

I microinquinanti organici emergenti nelle acque.

Il caso degli interferenti endocrini e delle
sostanze ad uso terapeutico – d'abuso

Ing. Pierpaolo Tedesco



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Tutor: Prof.ssa Maria Rosaria Boni

Co-Tutor: Ing. Alessia Delle Site

Ing. Silvia Scaffoni



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Dottorato di ricerca in Ingegneria Ambientale XXV Ciclo

I microinquinanti organici emergenti nelle acque.

**Il caso degli interferenti endocrini e
delle sostanze ad uso terapeutico-d'abuso**

Ing. Pierpaolo Tedesco

Tutor: Prof.ssa Maria Rosaria Boni

**Co -Tutor: Ing. Alessia Delle Site
Ing. Silvia Scaffoni**

INDICE

1 - INTRODUZIONE	1
2. RIFERIMENTI NORMATIVI	3
2.1 - INTRODUZIONE	3
2.2 – LA DIRETTIVA QUADRO SULLE ACQUE 2000/60/CE	4
2.3 - IL DECRETO LEGISLATIVO 3 APRILE 2006, N°152 E S.M.I.	7
2.3.1 - Classificazione degli scarichi	8
2.3.1.1 - <i>Provenienza degli scarichi</i>	8
2.3.1.2 - <i>Corpi recettori degli scarichi</i>	9
2.3.2 - Disciplina degli scarichi	9
2.3.3 - Regolamento degli scarichi	14
2.3.4 - Autorizzazione agli scarichi	15
2.4 - IL PIANO DI TUTELA DELLE ACQUE DELLA REGIONE LAZIO	16
3. LE ACQUE REFLUE	18
3.1 - INTRODUZIONE	18
3.2 - CARATTERIZZAZIONE DELLE ACQUE REFLUE	18
3.2.1 - Caratteristiche fisiche	18
3.2.1.1 - <i>Temperatura</i>	18
3.2.1.2 - <i>Solidi</i>	19
3.2.1.3 - <i>Colore</i>	19
3.2.1.4 - <i>Odore</i>	20
3.2.1.5 - <i>Conducibilità elettrolitica</i>	20
3.2.2 - Caratteristiche chimiche	20
3.2.2.1 – <i>Domanda biochimica di ossigeno (BOD)</i>	20
3.2.2.2 – <i>Domanda chimica di ossigeno (COD)</i>	21
3.2.2.3 – <i>Composti dell'azoto</i>	22
3.2.2.4 – <i>Composti del fosforo</i>	22
3.2.2.5 – <i>Metalli pesanti</i>	22
3.2.2.6 – <i>Oli e grassi</i>	24
3.2.2.7 – <i>Tensioattivi</i>	24
3.2.2.8 – <i>Gas disciolti</i>	24
3.2.2.9 – <i>pH</i>	24
3.2.3 - Caratteristiche biologiche	25
3.3 - COMPOSIZIONE TIPICA DELLE ACQUE REFLUE E CARICHI SPECIFICI TIPICI	26
3.4 - CARATTERISTICHE QUANTITATIVE	27
3.4.1 - Acque reflue domestiche	28
3.4.2 - Acque reflue industriali	29
3.4.3 - Infiltrazioni	29
3.4.4 - Acque di prima pioggia	29
4. GLI IMPIANTI DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE	30
4.1 – INTRODUZIONE	30
4.2 – I PROCESSI DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE	30
4.3 – I TRATTAMENTI DELLA LINEA ACQUE	31

4.3.1 – Grigliatura	31
4.3.2 – Equalizzazione e omogeneizzazione	32
4.3.3 – Dissabbiatura	33
4.3.4 – Deoleazione	34
4.3.5 – Flottazione	35
4.3.6 – Sedimentazione	35
4.3.7 – Coagulazione - flocculazione	36
4.3.8 – Processi biologici	37
4.3.8.1 – Processi a biomassa sospesa	37
4.3.8.2 – Processi a biomassa adesa	38
4.3.9 – Processi chimico-fisici	38
4.4 – I TRATTAMENTI DELLA LINEA FANGHI	40
4.4.1 – Ispessimento	40
4.4.2 – Stabilizzazione	40
4.4.3 – Disidratazione	41
4.4.5 – Smaltimento	41
4.5 – L’IMPIANTO DI DEPURAZIONE OGGETTO DELLO STUDIO	41
5. I MICROINQUINANTI ORGANICI EMERGENTI	46
5.1 – INTRODUZIONE	46
5.2 – I MICROINQUINANTI ORGANICI EMERGENTI: GLI INTERFERENTI ENDOCRINI E LE SOSTANZE AD USO TERAPEUTICO – D’ABUSO	46
5.3 – GLI INTERFERENTI ENDOCRINI	47
5.3.1 – Fonti di rilascio	48
5.3.2 – Proprietà chimico-fisiche	48
5.4 – LE SOSTANZE AD USO TERAPEUTICO – D’ABUSO	51
5.4.1 – Fonti di rilascio	52
5.4.2 – Proprietà chimico-fisiche	53
5.5 – MECCANISMI DI RIMOZIONE DEI MICROINQUINANTI ORGANICI EMERGENTI NELLA VASCA A FANGHI ATTIVI	55
5.5.1 – Interferenti Endocrini	57
5.5.1.1 – Adsorbimento	57
5.5.1.2 – Degradazione biologica	59
5.5.1.3 – Effetto combinato: adsorbimento e degradazione biologica	61
5.5.1.4 – Parametri che influenzano la rimozione nella vasca a fanghi attivi	62
5.5.2 – Sostanze ad uso terapeutico – d’abuso e loro metaboliti	63
6. ATTIVITÀ SPERIMENTALE	65
6.1 – OBIETTIVI	65
6.2 – PROCEDURA ANALITICA PER LA DETERMINAZIONE DEGLI INTERFERENTI ENDOCRINI	65
6.3 – PROCEDURA ANALITICA PER LA DETERMINAZIONE DELLE SOSTANZE AD USO TERAPEUTICO - D’ABUSO	66
6.4 – SPERIMENTAZIONE IN SCALA REALE	66
6.4.1 – Metodologia	66
6.4.2 – Rete fognaria	67
6.2.2.1 – Campionamento in rete fognaria	67

6.4.3 – Impianto di trattamento delle acque reflue	68
6.4.3.1 – <i>Campionamento Ingresso/Uscita impianto</i>	68
6.4.3.2 – <i>Verifica idrodinamica</i>	69
6.4.3.3 – <i>Campionamento Ingresso/Uscita vasca biologica</i>	71
6.4.3.4 – <i>Campionamento Ingresso/Uscita sedimentatore secondario</i>	72
6.4.3.5 – <i>Bilancio di massa</i>	73
6.5 – SPERIMENTAZIONE IN SCALA DI LABORATORIO	75
6.5.1 – Tests in batch	75
6.5.1.2 – <i>Tests in batch con fanghi attivi</i>	75
6.5.1.3 – <i>Tests in batch con fanghi inattivi</i>	76
6.5.1.4 – <i>Bianco</i>	76
6.5.2 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa	76
7. RISULTATI E DISCUSSIONE – SPERIMENTAZIONE IN SCALA REALE	77
7.1 – CARATTERIZZAZIONE DEL BACINO DELL’IMPIANTO DI DEPURAZIONE OGGETTO DELLO STUDIO	77
7.1.1 – Analisi quantitativa: considerazioni preliminari	85
7.2 – RETE FOGNARIA	88
7.2.1 – Caratterizzazione delle acque reflue	88
7.2.2 – Interferenti Endocrini	94
7.3 – CAMPIONAMENTO INGRESSO/USCITA IMPIANTO DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE	98
7.3.1 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso all’impianto	99
7.3.2 – Caratterizzazione dell’effluente depurato	102
7.3.3 – Interferenti Endocrini nelle acque reflue in ingresso all’impianto	106
7.3.4 – Interferenti Endocrini nell’effluente depurato	108
7.4 – CAMPIONAMENTO INGRESSO/USCITA DALLA VASCA BIOLOGICA DELL’IMPIANTO DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE	110
7.4.1 – Verifica idrodinamica della vasca a fanghi attivi	110
7.4.2 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi	113
7.4.3 – Caratterizzazione delle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi	117
7.4.4 – Efficienze di rimozione e destino degli Interferenti Endocrini nella vasca a fanghi attivi	120
7.4.5 – Efficienze di rimozione e destino delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso nella vasca a fanghi attivi	124
7.4.6 – Bilancio di massa dei microinquinanti organici emergenti sulla vasca a fanghi attivi	127
7.5 – CAMPIONAMENTO INGRESSO/USCITA DAL SEDIMENTATORE SECONDARIO IMPIANTO DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE	128
7.5.1 – Verifica idrodinamica del sedimentatore secondario	128
7.5.2 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario	131
7.5.3 – Caratterizzazione dell’effluente depurato	134
7.5.4 – Efficienze di rimozione e destino degli Interferenti Endocrini nel sedimentatore secondario	138
7.5.5 – Efficienze di rimozione e destino delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso nel sedimentatore secondario	142
7.5.6 – Bilancio di massa dei microinquinanti organici emergenti sul sedimentatore secondario	145
8. RISULTATI E DISCUSSIONE – SPERIMENTAZIONE IN SCALA DI LABORATORIO	147
8.1 – INTRODUZIONE	147

8.2 – PROVE IN BATCH CON SOLUZIONE CONTAMINATA DA 4-NONILFENOLO	147
8.3 – PROVE IN BATCH CON SOLUZIONE CONTAMINATA DA BISFENOLO A	147
8.3.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi.....	147
8.3.2 – La cinetica di rimozione del Bisfenolo A.....	153
8.3.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa del Bisfenolo A	155
8.4 – PROVE IN BATCH CON SOLUZIONE CONTAMINATA DA ESTRONE.....	158
8.4.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi.....	158
8.4.2 – La cinetica di rimozione dell'Estrone	164
8.4.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa dell'Estrone	166
8.5 – PROVE IN BATCH CON SOLUZIONE CONTAMINATA DA 17 β -ESTRADIOLO.....	169
8.5.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita	169
8.5.2 – La cinetica di rimozione del 17 β -Estradiolo	175
8.5.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa del 17 β -Estradiolo	177
8.6 – PROVE IN BATCH CON SOLUZIONE CONTAMINATA DA 17 α -ETINILESTRADIOLO	181
8.6.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita	181
8.6.2 – La cinetica di rimozione del 17 α -Etinilestradiolo	187
8.6.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa del 17 α -Etinilestradiolo	189
8.7 – PROVE IN BATCH CON SOLUZIONE CONTAMINATA DA AMFETAMINA	191
8.7.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita	191
8.7.2 – La cinetica di rimozione dell'Amfetamina.....	197
8.7.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa dell'Amfetamina	199
8.8 – PROVE IN BATCH CON SOLUZIONE CONTAMINATA DA MENTAMFETAMINA.....	201
8.8.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita	201
8.8.2 – La cinetica di rimozione della Metamfetamina	207
8.8.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa della Metamfetamina.....	208
8.9 – PROVE IN BATCH CON SOLUZIONE CONTAMINATA DA BENZOILECGONINA	210
8.9.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita	210
8.9.2 – La cinetica di rimozione della Benzoilecgonina	216
8.9.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa della Benzoilecgonina	218
8.10 – PROVE IN BATCH CON SOLUZIONE CONTAMINATA DA THC-COOH.....	219
8.10.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita	220
8.10.2 – La cinetica di rimozione del THC-COOH	225
8.10.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa del THC-COOH.....	227
9. SINTESI DEI RISULTATI E CONFRONTI	229
9.1 – INTRODUZIONE	229
9.2 – SINTESI DEI RISULTATI SPERIMENTAZIONE IN SCALA REALE	229
9.3 – SINTESI DEI RISULTATI SPERIMENTAZIONE IN SCALA DI LABORATORIO.....	229
9.4 – CONFRONTI TRA SCALA REALE E SCALA DI LABORATORIO	230
10. CONCLUSIONI	232
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	236

