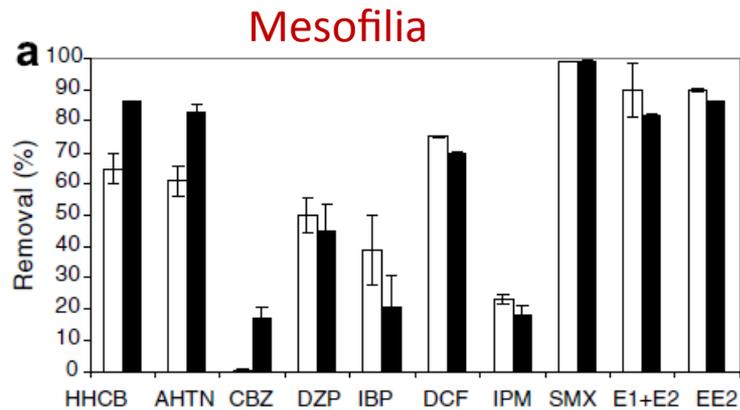
Fanghi: presenza LAS (degradabili aerobicamente MA NON anaerobicamente)



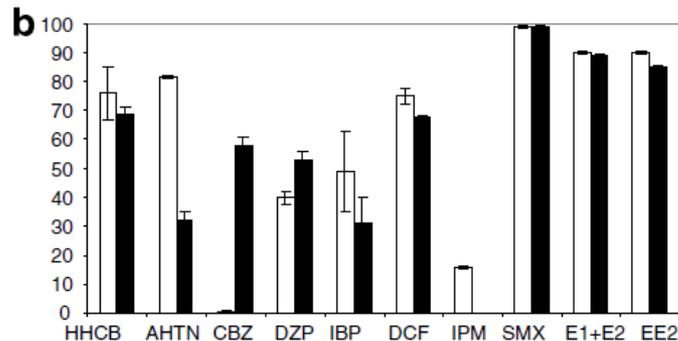
- I LAS si adsorbono sui fanghi
- I LAS sono biodegradati in condizioni **AEROBICHE** ma non **ANAEROBICHE**
- I LAS adsorbiti sui fanghi primari, inviati a digestione anaerobica, **non vengono rimossi**



Rimozione farmaci e EDS nei fanghi ozonolisi fanghi + digestione anaerobica (DA)



Termofilia



- Rimozione calcolata da bilanci massa IN – OUT, inclusi SST
- Rimozione in DA (+/-) di tutte le sostanze, eccetto carbamazepina
- Effetti migliorativi certi dell'ozonolisi solo su carbamazepina e tonalide

Carballa et al., 2007 Chemosphere



Conclusioni

- ✓ Esistono tecnologie (o sequenze di tecnologie) che consentono di ridurre le concentrazioni di **contaminanti emergenti e sostanze prioritarie < 1 ng/L**
- ✓ Per alcune **tecnologie/contaminanti si dispone di esperienze e una road-map di trattamento abbastanza definita**: MA SEMPRE opportuna una verifica sperimentale
- ✓ Per altre tecnologie/contaminanti **necessario ancora lavoro scientifico e sperimentale per comprenderne appieno l'applicabilità e definirne le idonee condizioni operative/progettuali**
- ✓ **Complessità e problematicità del trattamento di queste sostanze DEVE essere riconosciuta** a tutti i livelli, **non per eludere il problema**, ma per operare in maniera razionale e consapevole



Spunti di discussione

- ✓ **Sostenibilità** economica e ambientale
- ✓ Necessità di un **quadro conoscitivo italiano solido**
- ✓ Necessità di **modelli, piani e linee guida** che permettano di **individuare priorità, ambiti e modalità di intervento** per quanto concerne il trattamento



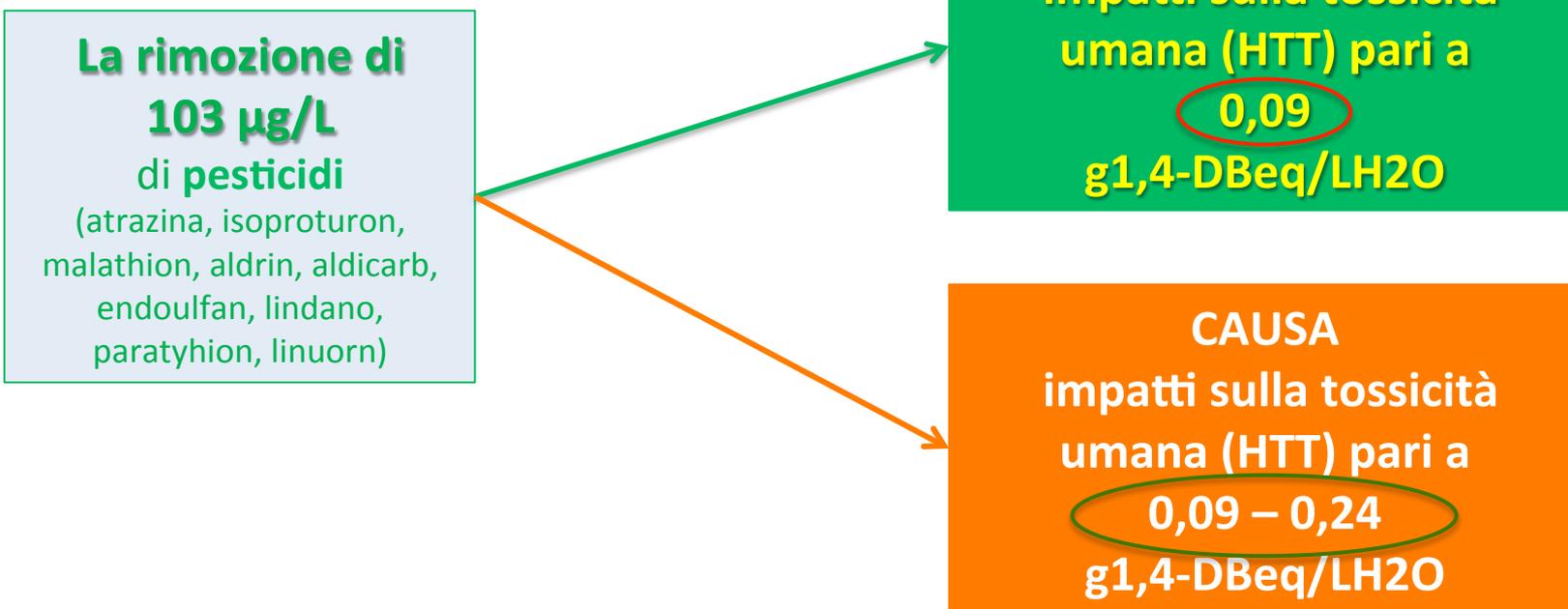
Micropoll (CH) Costi investimento ed esercizio

Processo (Impianti 10'000 – 100'000 AE)	Investimento (CHF/AE)	Esercizio (CHF/AE/a)
PAC con nuova filtrazione	200 – 600	15 – 25
PAC con filtrazione esistente	100 – 350	10 – 17.5
O ₃ con nuovo post-trattamento biologico	150 – 400	7.5 – 15
O ₃ con filtrazione esistente	75 – 200	5 – 10

Costi di esercizio: energia elettrica, personale, manutenzione, analitica, prodotti chimici, smaltimento fanghi (solo PAC)

Depurare di più fa sempre bene ?

Studio, mediante Analisi del Ciclo di Vita (LCA) degli impatti **evitati** e **causati** (in termini di **TOSSICITA' per l'UOMO**) dall'aggiunta di *un trattamento depurativo ulteriore per rimuovere pesticidi*



.....per effetto della **tossicità causata dalla produzione di energia e dei reagenti necessari alla depurazione** (Chiccirichi' et al., 2005)



Grazie per l'attenzione

francesca.malpei@polimi.it