INDICE DELLE FIGURE

Figura 3.1 – Curva di Thierault: tipica curva di sviluppo del BOD (De Feo, 2008)	21
Figura 3.2 – Frazionamento del COD	21
Figura 4.1 – Processi di trattamento della linea acque	31
Figura 4.2 – Diagrammi a blocchi di un impianto di trattamento delle acque con bacino di equalizzazione omogeneizzazione: (a) equalizzazione in linea, (b) equalizzazione fuori linea (Metcalf & Eddy, 2006)	33
Figura 4.3 – Layout dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	42
Figura 4.4 – Sistema di grigliatura presso l’impianto oggetto dello studio: a) in caso di non funzionamento delle griglie nella vasca di accumulo; b) materiale intercettato nella fase di grigliatura; c) funzionamento normale della griglia a barre.....	43
Figura 4.5 – Deoleatore dell’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	43
Figura 4.6 – a) Vasca a fanghi attivi; b) particolare della vasca a fanghi attivi: ingresso reflui e ricircolo	44
Figura 4.7 – Particolare del sedimentatore secondario dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	44
Figura 4.8 – Vasca di disinfezione dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	45
Figura 5.1 – Formula di struttura degli estrogeni naturali e sintetici (modificato da Limpiyakorn <i>et al.</i> , 2011)	49
Figura 5.2 – Formula di struttura di alcuni APE, APEO e APEC (Birkett, 2003)	50
Figura 5.3 – Formula di struttura del Bisfenolo A.....	51
Figura 5.4 – Formule di struttura: a) Cocaina; b) Benzoilecgonina.....	53
Figura 5.5 – Formule di struttura: a) Amfetamina; b) Metamfetamina	54
Figura 5.6 – Formula di struttura del THC-COOH	55
Figura 5.7 – Processi per la rimozione dei microinquinanti organici emergenti.....	56
Figura 5.8 – Modelli per la rimozione di E1, E2 (a) e EE2 (b) nei sistemi a fanghi attivi (Joss <i>et al.</i> , 2004 modificato da Limpiyakorn <i>et al.</i> , 2011].....	62
Figura 6.1 – Punti di campionamento in rete fognaria.....	68
Figura 6.2 – Punti di campionamento ingresso/uscita dall’impianto oggetto dello studio	69
Figura 6.3 – Punti di campionamento ingresso/uscita dalla vasca a fanghi attivi dell’impianto oggetto dello studio	72
Figura 6.4 – Punti di campionamento ingresso/uscita dal sedimentatore secondario dell’impianto oggetto dello studio	73
Figura 6.5 – Schema utilizzato per il bilancio di massa	74
Figura 7.1 – Attività produttive, industriali e commerciali presenti nel bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio iscritte presso la Camera di Commercio.....	78
Figura 7.2 – Attività produttive, industriali e commerciali presenti nel bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio autorizzate dalla Provincia di Roma	79
Figura 7.3 – Distribuzione spaziale delle utenze non domestiche nel bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	80
Figura 7.4 – Suddivisione del bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio in quattro sottobacini	81
Figura 7.5 – Numero di utenze per ciascuna categoria nel sottobacino A del bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	82

Figura 7.6 – Numero di utenze per ciascuna categoria nel sottobacino B del bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	82
Figura 7.7 – Numero di utenze per ciascuna categoria nel sottobacino C del bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	83
Figura 7.8 – Numero di utenze per di ciascuna categoria nel sottobacino D del bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	83
Figura 7.9 – Nodi significativi per il campionamento delle acque reflue individuati nel bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	84
Figura 7.10 – BOD ₅ e COD nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	89
Figura 7.11 – Concentrazione di N-NH ₄ ⁺ e N-NO ₃ ⁻ nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	90
Figura 7.12 – pH nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria	90
Figura 7.13 – Conducibilità elettrica delle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	91
Figura 7.14 – Concentrazione di Fenoli totali nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	91
Figura 7.15 – Concentrazione di Fosforo totale nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	92
Figura 7.16 – Concentrazione di Grassi e oli animali e vegetali e Oli minerali nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria	92
Figura 7.17 – Concentrazione di Tensioattivi anionici nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria	93
Figura 7.18 – Concentrazione di Metalli pesanti nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	93
Figura 7.19 – Concentrazione di 4-Nonilfenolo nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	94
Figura 7.20 – Concentrazione di Bisfenolo A nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	95
Figura 7.21 – Concentrazione di Estrone nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	96
Figura 7.22 – Concentrazione di 17β-Estradiolo nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria.....	96
Figura 7.23 – Concentrazione di 17α-Etinilestradiolo nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria	97
Figura 7.24 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue prelevate nei punti di campionamento A (a) ed F (b) della rete fognaria del sottobacino A.....	97
Figura 7.25 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue prelevate nei punti di campionamento B (a) ed G (b) della rete fognaria del sottobacino B	98
Figura 7.26 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue prelevate nei punti di campionamento C (a) e C (b) appartenenti, rispettivamente, alla rete fognaria dei sottobacino C e D.....	98
Figura 7.27 – Andamento temporale del pH delle acque reflue prelevate in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	100
Figura 7.28 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nelle acque reflue prelevate in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	100
Figura 7.29 – Andamento temporale del BOD ₅ e del COD nelle acque reflue prelevate in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	101

Figura 7.30 – Andamento temporale dell’Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nelle acque reflue prelevate in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	101
Figura 7.31 – Andamento temporale dei Metalli nelle acque reflue prelevate in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	102
Figura 7.32 – Andamento temporale del pH dell’effluente depurato prelevato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	103
Figura 7.33 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nell’effluente depurato prelevato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio	104
Figura 7.34 – Andamento temporale del BOD ₅ e del COD nell’effluente depurato prelevato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio	104
Figura 7.35 – Andamento temporale dell’Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nell’effluente depurato prelevato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio	105
Figura 7.36 – Andamento temporale dei Metalli nell’effluente depurato prelevato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	105
Figura 7.37 – Andamento temporale del Bisfenolo A nelle acque reflue prelevate in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	106
Figura 7.38 – Andamento temporale dell’Estrone nelle acque reflue prelevate in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	107
Figura 7.39 – Andamento temporale del 17 β -Estradiolo nelle acque reflue prelevate in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	107
Figura 7.40 – Andamento temporale del 17 α -Etinilestradiolo nelle acque reflue prelevate in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	108
Figura 7.41 – Andamento temporale del Bisfenolo A nell’effluente depurato prelevato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	109
Figura 7.42 – Andamento temporale del 17 α -Etinilestradiolo nell’effluente depurato prelevato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio	109
Figura 7.43 – Curva sperimentale C(t) di distribuzione dei tempi di permanenza degli elementi di fluido nella vasca a fanghi attivi.....	112
Figura 7.44 – Confronto tra la curva di risposta ideale e la curva di risposta sperimentale della vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	112
Figura 7.45 – Curva di risposta teorica ($i_d=9\%$ e $i_b=7\%$) che meglio approssima la curva sperimentale della vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	113
Figura 7.46 – Andamento temporale del pH delle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	114
Figura 7.47 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	115
Figura 7.48 – Andamento temporale del COD nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	115
Figura 7.49 – Andamento temporale dell’Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	116
Figura 7.50 – Andamento temporale dei Metalli nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	116
Figura 7.51 – Andamento temporale del pH delle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	118

Figura 7.52 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nelle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	118
Figura 7.53 – Andamento temporale del COD nelle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	119
Figura 7.54 – Andamento temporale dell'Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nelle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	119
Figura 7.55 – Andamento temporale dei Metalli nelle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	120
Figura 7.56 – Concentrazione del 4-Nonilfenolo in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi	122
Figura 7.57 – Concentrazione del Bisfenolo A in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi	122
Figura 7.58 – Concentrazione dell'Estrone in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi	123
Figura 7.59 – Concentrazione del 17 α -Ethinilestradiolo in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi	123
Figura 7.60 – Concentrazione di Amfetamina in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi	125
Figura 7.61 – Concentrazione di Metamfetamina in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi	126
Figura 7.62 – Concentrazione di Benzoilecgonina in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi	126
Figura 7.63 – Concentrazione di THC-COOH in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi	127
Figura 7.64 – Bilancio di massa degli Interferenti Endocrini sulla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	127
Figura 7.65 – Bilancio di massa delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso sulla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	128
Figura 7.66 – Curva sperimentale C(t) di distribuzione dei tempi di permanenza degli elementi di fluido nel sedimentatore secondario	130
Figura 7.67 – Confronto tra la curva di risposta ideale e la curva di risposta sperimentale del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	130
Figura 7.68 – Curva di risposta teorica ($i_d=40\%$) che meglio approssima la curva sperimentale del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	131
Figura 7.69 – Andamento temporale del pH delle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	132
Figura 7.70 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nelle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	133
Figura 7.71 – Andamento temporale del COD nelle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	133
Figura 7.72 – Andamento temporale dell'Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nelle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	134
Figura 7.73 – Andamento temporale dei Metalli nelle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	134

Figura 7.74 – Andamento temporale del pH dell’effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario dell’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	135
Figura 7.75 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nell’effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	136
Figura 7.76 – Andamento temporale del COD nell’effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario dell’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	136
Figura 7.77 – Andamento temporale dell’Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nell’effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	137
Figura 7.78 – Andamento temporale dei Metalli nell’effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario dell’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	137
Figura 7.79 – Concentrazione del 4-Nonilfenolo in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario	139
Figura 7.80 – Concentrazione del Bisfenolo A in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario	140
Figura 7.81 – Concentrazione dell’Estrone in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario	140
Figura 7.82 – Concentrazione del 17 β -Estradiolo in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario	141
Figura 7.83 – Concentrazione del 17 α -Etinilestradiolo in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario.....	141
Figura 7.84 – Concentrazione di Amfetamina in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario	143
Figura 7.85 – Concentrazione di Metamfetamina in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario	144
Figura 7.86 – Concentrazione di Benzoilecgonina in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario	144
Figura 7.87 – Concentrazione di THC-COOH in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario	145
Figura 7.88 – Bilancio di massa degli Interferenti Endocrini sul sedimentatore secondario dell’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	145
Figura 7.89 – Bilancio di massa delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso sul sedimentatore secondario dell’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	146
Figura 8.1 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BPA	148
Figura 8.2 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BPA.....	149
Figura 8.3 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BPA.....	149
Figura 8.4 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA.....	151
Figura 8.5 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA.....	151
Figura 8.6 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA.....	152
Figura 8.7 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA.....	152

Figura 8.8 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA	153
Figura 8.9 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA	153
Figura 8.10 – Concentrazione residua di BPA in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo.....	154
Figura 8.11 – Cinetica di rimozione del BPA dalla fase acquosa nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)	155
Figura 8.12 – Efficienza di rimozione del BPA nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b).....	156
Figura 8.13 – Ripartizione del BPA tra fase liquida (BPA_{RES}) e fase solida (q) in funzione del tempo	158
Figura 8.14 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E1.....	159
Figura 8.15 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E1	159
Figura 8.16 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E1	160
Figura 8.17 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1.....	162
Figura 8.19 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1.....	162
Figura 8.19 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1.....	163
Figura 8.20 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1	163
Figura 8.21 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1.....	164
Figura 8.22 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1.....	164
Figura 8.23 – Concentrazione residua di E1 in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo.....	165
Figura 8.24 – Cinetica di rimozione dell'E1 dalla fase acquosa nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)	166
Figura 8.25 – Efficienza di rimozione dell'E1 nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b).....	167
Figura 8.26 – Ripartizione dell'E1 tra fase liquida ($E1_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo	168
Figura 8.27 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E2.....	169
Figura 8.28 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E2	170
Figura 8.29 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E2	171
Figura 8.30 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2.....	172
Figura 8.31 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2.....	173

Figura 8.32 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2.....	173
Figura 8.33 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2.....	174
Figura 8.34 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2.....	174
Figura 8.35 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2.....	175
Figura 8.36 – Concentrazione residua di E2, e di E1 generato da E2, in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo.....	176
Figura 8.37 – Concentrazione residua in fase liquida di E2 (a) e di E1 (b) nei batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi).....	176
Figura 8.38 – Efficienza di rimozione dell'E2 nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b).....	177
Figura 8.39 – Efficienza di rimozione dell'E1 generato dall'E2 nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b).....	178
Figura 8.40 – Ripartizione dell'E2 tra fase liquida ($E2_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo.....	179
Figura 8.41 – Ripartizione dell'E1 generato dall'E2 tra fase liquida ($E1_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo.....	180
Figura 8.42 – Ripartizione dell'E2 e dell'E1 generato dall'E2 tra fase liquida ($E2_{RES}$; $E1_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo.....	181
Figura 8.43 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da EE2.....	182
Figura 8.44 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da EE2.....	182
Figura 8.45 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da EE2.....	183
Figura 8.46 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2.....	184
Figura 8.47 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2.....	185
Figura 8.48 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2.....	185
Figura 8.49 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2.....	186
Figura 8.50 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2.....	186
Figura 8.51 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2.....	187
Figura 8.52 – Concentrazione residua di EE2 in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo.....	188
Figura 8.53 – Cinetica di rimozione dell'EE2 dalla fase acquosa nei batch con i fanghi attivi.....	188
Figura 8.54 – Efficienza di rimozione dell'EE2 nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b).....	190
Figura 8.55 – Ripartizione dell'EE2 tra fase liquida ($EE2_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo.....	191
Figura 8.56 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da AM.....	192

Figura 8.57 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da AM.....	192
Figura 8.58 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da AM.....	193
Figura 8.59 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM.....	195
Figura 8.60 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM.....	195
Figura 8.61 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM.....	196
Figura 8.62 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM.....	196
Figura 8.63 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM.....	197
Figura 8.64 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM.....	197
Figura 8.65 – Concentrazione residua di AM in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo.....	198
Figura 8.66 – Efficienza di rimozione dell'AM nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b).....	200
Figura 8.67 – Ripartizione dell'AM tra fase liquida (AM_{RES}) e fase solida (q) in funzione del tempo.....	200
Figura 8.68 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da MET.....	202
Figura 8.69 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da MET.....	202
Figura 8.70 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da MET.....	203
Figura 8.71 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET.....	204
Figura 8.72 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET.....	205
Figura 8.73 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET.....	205
Figura 8.74 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET.....	206
Figura 8.75 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET.....	206
Figura 8.76 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET.....	207
Figura 8.77 – Concentrazione residua di MET in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo.....	208
Figura 8.78 – Efficienza di rimozione della MET nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b).....	209
Figura 8.79 – Ripartizione della MET tra fase liquida (MET_{RES}) e fase solida (q) in funzione del tempo.....	210
Figura 8.80 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BEG.....	211

Figura 8.81 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BEG	211
Figura 8.82 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BEG	212
Figura 8.83 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG	214
Figura 8.84 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG	214
Figura 8.85 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG	215
Figura 8.86 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG	215
Figura 8.87 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG	216
Figura 8.88 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG	216
Figura 8.89 – Concentrazione residua di BEG in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo.....	217
Figura 8.90 – Efficienza di rimozione della BEG nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b).....	218
Figura 8.91 – Ripartizione della BEG tra fase liquida (BEG_{RES}) e fase solida (q) in funzione del tempo	219
Figura 8.92 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da THC-COOH	220
Figura 8.93 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da THC-COOH.....	221
Figura 8.94 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da THC-COOH.....	221
Figura 8.95 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH	223
Figura 8.96 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH.....	223
Figura 8.97 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH.....	224
Figura 8.98 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH.....	224
Figura 8.99 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH	225
Figura 8.100 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH	225
Figura 8.101 – Concentrazione residua di THC-COOH in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo	226
Figura 8.102 – Efficienza di rimozione del THC-COOH nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)	227
Figura 8.103 – Ripartizione del THC-COOH tra fase liquida ($THC-COOH_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo.....	228

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1 - Elenco di sostanze prioritarie in materia di acque.....	6
Tabella 2.2 - Elenco delle sostanze soggette a riesame per l'eventuale classificazione come sostanze prioritarie o sostanze pericolose prioritarie	7
Tabella 2.3 - Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane	10
Tabella 2.4 - Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane in aree sensibili	10
Tabella 2.5 - Numero massimo ammissibile di campioni non conformi.....	11
Tabella 2.6 - Limiti ammissibili di non conformità.....	11
Tabella 2.7 - Numero minimo di campioni da prelevare in funzione della potenzialità dell'impianto	11
Tabella 2.8 - Numero minimo di campioni da prelevare in funzione della potenzialità dell'impianto	12
Tabella 2.9 - Valori limite di emissione per assimilare le acque reflue industriale alle acque reflue domestiche.....	12
Tabella 3.1 - Classificazione dei solidi presenti nelle acque reflue (Metcalf & Eddy, 2006).....	19
Tabella 3.2 - Rapporto BOD/COD per diverse tipologie di refluo (Metcalf & Eddy, 2006).....	22
Tabella 3.3 - Le principali fonti di rilascio dei metalli pesanti classificati come inquinanti prioritari (Metcalf & Eddy, 2006).....	23
Tabella 3.4 - Agenti infettivi presenti nei reflui civili non trattati (Metcalf & Eddy, 2006)	25
Tabella 3.5 - Concentrazione attese di costituenti nelle acque reflue da singole utenze (Metcalf & Eddy, 2006)	26
Tabella 3.6 - Composizione tipica di reflui domestici non trattati.....	27
Tabella 4.1 - Efficienza di rimozione (%) dei processi di trattamento (Passino, 1995).....	30
Tabella 4.2 - Classificazione delle griglie	32
Tabella 4.3 - Parametri operativi di sedimentatori aventi diverse funzioni (Passino, 1995)	36
Tabella 4.4 - Reagenti comunemente impiegati per la coagulazione (Passino, 1995)	36
Tabella 4.5 - Principali caratteristiche dell'impianto di depurazione oggetto dello studio	42
Tabella 5.1 - Range di valori dei parametri che determinano alcune proprietà chimico-fisiche degli interferenti endocrini (Birkett, 2003).....	49
Tabella 5.2 - Proprietà chimico-fisiche degli estrogeni (modificato da Limpiyakorn et al., 2011)....	50
Tabella 5.3 - Proprietà chimico-fisiche del 4-Nonilfenolo.....	50
Tabella 5.4 - Proprietà chimico-fisiche del Bisfenolo A	51
Tabella 5.5 - Principale suddivisione delle sostanze d'abuso (Morosini C. 2009).....	52
Tabella 5.6 - Proprietà chimico-fisiche della Cocaina.....	54
Tabella 5.7 - Proprietà chimico-fisiche della Benzoilecgonina	54
Tabella 5.8 - Proprietà chimico-fisiche dell'Amfetamina	54
Tabella 5.9 - Proprietà chimico-fisiche della Metamfetamina.....	55
Tabella 5.10 - Proprietà chimico-fisiche del THC-COOH.....	55
Tabella 5.11 - Coefficienti per valutare il potenziale adsorbimento degli estrogeni.....	58
Tabella 5.12 - Coefficienti per valutare il potenziale adsorbimento degli alchilfenoli e fenoli sostituiti	59
Tabella 6.1 - Programma di campionamento ingresso/uscita dall'impianto oggetto dello studio	69
Tabella 6.2 - Programma di campionamento dei reflui nella vasca biologica.....	70
Tabella 6.3 - Programma di campionamento dei reflui nel sedimentatore secondario	71
Tabella 6.4 - Programma di campionamento ingresso/uscita dalla vasca biologica	72
Tabella 6.5 - Programma di campionamento ingresso/uscita dal sedimentatore secondario	73

Tabella 7.1 – Stima della quantità di acque reflue prodotte nel bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	85
Tabella 7.2 – Confronto tra la quantità di acque reflue prodotte e la capacità massima di trattamento dell’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	85
Tabella 7.3 – Stima della quantità di acque reflue scaricate da ciascuna categoria presente nel sottobacino A.....	86
Tabella 7.4 – Stima della quantità di acque reflue scaricate da ciascuna categoria presente nel sottobacino B.....	86
Tabella 7.5 – Stima della quantità di acque reflue scaricate da ciascuna categoria presente nel sottobacino c.....	87
Tabella 7.6 – Stima della quantità di acque reflue scaricate da ciascuna categoria presente nel sottobacino D.....	87
Tabella 7.7 – Caratterizzazione delle acque reflue prelevate nei diversi punti della rete fognaria del bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	88
Tabella 7.8 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini (ng/l) nei diversi punti della rete fognaria	94
Tabella 7.9 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	99
Tabella 7.10 – Caratterizzazione dell’effluente depurato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio	103
Tabella 7.11 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue in ingresso all’impianto di depurazione oggetto dello studio	106
Tabella 7.12 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nell’effluente depurato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio.....	108
Tabella 7.13 – Concentrazione dello ione Li^+ nelle acque reflue in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi e nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario	111
Tabella 7.14 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi	114
Tabella 7.15 – Caratterizzazione delle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi	117
Tabella 7.16 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi	120
Tabella 7.17 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario	121
Tabella 7.18 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini in uscita dalla vasca a fanghi attivi.....	121
Tabella 7.19 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi.....	124
Tabella 7.20 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario	124
Tabella 7.21 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso in uscita dalla vasca a fanghi attivi	124
Tabella 7.22 – Concentrazione dello ione Li^+ nelle acque reflue in ingresso, in uscita dalla vasca a fanghi attivi e nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario.....	129
Tabella 7.23 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell’impianto di depurazione oggetto dello studio	132
Tabella 7.24 – Caratterizzazione dell’effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario	135
Tabella 7.25 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini in ingresso al sedimentatore secondario	138

Tabella 7.26 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini in uscita dal sedimentatore secondario	138
Tabella 7.27 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario	138
Tabella 7.28 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso in ingresso al sedimentatore secondario	142
Tabella 7.29 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso in uscita dal sedimentatore secondario	142
Tabella 7.30 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario	142
Tabella 8.1 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da BPA	147
Tabella 8.2 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da BPA	150
Tabella 8.3 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da BPA	150
Tabella 8.4 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da BPA	150
Tabella 8.5 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da BPA	150
Tabella 8.6 – Concentrazione di BPA in soluzione nel bianco, nell’eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi	154
Tabella 8.7 – Costanti di velocità (k) e coefficienti di determinazione (R^2) relativi alla rimozione del BPA nelle prove batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi	155
Tabella 8.8 – Efficienza di rimozione del BPA nei batch con i fanghi inattivi.....	156
Tabella 8.9 – Efficienza di rimozione del BPA nei batch con i fanghi attivi.....	156
Tabella 8.10 – Concentrazione residua in fase liquida (BPA_{RES}), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi al BPA	157
Tabella 8.11 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da E1.....	158
Tabella 8.12 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da E1.....	160
Tabella 8.13 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da E1.....	161
Tabella 8.14 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da E1.....	161
Tabella 8.15 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da E1.....	161
Tabella 8.16 – Concentrazione di E1 in soluzione nel bianco, nell’eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi	165
Tabella 8.17 – Costanti di velocità (k) e coefficienti di determinazione (R^2) relativi alla rimozione del E1 nelle prove batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi.....	166
Tabella 8.18 – Efficienza di rimozione dell’E1 nei batch con i fanghi inattivi.....	167
Tabella 8.19 – Efficienza di rimozione dell’E1 nei batch con i fanghi attivi.....	167
Tabella 8.20 – Concentrazione residua in fase liquida ($E1_{RES}$), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi all’E1	168
Tabella 8.21 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da E2.....	169

Tabella 8.22 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da E2.....	171
Tabella 8.23 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da E2.....	171
Tabella 8.24 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da E2.....	172
Tabella 8.25 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da E2.....	172
Tabella 8.26 – Concentrazione di E2 in soluzione nel bianco, nell’eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi.....	175
Tabella 8.27 – Efficienza di rimozione dell’E2 nei batch con i fanghi inattivi.....	177
Tabella 8.28 – Efficienza di rimozione dell’E2 nei batch con i fanghi attivi.....	177
Tabella 8.29 – Efficienza di rimozione dell’E1 generato dall’E2 nei batch con i fanghi inattivi.....	178
Tabella 8.30 – Efficienza di rimozione dell’E1 generato dall’E2 nei batch con i fanghi attivi.....	178
Tabella 8.31 – Concentrazione residua in fase liquida ($E2_{RES}$), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi all’E2.....	179
Tabella 8.32 – Concentrazione residua in fase liquida ($E1_{RES}$), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi all’E1.....	180
Tabella 8.33 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da EE2.....	181
Tabella 8.34 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da EE2.....	183
Tabella 8.35 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da EE2.....	183
Tabella 8.36 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da EE2.....	184
Tabella 8.37 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da EE2.....	184
Tabella 8.38 – Concentrazione di EE2 in soluzione nel bianco, nell’eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi.....	187
Tabella 8.39 – Costante di velocità (k) e coefficiente di determinazione (R^2) relativi alla rimozione dell’EE2 nelle prove batch con i fanghi attivi.....	189
Tabella 8.40 – Efficienza di rimozione dell’EE2 nei batch con i fanghi inattivi.....	189
Tabella 8.41 – Efficienza di rimozione dell’EE2 nei batch con i fanghi attivi.....	189
Tabella 8.42 – Concentrazione residua in fase liquida ($EE2_{RES}$), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi all’EE2.....	190
Tabella 8.43 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da AM.....	191
Tabella 8.44 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da AM.....	193
Tabella 8.45 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da AM.....	194
Tabella 8.46 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da AM.....	194
Tabella 8.47 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da AM.....	194
Tabella 8.48 – Concentrazione di AM in soluzione nel bianco, nell’eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi.....	197
Tabella 8.49 – Efficienza di rimozione dell’AM nei batch con i fanghi inattivi.....	199

Tabella 8.50 – Efficienza di rimozione dell'AM nei batch con i fanghi attivi	199
Tabella 8.51 – Concentrazione residua in fase liquida (AM_{RES}), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi all'AM	200
Tabella 8.52 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da MET	201
Tabella 8.53 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da MET	203
Tabella 8.54 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da MET	203
Tabella 8.55 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da MET	204
Tabella 8.56 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da MET	204
Tabella 8.57 – Concentrazione di MET in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi	207
Tabella 8.58 – Efficienza di rimozione della MET nei batch con i fanghi inattivi.....	208
Tabella 8.59 – Efficienza di rimozione della MET nei batch con i fanghi attivi.....	209
Tabella 8.60 – Concentrazione residua in fase liquida (MET_{RES}), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi alla MET	209
Tabella 8.61 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da BEG	210
Tabella 8.62 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da BEG	212
Tabella 8.63 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da BEG	213
Tabella 8.64 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da BEG	213
Tabella 8.65 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da BEG	213
Tabella 8.66 – Concentrazione di BEG in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi	217
Tabella 8.67 – Efficienza di rimozione della BEG nei batch con i fanghi inattivi	218
Tabella 8.68 – Efficienza di rimozione della BEG nei batch con i fanghi attivi.....	218
Tabella 8.69 – Concentrazione residua in fase liquida (BEG_{RES}), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi alla BEG	219
Tabella 8.70 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da THC-COOH	220
Tabella 8.71 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH	222
Tabella 8.72 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH	222
Tabella 8.73 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da THC-COOH	222
Tabella 8.74 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da THC-COOH	222
Tabella 8.75 – Concentrazione di THC-COOH in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi	226
Tabella 8.76 – Efficienza di rimozione del THC-COOH nei batch con i fanghi inattivi.....	227
Tabella 8.77 – Efficienza di rimozione del THC-COOH nei batch con i fanghi attivi.....	227

Tabella 8.78 – Concentrazione residua in fase liquida (THC-COOH_{RES}), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi al THC-COOH.....	228
Tabella 9.1 – Rimozione media degli Interferenti Endocrini valutata su scala reale.....	229
Tabella 9.2 – Rimozione media delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso valutata su scala reale	229
Tabella 9.3 – Rimozione media degli Interferenti Endocrini valutata a scala di laboratorio	230
Tabella 9.4 – Rimozione media delle Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso valutata a scala di laboratorio.....	230
Tabella 9.5 – Confronto tra la rimozione media ottenuta per gli Interferenti Endocrini su scala reale e in scala di laboratorio	231
Tabella 9.6 – Confronto tra la rimozione media ottenuta per le Sostanze ad uso terapeutico-d’abuso su scala reale e in scala di laboratorio	231

1 - INTRODUZIONE

Negli ultimi anni la comunità scientifica ha mostrato un crescente interesse nei confronti di una classe di inquinanti indicata con il nome di microinquinanti organici emergenti. Il termine deriva dall'unione di due aspetti chiave che accomunano un numero ampio e diversificato di sostanze: le ridotte concentrazioni tanto nelle acque reflue quanto nelle acque primarie classificano questi composti come *microinquinanti*, mentre le limitate informazioni scientifiche circa gli effetti negativi sugli organismi viventi rende tali sostanze difficilmente inquadrabili in un appropriato contesto normativo necessario per la tutela dell'uomo e dell'ambiente dai composti *emergenti*, rispetto agli inquinanti convenzionali.

In quest'ottica la Direttiva europea 2008/105/CE, relativa a standard di qualità ambientale nel settore delle acque, riconosce alcuni microinquinanti organici emergenti come sostanze prioritarie o sostanze pericolose prioritarie, senza tuttavia indicare la concentrazione massima ammissibile nel corpo idrico superficiale. Inoltre, molte sostanze classificate come microinquinanti organici emergenti possono e potranno essere controllate alle fonti in modo adeguato e sostituite gradualmente da sostanze o tecnologie più sicure in attuazione al Regolamento CE n. 1907/2006. Tale regolamento, meglio conosciuto come regolamento REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) attribuisce alle industrie una maggiore responsabilità sulla gestione dei rischi che le sostanze chimiche impiegate sia nei processi industriali sia nella vita quotidiana (prodotti di pulizia, vernici, ecc.) possono presentare per la salute dell'uomo e per l'ambiente.

A livello europeo la problematica viene dunque affrontata sia dal punto di vista del controllo delle fonti di produzione/utilizzo che dal punto di vista del controllo delle quantità di microinquinanti organici emergenti rilasciati in corpo idrico superficiale, anche se, attualmente solo per un numero limitato di sostanze. Una importante fonte di rilascio puntuale di microinquinanti organici emergenti è rappresentata dagli impianti di trattamento delle acque reflue che, nonostante siano concepiti per svolgere una funzione di protezione dell'ambiente acquatico non sono ad oggi progettati e gestiti con la finalità di rimuovere questi composti. Sebbene siano disponibili numerosi studi di letteratura circa le efficienze di rimozione conseguibili dai convenzionali impianti a fanghi attivi, le conoscenze circa i meccanismi che prendono parte alla rimozione dei microinquinanti organici emergenti dalle acque reflue sono ancora molto scarse e poco omogenee.

In questo ambito la presente attività di ricerca ha avuto l'obiettivo di studiare il destino ed il comportamento di alcuni microinquinanti organici emergenti nelle acque reflue, con particolare riferimento alle due famiglie di composti considerate di maggiore e più recente interesse: gli interferenti endocrini (IE) e le sostanze ad uso terapeutico-d'abuso.

Nel corso della sperimentazione sono stati monitorati il 4-Nonilfenolo (4-NP), il Bisfenolo A (BPA), l'Estrone (E1), il 17 β -Estradiolo (E2) e il 17 α -Ethinilestradiolo per la famiglia degli Interferenti Endocrini; la Benzoilecgonina (BEG), l'Amfetamina (AM), la Metamfetamina (MET) e l'11-nor-9carboxy- Δ 9-THC (THC-COOH) per la famiglia delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso.

In particolare l'attività sperimentale ha avuto l'obiettivo di individuare la presenza dei microinquinanti suddetti nelle acque reflue civili e le potenzialità di rimozione in un impianto di depurazione (sperimentazione in scala reale), nonché di individuare i processi di rimozione a carico di una vasca a fanghi attivi simulata in reattori batch (sperimentazione in scala di laboratorio).

Il motivo per cui la sperimentazione in scala reale ha preceduto la sperimentazione in scala di laboratorio, in modo inverso rispetto ad un classico iter sperimentale, è direttamente collegato agli obiettivi delle due fasi e cioè verificarne prima la presenza nelle acque reflue e le efficienze di rimozione a carico di un convenzionale impianto a fanghi attivi e successivamente investigare nel dettaglio quali processi intervengono nella rimozione dei microinquinanti organici emergenti dalle acque reflue.

La sperimentazione in scala reale, in particolare, è stata finalizzata alla verifica della presenza dei microinquinanti organici emergenti nelle acque reflue coltate da una rete fognaria afferente ad un impianto di depurazione convenzionale di piccola capacità e, di conseguenza, nei reflui ad esso recapitati. Inoltre, è

stato valutato il destino di questi composti nelle diverse sezioni dell'impianto, nonché le efficienze di rimozioni conseguibili.

La sperimentazione in scala reale ha previsto le seguenti fasi:

1. Individuazione dell'impianto di depurazione e dei sottobacini;
2. Indagini preliminari;
3. Analisi territoriale in relazione alle attività produttive presenti nei sottobacini;
4. Individuazione di punti di campionamento significativi in rete fognaria;
5. Campionamento in rete fognaria;
6. Campionamento ingresso/uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio;
7. Campionamento ingresso/uscita dalla vasca a fanghi attivi;
8. Campionamento ingresso/uscita dal sedimentatore secondario.

La sperimentazione in scala di laboratorio, invece, ha avuto l'obiettivo di individuare quali processi contribuiscono alla rimozione dei composti analizzati dalle acque reflue in una vasca a fanghi attivi simulata in reattori batch. In particolare sono state condotte prove batch al fine di valutare i processi di tipo chimico-fisico (adsorbimento ai fiocchi di fango), di tipo biologico (biodegradazione) e una loro combinazione (bioadsorbimento) per la rimozione dei microinquinanti organici emergenti di interesse. A tal fine sono state realizzate prove a diversi tempi di contatto, con fanghi attivi e fanghi inattivi, per valutare rispettivamente la quantità di microinquinanti organici emergenti rimossa per biodegradazione e per adsorbimento. Attraverso il confronto tra le due serie di batch è stato possibile dedurre la quota parte di sostanza che viene realmente degradata e la quota parte che resta adsorbita ai fiocchi di fango. Parallelamente a queste, sono state realizzate le prove in bianco per quantificare qualsiasi possibile perdita abiotica degli analiti in oggetto. Le prove in batch sono state realizzate per ogni singolo microinquinante organico emergente oggetto dello studio al fine di determinarne la cinetica di rimozione e di limitare le possibili interferenze che possono avere luogo in presenza di tutte le sostanze.

2. RIFERIMENTI NORMATIVI

2.1 - Introduzione

La normativa italiana in materia di depurazione delle acque ha subito numerose modifiche a partire dagli anni '70 fino ad oggi, in funzione della crescente sensibilità verso i temi di carattere ambientale. Lo sviluppo della normativa ambientale e l'emanazione di limiti sempre più restrittivi è stata ed è ancora oggi stimolo allo sviluppo di processi di depurazione innovativi con obiettivi di trattamento che procedono di pari passo con gli obiettivi e gli standard di qualità fissati dalle autorità competenti per le acque.

La Legge n°319/76, meglio nota come "Legge Merli", è stata la prima Legge a regolamentare la tutela della qualità delle acque superficiali; questa legge ha disciplinato principalmente le concentrazioni di sostanze chimiche presenti negli scarichi industriali e civili. I valori di concentrazione per determinati parametri costituivano i limiti di accettabilità allo scarico cui attenersi. Nella normativa non sono stati presi in considerazione alcuni aspetti fondamentali per garantire la tutela della qualità delle acque, quali il carico inquinante complessivo dello scarico e la qualità del corpo idrico ricevente. Inoltre la Legge Merli regolamentava le sorgenti puntuali d'inquinamento, ma non prendeva in considerazione l'inquinamento diffuso determinato, ad esempio, dall'agricoltura.

Il primo tentativo di stabilire una politica organica delle acque si è avuto con l'emanazione della Legge 18 Maggio 1989, n°183 "Norme per il riassetto organizzativo e funzionale della difesa del suolo", nella quale, al concetto di razionale utilizzo della risorsa si affiancava quello di tutela e risanamento ambientale. Uno degli aspetti innovativi della Legge n°183/89 consisteva nell'individuazione del bacino idrografico come riferimento geografico per la messa in opera di azioni organiche finalizzate alla tutela del territorio e alla salvaguardia della qualità ambientale e del pregio naturalistico dei corsi d'acqua. La Legge n°183/89 ha, inoltre, riorganizzato complessivamente le competenze degli organi centrali dello Stato e delle Amministrazioni locali in materia di tutela del suolo; per di più, con la Legge n°183/89 sono state istituite le Autorità di Bacino, assegnando loro il compito di assicurare, nell'ambito dell'ecosistema unitario del bacino idrografico *"la difesa del suolo, il risanamento delle acque, la fruizione e la gestione del patrimonio idrico per gli usi di razionale sviluppo economico e sociale e la tutela degli aspetti ambientali ad essi connessi"*. Per la prima volta sono stati attribuiti compiti di pianificazione e programmazione ad un ente il cui territorio di competenza è stato delimitato non su base amministrativa, ma con criteri geomorfologici e ambientali. In base a questo criterio, tutto il territorio nazionale è stato suddiviso in bacini idrografici di rilievo nazionale, interregionale e regionale.

Con l'entrata in vigore della Legge 5 Gennaio 1994, n°36 "Disposizione in materia di risorse idriche", si è avviato un complesso e articolato processo finalizzato ad ottenere una riorganizzazione territoriale e funzionale del "Servizio Idrico Integrato", inteso come l'insieme dei servizi pubblici di captazione, adduzione e distribuzione di acqua ad usi civili, di fognatura e di depurazione delle acque reflue. Nota come "Legge Galli", la Legge n°36/94 ha sancito che *"tutte le acque superficiali e sotterranee, ancorché non estratte dal sottosuolo, sono pubbliche e costituiscono una risorsa che è salvaguardata ed utilizzata secondo criteri di solidarietà"*; inoltre, ha definito i criteri per una riorganizzazione territoriale del servizio idrico, finalizzata ad una gestione integrata dell'intero ciclo di utilizzo e trattamento delle acque (captazione, trattamento, distribuzione, sistema fognario e depurazione). Nell'ambito della Legge n°36/94, le Regioni, sono state chiamate ad individuare, all'interno dei propri confini amministrativi, gli Ambiti Territoriali Ottimali (ATO) per la gestione delle infrastrutture destinate al trattamento delle acque (acquedotti, reti fognarie, impianti di depurazione).

Una delle più importanti e recenti leggi sulle acque è il Decreto Legislativo 11 Maggio 1999, n°152 "Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole", che sostituisce e ingloba molte delle precedenti leggi sulla qualità delle acque. Il D. Lgs. 152/99 rappresenta il riordino di tutte le

disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento; contiene la nuova disciplina di carattere generale per la tutela delle acque sia superficiali (interne e marine) sia sotterranee e per questo motivo è stato anche chiamato Testo Unico sulle Acque. Lo scopo del D. Lgs. 152/99 non è stato quello di garantire il controllo allo scarico dei parametri chimico-fisici, ma piuttosto quello di garantire la tutela dei corpi idrici mediante la definizione di obiettivi di qualità generali e per specifiche destinazioni d'uso. Le Regioni furono incaricate di stabilire, per ciascun corpo idrico, la classe di qualità dello stesso in modo tale da prescrivere e adottare le misure necessarie al raggiungimento degli obiettivi di qualità tenendo conto del carico massimo ammissibile. Quest'ultimo è legato alla capacità di autodepurazione del corpo idrico, quindi, in presenza di corpi idrici con minore capacità di autodepurazione, furono fissati limiti più restrittivi rispetto a quelli stabiliti su scala nazionale.

Il D. Lgs. 152/99 è stato successivamente modificato ed integrato dal Decreto Legislativo 18 Agosto 2000, n°258 "Disposizioni correttive ed integrative del Decreto Legislativo 11 Maggio 1999, n°152, in materia di tutela delle acque dall'inquinamento, a norma dell'articolo 1, comma 4, della Legge 24 Aprile 1998, n°128".

La depurazione e la distribuzione delle acque reflue al fine del loro recupero e riutilizzo è regolamentata dal Decreto del 12 Giugno 2003, n°185 "Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell'articolo 26, comma 2, del decreto legislativo 11 Maggio 1999, n°152". Il Decreto stabilisce le norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue domestiche, urbane ed industriali attraverso la regolamentazione delle destinazioni d'uso e dei relativi requisiti di qualità, ai fini della tutela qualitativa e quantitativa delle risorse idriche, limitando il prelievo delle acque superficiali e sotterranee, riducendo l'impatto degli scarichi sui corpi idrici recettori e favorendo il risparmio idrico mediante l'utilizzo delle acque reflue. In particolare, il provvedimento indica tre possibilità di riutilizzo delle acque reflue:

1. in campo agricolo per l'irrigazione;
2. in campo civile per il lavaggio delle strade, per l'alimentazione dei sistemi di riscaldamento e raffreddamento e per l'alimentazione delle reti duali di adduzione;
3. in campo industriale per la disponibilità dell'acqua antincendio e per i lavaggi dei cicli termici.

Per poter riutilizzare l'acqua per uno qualsiasi di questi scopi, si deve comunque raggiungere un certo grado di qualità, soprattutto igienico-sanitaria. I trattamenti di tipo convenzionale non sono quasi mai sufficienti e quindi la ricerca si sta orientando verso la messa a punto di sistemi alternativi di trattamento terziario e di disinfezione, finalizzati all'ottenimento di un elevato grado di qualità dell'acqua, attraverso l'abbattimento della carica microbica, dei nutrienti e delle sostanze tossiche. Nello scenario dei vantaggi e delle prospettive future che può offrire il riciclo delle acque reflue, si collocano pertanto nuove tecnologie che mirano ad ottenere processi efficienti a garanzia di un approvvigionamento di acqua depurata a costi contenuti.

Attualmente, tutta la normativa italiana in materia di ambiente è stata rivisitata e riunificata nel Decreto Legislativo 3 Aprile 2006, n°152, e s.m.i. Il D. Lgs. 152/2006, chiamato anche "Testo Unico Ambientale" non si limita a riordinare la normativa precedentemente esistente in Italia ma, recepisce la Direttiva Quadro 2000/60/CE "Water Framework Directive" (WFD) che istituisce un quadro per la politica comunitaria in materia di acqua definendo una serie di azioni necessarie per la classificazione e per la gestione dei corpi idrici.

2.2 – La Direttiva Quadro sulle Acque 2000/60/CE

La Direttiva 2000/60/CE, conosciuta anche come Direttiva Quadro sulle Acque in quanto istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque, ha introdotto un approccio innovativo nella legislazione europea sia dal punto di vista ambientale che amministrativo-gestionale. La Direttiva non ha prescritto valori limite per le emissioni, ma ha richiamato sia i limiti stabiliti dalla Direttiva 96/61/CEE (Direttiva nitrati) che le norme di qualità ambientale (obiettivi di qualità) fissati con la Direttiva 76/464/CEE sulle sostanze pericolose.

Gli obiettivi principali della Direttiva possono essere riassunti nei seguenti punti:

- ✓ prevenire l'ulteriore deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici e delle zone umide associate;
- ✓ promuovere un utilizzo sostenibile dell'acqua basato sulla protezione a lungo termine delle risorse idriche disponibili;
- ✓ assicurare la progressiva riduzione dell'inquinamento delle acque sotterranee e prevenire il loro ulteriore inquinamento;
- ✓ contribuire a mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità.

L'obiettivo generale della Direttiva è, quindi, quello di mantenere e migliorare l'ambiente acquatico attraverso misure che riguardano la qualità, integrate con misure riguardanti gli aspetti quantitativi. La Direttiva, inoltre, mira ad ottenere la graduale riduzione delle emissioni di sostanze pericolose nelle acque al fine di perseguire l'obiettivo ultimo, cioè l'eliminazione delle sostanze pericolose prioritarie e contribuire a raggiungere valori vicini a quelli di fondo naturale per le acque.

Particolare interesse nella Direttiva 2000/60/CEE viene mostrato nei confronti sia delle sostanze pericolose che nei confronti delle sostanze prioritarie.

L'articolo 2, punto 29, definisce le sostanze pericolose come *“le sostanze o gruppi di sostanze tossiche, persistenti e bioaccumulabili e altre sostanze o gruppi di sostanze che danno adito a preoccupazioni analoghe”*; mentre definisce sostanze prioritarie *“le sostanze definite ai sensi dell'articolo 16, paragrafo 2, ed elencate nell'allegato X. Tra queste sostanze, vi sono «sostanze pericolose prioritarie» che sono quelle definite ai sensi dell'articolo 16, paragrafi 3 e 6, che devono essere oggetto di misure a norma dell'articolo 16, paragrafi 1 e 8”*.

In particolare all'articolo 16, paragrafo 2 si stabilisce che *“la priorità d'intervento attribuita alle sostanze viene definita in base al rischio di inquinamento dell'ambiente acquatico o da esso originato, determinato in base:*

1. *a una valutazione dei rischi effettuata a norma del regolamento CEE n°793/93, della direttiva 91/414/CEE e della direttiva 98/8/CE oppure*
2. *a una valutazione mirata dei rischi (secondo la metodologia di cui al regolamento CEE n°793/93) incentrata unicamente sulla determinazione dell'ecotossicità acquatica e della tossicità per le persone attraverso l'ambiente acquatico”*.

Il 20 Novembre 2001 è stata pubblicata la Decisione n°2455/2001/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio *“relativa all'istituzione di un elenco di sostanze prioritarie in materia di acque e che modifica la direttiva 2000/60/CE”*, attraverso la quale è stato adottato l'elenco di sostanze prioritarie, comprese le sostanze individuate come sostanze pericolose prioritarie di cui all'articolo 16, paragrafi 2 e 3 della direttiva 2000/60/CE. Tale elenco è stato aggiunto alla direttiva 2000/60/CE come allegato X. L'elenco delle sostanze prioritarie viene riesaminato almeno ogni quattro anni, così come stabilito dall'articolo 16, paragrafo 4, della direttiva 2000/60/CE.

A tal proposito, la Direttiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 Dicembre 2008 *“relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive del Consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio”*, istituisce standard di qualità ambientale (SQA) per le sostanze prioritarie e per alcuni altri inquinanti come previsto dall'articolo 16 della direttiva 2000/60/CE, al fine di raggiungere uno stato chimico buono delle acque superficiali [...]. In particolare, all'articolo 10 è riportato che *“l'allegato X della direttiva 2000/60/CE è sostituito dal testo di cui all'allegato II della presente direttiva”*. L'elenco delle sostanze prioritarie in materie di acque è riportato in Tabella 1.1. Nel quadro del riesame dell'allegato X della direttiva 2000/60/CE, come previsto dall'articolo 16, paragrafo 4 di tale direttiva, all'articolo 8 è riportato che *“la Commissione ha preso in considerazione fra l'altro le sostanze indicate nell'allegato III [...] per la loro eventuale classificazione come sostanze prioritarie o sostanze pericolose prioritarie. La Commissione riferisce il risultato del suo riesame al Parlamento Europeo e al Consiglio entro il 13 Gennaio 2011. Se del caso, correda la relazione di opportune proposte, in particolare volte ad individuare nuove sostanze prioritarie o*

sostanze pericolose prioritarie o a classificare alcune sostanze prioritarie come sostanze pericolose prioritarie e, ove opportuno, a fissare SQA corrispondenti per le acque superficiali, i sedimenti o il biota”.

Tabella 2.1 - Elenco di sostanze prioritarie in materia di acque

	Numero CAS (¹)	Numero UE (²)	Denominazione della sostanza prioritaria (³)	Identificata come sostanza pericolosa prioritaria
1	15972-60-8	240-110-8	Alacloro	
2	120-12-7	204-371-1	Antracene	X
3	1912-24-9	217-617-8	Atrazina	
4	71-43-2	200-753-7	Benzene	
5	non applicabile	non applicabile	Difeniletero bromato (⁴)	X (⁵)
	32534-81-9	non applicabile	Pentabromodifeniletero (Congeneri 28, -47, -99, -100, - 153 e - 154)	
6	7440-43-9	231-152-8	Cadmio e composti	X
7	85535-84-8	287-476-5	Cloro alcani, C10-13 (⁴)	X
8	470-90-6	207-432-0	Clorfenvinfos	
9	2921-88-2	220-864-4	Clorpirifos (Clorpirifos etile)	
10	107-06-2	203-458-1	1,2-dicloroetano	
11	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
12	117-81-7	204-211-0	Di(2-etilesil) ftalato (DEHP)	
13	330-54-1	206-354-4	Diuron	
14	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	X
15	206-44-0	205-912-4	Fluorantene (6)	
16	118-74-1	204-273-9	Esaclorobenzene	X
17	87-68-3	201-765-5	Esaclorobutadiene	X
18	608-73-1	210-158-9	Esaclorocicloesano	X
19	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	
20	7439-92-1	231-100-4	Piombo e composti	
21	7439-97-6	231-106-7	Mercurio e composti	X
22	91-20-3	202-049-5	Naftalene	
23	7440-02-0	231-111-14	Nichel e composti	
24	25154-52-3	246-672-0	Nonilfenolo	X
	104-40-5	203-199-4	(4-nonilfenolo)	X
25	1806-26-4	217-302-5	Ottilfenolo	
	140-66-9	non applicabile	(4-(1,1',3,3'-tetrametil- butil)fenolo)	
26	608-93-5	210-172-5	Pentaclorobenzene	X
27	87-86-5	231-152-8	Pentaclorofenolo	
28	non applicabile	non applicabile	Idrocarburi policiclici aromatici	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pirene)	X
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluorantene)	X
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g,h,i)perilene)	X
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluorantene)	X
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pirene)	X
29	122-34-9	204-535-2	Simazina	
30	non applicabile	non applicabile	Tributilstagno (composti)	X
	36643-28-4	non applicabile	(Tributilstagno-catione)	X
31	12002-48-1	234-413-4	Triclorobenzeni	
32	67-66-3	200-663-8	Triclorometano (cloroformio)	
33	1582-09-8	216-428-8	Trifluralin	

(¹) CAS: Chemical Abstract Services.

(²) Numero UE: inventario europeo delle sostanze chimiche esistenti a carattere commerciale (Einecs) o lista europea delle sostanze chimiche notificate (Elincs).

(³) Nel caso di gruppi di sostanze, (tra parentesi e senza numero) sono indicate, a titolo di parametro indicativo, le singole sostanze tipiche rappresentative. Per questi gruppi di sostanze il parametro indicativo deve essere definito con il metodo analitico.

(⁴) Questi gruppi di sostanze in genere comprendono un numero consistente di singoli composti. Allo stato attuale non è possibile fornire parametri indicativi appropriati.

(⁵) Solo pentabromodifenil etere (numero CAS 32534-81-9).

(⁶) Il fluorantene è stato iscritto nell'elenco quale indicatore di altri idrocarburi policiclici aromatici più pericolosi.

L'elenco delle sostanze soggette a riesame per l'eventuale classificazione come sostanze prioritarie o sostanze pericolose prioritarie è riportato in Tabella 1.2.

Tabella 2.2 - Elenco delle sostanze soggette a riesame per l'eventuale classificazione come sostanze prioritarie o sostanze pericolose prioritarie

	Numero CAS	Numero UE	Nome della sostanza
1	1066-51-9	-	AMPA
2	25057-89-0	246-585-8	Bentazone
3	80-05-7		Bisfenolo-A
4	115-32-2	204-082-0	Dicofol
5	60-00-4	200-449-4	EDTA
6	57-12-5		Cianuro libero
7	1071-83-6	213-997-4	Glifosato
8	7085-19-0	230-386-8	Mecoprop (MCP)
9	81-5-2	201-329-4	Muschio xilene
10	1763-23-1		Acido perfluorottano solfonico (PFOS)
11	124495-18-7	-	Chinossifen (5,7-dicloro-4-(p-fluorofenossi)chinolina) Diossine PCB

2.3 - Il Decreto Legislativo 3 Aprile 2006, n°152 e s.m.i.

L'attuale riferimento normativo in materia di tutela delle acque dall'inquinamento è il Decreto Legislativo 3 Aprile 2006, n°152, conosciuto anche come "Testo Unico Ambientale". Il D. Lgs. n°152/2006 disciplina (art.1) le materie seguenti:

1. nella parte seconda, le procedure per la valutazione ambientale strategica, per la valutazione dell'impatto ambientale e per l'autorizzazione ambientale integrata;
2. nella parte terza, la difesa del suolo e la lotta alla desertificazione, la tutela delle acque dall'inquinamento e la gestione delle risorse idriche;
3. nella parte quarta la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti contaminati;
4. nella parte quinta, la tutela dell'aria e la riduzione delle emissioni in atmosfera;
5. nella parte sesta, la tutela risarcitoria contro i danni all'ambiente.

Il decreto ha come obiettivo generale (art.2) la promozione dei livelli di qualità della vita umana, da realizzare attraverso la salvaguardia ed il miglioramento delle condizioni dell'ambiente e l'utilizzazione accorta e razionale delle risorse naturali.

La Sezione II della Parte III (art.73) disciplina la tutela delle acque dall'inquinamento, ed è divisa in cinque Titoli:

- ✓ Titolo I: Principi generali e competenze;
- ✓ Titolo II: Obiettivi di qualità;
- ✓ Titolo III: Tutela dei corpi idrici e disciplina degli scarichi;

- ✓ Titolo IV: Strumenti di tutela. Questa parte riguarda i piani di gestione ed i piani di tutela delle acque, l'autorizzazione agli scarichi e il controllo degli scarichi; ogni Regione, in base a quanto specificato in questo Titolo, deve adottare il proprio Piano di Tutela delle Acque;
- ✓ Titolo V: Sanzioni. Comprende sanzioni amministrative e penali.

Gli obiettivi che devono essere perseguiti sono i seguenti:

1. prevenire e ridurre l'inquinamento e attuare il risanamento dei corpi idrici inquinati;
2. conseguire il miglioramento dello stato delle acque ed prevedere adeguate protezioni di quelle destinate a particolari usi;
3. perseguire usi sostenibili e durevoli delle risorse idriche, con priorità per quelle potabili;
4. mantenere la capacità naturale di autodepurazione dei corpi idrici, nonché la capacità di sostenere comunità animali e vegetali ampie e ben diversificate;
5. mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità;
6. impedire un ulteriore deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici, degli ecosistemi terrestri e delle zone umide.

Il raggiungimento di tali obiettivi si realizza attraverso:

- ✓ l'individuazione di obiettivi di qualità ambientale e per specifica destinazione dei corpi idrici;
- ✓ la tutela integrata degli aspetti qualitativi e quantitativi nell'ambito di ciascun distretto idrografico ed un adeguato sistema di controlli e di sanzioni;
- ✓ il rispetto dei valori limite agli scarichi fissati dallo stesso Stato, nonché la definizione di valori limite in relazione agli obiettivi di qualità del corpo recettore;
- ✓ l'adeguamento dei sistemi di fognatura, collettamento e depurazione degli scarichi idrici, nell'ambito del servizio idrico integrato;
- ✓ l'individuazione di misure per la prevenzione e la riduzione dell'inquinamento nelle zone vulnerabili e nelle aree sensibili;
- ✓ l'individuazione di misure tese alla conservazione, al risparmio, al riutilizzo ed al riciclo delle risorse idriche;
- ✓ l'adozione di misure per la graduale riduzione degli scarichi, delle emissioni e di ogni altra fonte di inquinamento diffuso contenente sostanze pericolose o per la graduale eliminazione degli stessi allorché contenenti sostanze pericolose prioritarie;
- ✓ l'adozione delle misure volte al controllo degli scarichi e delle emissioni nelle acque superficiali secondo un approccio combinato.

2.3.1 - Classificazione degli scarichi

Il D. Lgs. 152/2006, all'articolo 71, comma 1, lettera ff, definisce scarico *“qualsiasi immissione di acque reflue in acque superficiali, sul suolo, nel sottosuolo e in rete fognaria, indipendentemente dalla loro natura inquinante, anche sottoposte a preventivo trattamento di depurazione”*, mentre all'articolo 74, comma 1, lettera gg, definisce acque di scarico *“tutte le acque reflue provenienti da uno scarico”*.

Il Decreto Legislativo 16 Gennaio 2008, n°4 *“Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del Decreto Legislativo 3 Aprile 2006, n°152, recante norme in materia ambientale”*, ha modificato la nozione di scarico. Nel D. Lgs. 4/2008, si intende per scarico *“qualsiasi immissione effettuata tramite un sistema stabile di collettamento che collega senza soluzione di continuità il ciclo di produzione del refluo con il corpo recettore, sul suolo, nel sottosuolo e in rete fognaria indipendentemente dalla loro natura inquinante, anche sottoposte a preventivo trattamento di depurazione”*.

2.3.1.1 - Provenienza degli scarichi

Il Testo Unico Ambientale prevede una molteplicità di scarichi, differenziandoli in funzione della provenienza e del corpo recettore; in particolare distingue gli scarichi di acque reflue secondo la provenienza (articolo 74), in:

- ✓ Acque reflue domestiche: acque reflue provenienti da insediamenti di tipo residenziale e da servizi, derivanti prevalentemente dal metabolismo umano e da attività domestiche;
- ✓ Acque reflue industriali: qualsiasi tipo di acque reflue proveniente da edifici o installazioni in cui si svolgono attività commerciali o di produzione di beni, differenti qualitativamente dalle acque reflue domestiche e da quelle meteoriche di dilavamento, intendendosi per tali anche quelle venute in contatto con sostanze o materiali, anche inquinanti, non connessi con le attività esercitate nello stabilimento;
- ✓ Acque reflue urbane: il miscuglio di acque reflue domestiche, di acque reflue industriali e/o di quelle meteoriche di dilavamento convogliate in reti fognarie, anche separate, e provenienti da agglomerato. Ai fini della disciplina degli scarichi e delle autorizzazioni, sono assimilate alle acque reflue domestiche, le acque reflue (articolo 101, comma 7):

1. *“provenienti da imprese dedite esclusivamente alla coltivazione del terreno e/o alla silvicoltura;*
2. *provenienti da imprese dedite ad allevamento di bestiame che, per quanto riguarda gli effluenti di allevamento, praticano l'utilizzazione agronomica in conformità alla disciplina regionale stabilita sulla base dei criteri e delle norme tecniche generali di cui all'Articolo 112, comma 2, e che dispongono di almeno un ettaro agricolo per ognuna delle quantità indicate nella Tabella 6 dell'Allegato 5 alla Parte III dello stesso Decreto;*
3. *provenienti da imprese dedite alle attività di cui ai punti precedenti che esercitano anche attività di trasformazione o di valorizzazione della produzione agricola, inserita con carattere di normalità e complementarietà funzionale nel ciclo produttivo aziendale e con materia prima lavorata proveniente in misura prevalente dall'attività di coltivazione dei terreni di cui si abbia a qualunque titolo la disponibilità;*
4. *provenienti da impianti di acqua coltura e di piscicoltura che diano luogo a scarico e che si caratterizzino per una densità di allevamento pari o inferiore a 1 Kg per metro quadrato di specchio d'acqua o in cui venga utilizzata una portata d'acqua pari o inferiore a 50 litri al minuto secondo;*
5. *aventi caratteristiche qualitative equivalenti a quelle domestiche e indicate dalla normativa regionale;*
6. *provenienti da attività termali, fatte salve le discipline regionali di settore”.*

Gli scarichi di acque reflue urbane sono ulteriormente distinti in funzione delle dimensioni dell'agglomerato urbano a monte e sono riferiti agli Abitanti Equivalenti (A.E.) serviti.

2.3.1.2 - Corpi recettori degli scarichi

I corpi recettori degli scarichi possono essere:

- ✓ le acque superficiali;
- ✓ il suolo;
- ✓ il sottosuolo;
- ✓ la rete fognaria.

Il D. Lgs. 152/2006 pone il divieto di scarico sul suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee (salvo alcune eccezioni); pertanto gli scarichi di acque reflue devono essere recapitati in corpi idrici superficiali. Ai sensi dell'articolo 74, comma 2, lettera h, per corpo idrico superficiale si intende *“un elemento distinto o significativo di acque superficiali, quali un lago, un bacino artificiale, un torrente, fiume o canale, parte di un torrente, fiume o canale, acque di transizione o un tratto di acque costiere”.*

2.3.2 - Disciplina degli scarichi

Gli scarichi sono disciplinati nella Parte III, Sezione II del D. Lgs 152/2006. Inoltre in attuazione della Parte III dello stesso Decreto, la Regione Lazio ha redatto il Piano di Tutela delle Acque (riportato di seguito), approvato il 27 Settembre 2007 con deliberazione del C.R. n°42, in cui le Norme di Attuazione dello stesso piano contengono misure atte alla tutela qualitativa e quantitativa del sistema idrico e al raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientale, e quindi danno ulteriori prescrizioni sugli scarichi.

I criteri generali della disciplina degli scarichi, riportati nell'articolo 101, comma 1, del D. Lgs. 152/2006, stabiliscono che *“Tutti gli scarichi sono disciplinati in funzione del rispetto degli obiettivi di qualità dei corpi idrici e devono comunque rispettare i valori limite previsti nell'Allegato 5 alla parte terza del presente decreto. L'autorizzazione può in ogni caso stabilire specifiche deroghe ai suddetti limiti e idonee prescrizioni per i periodi di avviamento e di arresto e per l'eventualità di guasti nonché per gli ulteriori periodi transitori necessari per il ritorno alle condizioni di regime”*. Inoltre al comma 2, viene specificato che *“[...], le Regioni, nell'esercizio della loro autonomia, tenendo conto dei carichi massimi ammissibili e delle migliori tecniche disponibili, definiscono i valori limite di emissione, diversi da quelli di cui all'Allegato 5 alla parte terza del presente decreto, sia in concentrazione massima ammissibile sia in quantità massima per unità di tempo in ordine ad ogni sostanza inquinante e per gruppi o famiglie di sostanze affini. Le Regioni non possono stabilire valori limite meno restrittivi di quelli fissati nell'Allegato 5 alla parte terza del presente decreto [...]”*.

L'Allegato 5 alla Parte III del D. Lgs. 152/2006 fissa i limiti di emissione degli scarichi idrici mediante diverse Tabelle in funzione della tipologia di reflu, del corpo recettore e delle sostanze presenti nel reflu stesso. Gli scarichi devono rispettare i limiti di emissione riportati nella Tabella 2.3 e nel caso di aree sensibili anche i limiti riportati in Tabella 2.4. Per i parametri azoto totale e fosforo totale deve essere rispettato o il limite di concentrazione o la percentuale di riduzione, intesa in rapporto con il carico affluente all'impianto.

Tabella 2.3 - Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane

Potenzialità impianto in A.E.	2000 – 10000		> 10000	
	[C]	% Riduzione	[C]	% Riduzione
Parametri (media giornaliera) ⁽¹⁾	[C]	% Riduzione	[C]	% Riduzione
BOD ₅ (senza nitrificazione) - mg/l ⁽²⁾	≤ 25	70 - 90 ⁽³⁾	≤ 25	80
COD - mg/l ⁽³⁾	≤ 125	75	≤ 125	75
Solidi sospesi - mg/l ⁽⁴⁾	≤ 35 ⁽⁵⁾	90 ⁽⁵⁾	≤ 35	90

⁽¹⁾ Le analisi sugli scarichi provenienti da lagunaggio o fitodepurazione devono essere effettuate su campioni filtrati, la concentrazione di solidi sospesi non deve superare i 150 mg/l.

⁽²⁾ La misurazione deve essere fatta su campione omogeneizzato non filtrato, non decantato. Si esegue la determinazione dell'ossigeno disciolto anteriormente e posteriormente ad un periodo di incubazione di 5 giorni a 20°C±1°C, in completa oscurità, con aggiunta di inibitori di nitrificazione.

⁽³⁾ La misurazione deve essere fatta su campione omogeneizzato non filtrato, non decantato con bicromato di potassio.

⁽⁴⁾ La misurazione deve essere fatta mediante filtrazione di un campione rappresentativo attraverso membrana filtrante con porosità di 0,45µm ed essiccazione a 105°C con conseguente calcolo del peso, oppure mediante centrifugazione per almeno 5 minuti (accelerazione media di 2800-3200 g), essiccazione a 105°C e calcolo del peso.

⁽⁵⁾ La percentuale di riduzione del BOD₅ non deve essere inferiore a 40. Per i solidi sospesi la concentrazione non deve superare i 70 mg/l e la percentuale di abbattimento non deve essere inferiore al 70%.

Tabella 2.4 - Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane in aree sensibili

Potenzialità impianto in A.E.	10000 – 100000		> 100000	
	[C]	% Riduzione	[C]	% Riduzione
Parametri (media giornaliera)	[C]	% Riduzione	[C]	% Riduzione
Fosforo totale - P mg/l ⁽¹⁾	≤ 2	80	≤ 1	80
Azoto totale - N mg/l ⁽²⁾⁽³⁾	≤ 15	70 - 80	≤ 10	70 - 80

⁽¹⁾ Il metodo di riferimento per la misurazione è la spettrofotometria di assorbimento molecolare.

⁽²⁾ Per azoto totale si intende la somma dell'azoto Kieldahl (N organico + NH₃) + azoto nitrico + azoto nitroso. Il metodo di riferimento per la misurazione è la spettrofotometria di assorbimento molecolare.

⁽³⁾ In alternativa al riferimento alla concentrazione media annua, purché si ottenga un analogo livello di protezione ambientale, si può fare riferimento alla concentrazione media giornaliera che non può superare i 20 mg/l per ogni campione in cui la temperatura dell'effluente sia pari o superiore a 12°C. Il limite della concentrazione media giornaliera può essere applicato ad un tempo operativo limitato che tenga conto delle condizioni climatiche locali.

Il punto di prelievo per i controlli deve essere sempre il medesimo e deve essere posto immediatamente a monte del punto di immissione nel corpo recettore. Nel caso di controllo della percentuale di riduzione dell'inquinante, deve essere previsto un punto di prelievo anche all'entrata dell'impianto di trattamento. Per il

controllo della conformità dei limiti indicati nelle Tabelle 2.3 e 2.4 e di altri limiti definiti in sede locale vanno considerati i campioni medi ponderati nell'arco di 24 ore. Per i parametri di Tabella 2.3 il numero di campioni, ammessi su base annua, la cui media giornaliera può superare i limiti tabellari, è definito in rapporto al numero di misure come da schema riportato in Tabella 2.5.

Tabella 2.5 - Numero massimo ammissibile di campioni non conformi

Campioni prelevati durante l'anno	N° massimo consentito di campioni non conformi	Campioni prelevati durante l'anno	N° massimo consentito di campioni non conformi
4 - 7	1	172 - 187	14
8 - 16	2	188 - 203	15
17 - 28	3	204 - 219	16
29 - 40	4	220 - 235	17
41 - 53	5	236 - 251	18
54 - 67	6	252 - 268	19
68 - 81	7	269 - 284	20
82 - 95	8	285 - 300	21
96 - 110	9	301 - 317	22
111 - 125	10	318 - 334	23
126 - 140	11	335 - 350	24
141 - 155	12	351 - 365	25
156 - 171	13		

In particolare va precisato che i campioni che risultano non conformi in termini di BOD₅, COD e Solidi sospesi, affinché lo scarico sia considerato in regola, non possono comunque superare le concentrazioni riportate in Tabella 2.3 oltre il valore percentuale riportato in Tabella 2.6.

Tabella 2.6 - Limiti ammissibili di non conformità

BOD ₅	100%
COD	100%
Solidi Sospesi	150%

Il numero minimo annuo di campioni per i parametri di cui alle Tabelle 2.3 e 2.4 è fissato in base alla dimensione dell'impianto di trattamento e va effettuato dall'autorità competente oppure dal gestore qualora garantisca un sistema di rilevamento e di trasmissione dati all'autorità di controllo, ritenuto idoneo da quest'ultimo, con prelievi ad intervalli regolari nel corso dell'anno, in base allo schema riportato in Tabella 2.7.

Tabella 2.7 - Numero minimo di campioni da prelevare in funzione della potenzialità degli impianti

Potenzialità impianto	N° campioni
2000 - 9999 A.E.	12 campioni il primo anno e 4 negli anni successivi, purché lo scarico sia conforme; se uno dei 4 campioni non è conforme, nell'anno successivo devono essere prelevati 12 campioni
10000 - 49999 A.E.	12 campioni
Oltre 50000 A.E.	24 campioni

I gestori degli impianti devono inoltre assicurare un sufficiente numero di autocontrolli (almeno uguale a quello riportato in Tabella 2.7) sugli scarichi dell'impianto di trattamento e sulle acque in entrata. L'autorità competente per il controllo deve altresì verificare, con la frequenza minima indicata in Tabella 2.8, il rispetto dei limiti indicati nella Tabella 2.9. I parametri che devono essere controllati sono solo quelli che le attività presenti sul territorio possono scaricare in fognatura.

Valori estremi per la qualità delle acque in questione non sono presi in considerazione se essi sono il risultato di situazioni eccezionali come quelle dovute a piogge abbondanti. I risultati delle analisi di autocontrollo effettuate dai gestori degli impianti devono essere messi a disposizione degli enti preposti al controllo. I risultati dei controlli effettuati dall'autorità competente e di quelli effettuati a cura dei gestori devono essere archiviati su idoneo supporto informatico secondo le indicazioni riportate nel decreto attuativo.

Tabella 2.8 - Numero minimo di controlli annui

Potenzialità impianto	N° controlli
2000 - 9999 A.E.	1 volta l'anno
10000 - 49999 A.E.	3 volte l'anno
Oltre 50000 A.E.	6 volte l'anno

In Tabella 2.9 sono riportati i valori limite di emissione in acque superficiali e in fognatura. In particolare i limiti per lo scarico in rete fognaria sono obbligatori in assenza di limiti stabiliti dall'autorità competente o in mancanza di un impianto finale di trattamento in grado di rispettare i limiti di emissione dello scarico finale.

Tabella 2.9 – Valori limite di emissione in acque superficiali e in fognatura

Numero parametro	Parametri	Unità di misura	Scarico in acque superficiali	Scarico in rete fognaria
1	pH		5.5 - 9.5	5.5 - 9.5
2	Temperatura	°C	(¹)	(¹)
3	Colore		non percettibile con diluizione 1:20	non percettibile con diluizione 1:40
4	Odore		non deve essere causa di molestie	non deve essere causa di molestie
5	Materiali grossolani		assenti	assenti
6	Solidi speciali totali (²)	mg/l	≤ 80	≤ 200
7	BOD ₅ (come O ₂) (²)	mg/l	≤ 40	≤ 250
8	COD (come O ₂) (²)	mg/l	≤ 160	≤ 500
9	Alluminio	mg/l	≤ 1	≤ 2
10	Arsenico	mg/l	≤ 0.5	≤ 0.5
11	Bario	mg/l	≤ 20	-
12	Boro	mg/l	≤ 2	≤ 4
13	Cadmio	mg/l	≤ 0.02	≤ 0.02
14	Cromo totale	mg/l	≤ 2	≤ 4
15	Cromo VI	mg/l	≤ 0.2	≤ 0.2
16	Ferro	mg/l	≤ 2	≤ 4
17	Manganese	mg/l	≤ 2	≤ 4
18	Mercurio	mg/l	≤ 0.005	≤ 0.005
19	Nichel	mg/l	≤ 2	≤ 4
20	Piombo	mg/l	≤ 0.2	≤ 0.3
21	Rame	mg/l	≤ 0.1	≤ 0.4
22	Selenio	mg/l	≤ 0.03	≤ 0.03
23	Stagno	mg/l	≤ 10	
24	Zinco	mg/l	≤ 0.5	≤ 1
25	Cianuri totali (come CN)	mg/l	≤ 0.5	≤ 1
26	Cloro attivo libero	mg/l	≤ 0.2	≤ 0.3
27	Solfuri (come H ₂ S)	mg/l	≤ 1	≤ 2

Numero parametro	Parametri	Unità di misura	Scarico in acque superficiali	Scarico in rete fognaria
28	Solfiti (come SO ₃)	mg/l	≤ 1	≤ 2
29	Solfati (come SO ₄)	mg/l	≤ 1000	≤ 1000
30	Cloruri (²)	mg/l	≤ 1200	≤ 1200
31	Fluoruri	mg/l	≤ 6	≤ 12
32	Fosforo totale (come P) (²)	mg/l	≤ 10	≤ 10
33	Azoto ammoniacale (come NH ₄) (²)	mg/l	≤ 15	≤ 30
34	Azoto nitroso (come N) (²)	mg/l	≤ 0.6	≤ 0.6
35	Azoto nitrico (come N) (²)	mg/l	≤ 20	≤ 30
36	Grassi e Oli animali/vegetali	mg/l	≤ 20	≤ 40
37	Idrocarburi totali	mg/l	≤ 5	≤ 10
38	Fenoli	mg/l	≤ 0.5	≤ 1
39	Aldeidi	mg/l	≤ 1	≤ 2
40	Solventi organici aromatici	mg/l	≤ 0.2	≤ 0.4
41	Solventi organici azotati (⁴)	mg/l	≤ 0.1	≤ 0.2
42	Tensioattivi totali	mg/l	≤ 2	≤ 4
43	Pesticidi fosforati	mg/l	≤ 0.1	≤ 0.1
44	Pesticidi totali (esclusi i fosforati) (⁵)	mg/l	≤ 0.05	≤ 0.05
	tra cui:			
45	- aldrin	mg/l	≤ 0.01	≤ 0.01
46	- dieldrin	mg/l	≤ 0.01	≤ 0.01
47	- endrin	mg/l	≤ 0.002	≤ 0.002
48	- isodrin	mg/l	≤ 0.002	≤ 0.002
49	Solventi clorurati (⁵)	mg/l	≤ 1	≤ 2
50	Escherichia coli (⁴)	UFC/100 ml	nota	
			il campione non è accettabile quando dopo 24 h il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore del 50% del totale	il campione non è accettabile quando dopo 24 h il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore del 80% del totale
51	Saggio di tossicità acuta (⁵)			

(1) Per i corsi d'acqua la variazione massima tra temperature medie di qualsiasi sezione del corso d'acqua a monte e a valle del punto di immissione non deve superare i 3°C. Su almeno metà di qualsiasi sezione a valle tale variazione non deve superare 1°C. Per i laghi la temperatura dello scarico non deve superare i 30°C e l'incremento di temperatura del corpo recipiente non deve in nessun caso superare i 3°C oltre 50 metri di distanza dal punto di immissione. Per i canali artificiali, il massimo valore medio della temperatura dell'acqua di qualsiasi sezione non deve superare i 35°C, la condizione suddetta è subordinata all'assenso del soggetto che gestisce il canale. Per il mare e per le zone di foce di corsi d'acqua non significativi, la temperatura dello scarico non deve superare i 35°C e l'incremento di temperatura del corpo recipiente non deve in nessun caso superare i 3°C oltre i 1000 metri di distanza dal punto di immissione. Deve inoltre essere assicurata la compatibilità ambientale dello scarico con il corpo recipiente ed evitata la formazione di barriere termiche alla foce dei fiumi.

(2) Per quanto riguarda gli scarichi di acque reflue urbane valgono i limiti indicati in tabella 2.3 e, per le zone sensibili anche quelli di tabella 2.4. Per quanto riguarda gli scarichi di acque reflue industriali recapitanti in zone sensibili la concentrazione di fosforo totale e di azoto totale deve essere rispettivamente di 1 e 10 mg/l.

(3) Tali limiti non valgono per lo scarico in mare, in tal senso le zone di foce sono equiparate alle acque marine costiere, purché almeno sulla metà di una qualsiasi sezione a valle dello scarico non vengono disturbate le naturali variazioni della concentrazione di solfati o di cloruri.

(4) In sede di autorizzazione allo scarico dell'impianto per il trattamento di acque reflue urbane, da parte dell'autorità competente andrà fissato il limite più opportuno in relazione alla situazione ambientale e igienico sanitaria del corpo idrico recettore e agli usi esistenti. Si consiglia un limite non superiore ai 5000 UFC/ 100 ml.

(5) Il saggio di tossicità è obbligatorio. Oltre al saggio su *Daphnia magna*, possono essere eseguiti saggi di tossicità acuta su *Ceriodaphnia dubia*, *Selenastrum capricornutum*, batteri bioluminescenti o organismi quali *Artemia salina*, per scarichi di acqua salata o altri organismi tra quelli che saranno indicati [...]. In caso di esecuzione di più test di tossicità si consideri il risultato peggiore. Il risultato positivo della prova di tossicità non

determina l'applicazione diretta delle sanzioni, determina altresì l'obbligo di approfondimento delle indagini analitiche, la ricerca delle cause di tossicità e la loro rimozione.

I punti di scarico degli impianti di trattamento delle acque reflue urbane devono essere scelti, per quanto possibile, in modo da ridurre al minimo gli effetti sulle acque recettrici. Tutti gli impianti, con potenzialità superiore a 2000 A.E., ad esclusione degli impianti di trattamento che applicano tecnologie depurative di tipo naturale quali la fitodepurazione e il lagunaggio, dovranno avere obbligatoriamente un trattamento di disinfezione, sia per far fronte alle eventuali emergenze relative a situazioni di rischio sanitario sia per garantire il raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientali o gli usi esistenti per il corpo idrico recettore. In sede di approvazione del progetto dell'impianto di trattamento delle acque reflue urbane l'autorità competente dovrà verificare che l'impianto sia in grado di garantire che l'emissione dell'azoto ammoniacale (espresso come N) non superi del 30% il valore dell'azoto totale (espresso come N). In tale sede l'autorità competente fisserà il limite opportuno relativo al parametro "Escherichia coli" espresso come UFC/100ml.

Per tutti gli insediamenti con popolazione equivalente compresa tra 50 e 2000 A.E., si ritiene auspicabile il ricorso a tecnologie di depurazione naturale quali il lagunaggio o la fitodepurazione, o tecnologie come i filtri percolatori o impianti ad ossidazione totale.

Peraltro tali trattamenti possono essere considerati adatti, se opportunamente dimensionati, al fine del raggiungimento dei limiti della Tabella 2.3, anche a tutti gli insediamenti in cui la popolazione equivalente fluttuante sia superiore al 30% rispetto alla popolazione residente e laddove le caratteristiche territoriali e climatiche lo consentano. Tali trattamenti si prestano, per gli insediamenti di maggiori dimensioni con popolazione equivalente compresa tra i 2000 e i 25000 A.E., anche a soluzioni integrate con impianti a fanghi attivi o a biomassa adesa, a valle del trattamento, con funzione di affinamento.

2.3.3 - Regolamento degli scarichi

La normativa nazionale relativa alla regolamentazione degli scarichi fa una classificazione degli stessi rispetto alla tipologia del recettore. Tale classificazione prevede:

A. Scarichi sul suolo o negli strati superficiali del sottosuolo

L'articolo 103, comma 1, del D. Lgs. 152/2006 prevede che *“è vietato lo scarico sul suolo o negli strati superficiali del sottosuolo, fatta eccezione:*

- a) per insediamenti, installazioni o edifici isolati che producono acque reflue domestiche;*
- b) per gli scaricatori di piena a servizio delle reti fognarie;*
- c) per gli scarichi di acque reflue urbane e industriali per i quali sia accertata l'impossibilità tecnica o l'eccessiva onerosità, a fronte dei benefici ambientali conseguibili, a recapitare in corpi idrici superficiali, purché gli stessi siano conformi ai criteri ed ai valori limite di emissione fissati a tal fine dalle Regioni ai sensi dell'Art. 101, comma 2. Sino all'emanazione di nuove norme regionali si applicano i valori limite di emissione della Tabella 4 dell'Allegato 5 alla Parte III del decreto stesso;*
- d) per gli scarichi di acque provenienti dalla lavorazione di rocce naturali nonché dagli impianti di lavaggio delle sostanze minerali, purché i relativi fanghi siano costituiti esclusivamente da acqua e inerti naturali e non comportino danneggiamento delle falde acquifere o instabilità dei suoli;*
- e) per gli scarichi di acque meteoriche convogliate in reti fognarie separate;*
- f) per le acque derivanti dallo sfioro dei serbatoi idrici, dalle operazioni di manutenzione delle reti idropotabili e dalla manutenzione dei pozzi di acquedotto”.*

B. Scarichi nel sottosuolo e nelle acque sotterranee

“E' vietato lo scarico diretto nelle acque sotterranee e nel sottosuolo” (articolo 104, comma 1, D. Lgs. 152/2006), fatta eccezione per alcuni casi descritti in questo stesso articolo, ma non attinenti al Servizio Idrico Integrato.

C. Scarichi in acque superficiali

Gli scarichi di acque reflue urbane, provenienti da agglomerati con popolazione maggiore di 2000 A.E. e recapitanti in acque dolci o di transizione o con popolazione superiore ai 10000 A.E. recapitanti in acque marino-costiere, devono essere sottoposti a trattamento secondario o equivalente e rispettare i limiti di emissione riportati in Tabella 2.3. Inoltre devono essere rispettati, nel caso di fognature che convogliano anche scarichi industriali, i valori limite riportati in Tabella 2.9 per gli scarichi in corpi idrici.

Le acque reflue urbane provenienti da agglomerati con oltre 10000 A.E., che scaricano in acque recipienti individuate quali aree sensibili, devono essere sottoposte ad un trattamento più spinto e rispettare anche i limiti della Tabella 2.4. Quanto previsto per le aree sensibili non si applica nel caso in cui può essere dimostrato che la percentuale minima di riduzione del carico complessivo in ingresso a tutti gli impianti di trattamento delle acque reflue urbane è pari almeno al 75% per il Fosforo totale oppure per almeno il 75% per l'Azoto totale.

D. Scarichi di insediamenti isolati

Il comma 3 dell'articolo 100 del D. Lgs. 152/2006 specifica che le Regioni devono indicare sistemi individuali o altri sistemi pubblici o privati adeguati, da utilizzare per le acque reflue domestiche di insediamenti, installazioni o edifici isolati al fine di raggiungere lo stesso livello di protezione ambientale previsto per gli impianti maggiori.

E. Scarichi industriali

Gli scarichi di acque reflue industriali in acque superficiali devono essere conformi ai limiti di emissione indicati in Tabella 2.9 o alle relative norme disposte dalle Regioni. I valori limite di emissione che gli scarichi interessati non devono superare sono espressi, in linea di massima, in concentrazione. Tuttavia, le Regioni, nell'esercizio della loro autonomia, in attuazione dei Piani di Tutela delle Acque, tenendo conto dei carichi massimi ammissibili, delle migliori tecniche disponibili, definiscono valori limite di emissione, diversi da quelli di cui alla Tabella 2.9 sia in concentrazione massima ammissibile sia in quantità massima per unità di tempo. In questo caso, i valori limite espressi in concentrazione devono essere coerenti, e comunque non possono essere superiori a quelli stabiliti dal D. Lgs. 152/2006.

F. Scarico in reti fognarie

Gli scarichi di acque reflue domestiche che recapitano in reti fognarie sono sempre ammessi purché osservino i regolamenti emanati dal soggetto Gestore del Servizio Idrico Integrato ed approvati dall'Autorità d'Ambito competente (articolo 107, comma 2); non sono però ammessi rifiuti, anche se triturati, fatto salvo quelli organici provenienti dagli scarti dell'alimentazione, misti ad acque provenienti da usi civili, trattati mediante l'installazione, preventivamente comunicata all'ente Gestore del Servizio Idrico Integrato, di apparecchi dissipatori di rifiuti alimentari che ne riducano la massa in particelle sottili (articolo 107, comma 3).

Il comma 1 dell'Art. 107 afferma inoltre che: *“Ferma restando l'inderogabilità dei valori limite di emissione di cui alla Tabella 3/A dell'Allegato 5 alla Parte III dello stesso decreto e, limitatamente ai parametri di cui alla nota 2 della Tabella 5 del medesimo Allegato 5, alla Tabella 3, gli scarichi di acque reflue industriali che recapitano in reti fognarie sono sottoposti alle norme tecniche, alle prescrizioni regolamentari e ai valori limite adottati dall'Autorità d'ambito competente in base alle caratteristiche dell'impianto, e in modo che sia assicurata la tutela del corpo idrico recettore nonché il rispetto della disciplina degli scarichi di acque reflue urbane definita ai sensi dell'Art. 101, commi 1 e 2”*.

2.3.4 - Autorizzazione agli scarichi

L'articolo 104, comma 1, sancisce che *“tutti gli scarichi devono essere preventivamente autorizzati”*; l'unica deroga si ha per gli scarichi di acque reflue domestiche in rete fognaria che sono sempre ammessi nell'osservanza dei regolamenti fissati dal gestore del Servizio Idrico Integrato ed approvati dall'Autorità d'Ambito (articolo 104, comma 4). Esiste quindi l'obbligo all'autorizzazione incentrato sul possesso della

stessa e non sulla presentazione della domanda. Il rilascio dell'autorizzazione viene dato al titolare dello scarico e nel caso di un consorzio al capo del consorzio. Generalmente l'autorizzazione allo scarico è valida per 4 anni e ne va richiesto il rinnovo un anno prima della scadenza, secondo le modalità previste dall'articolo 124, comma 8. Tale regime autorizzativo vale per tutti gli scarichi esclusi i reflui domestici in pubblica fognatura. L'autorizzazione contiene delle prescrizioni in relazione allo scarico, alla sua localizzazione e alle condizioni locali dell'ambiente interessato, secondo quanto riportato nell'articolo 124, commi 9 e 10.

Il regime autorizzativo degli scarichi di acque reflue domestiche e di reti fognarie è definito dalle Regioni e la domanda di autorizzazione va presentata alla Provincia, o all'Autorità d'Ambito se lo scarico è in pubblica fognatura, salvo diversa disciplina regionale (articolo 124, comma 7). Di conseguenza l'Autorità competente provvederà al rilascio entro sessanta giorni dal ricevimento della domanda.

Le Regioni disciplinano anche le modalità di approvazione dei progetti degli impianti di depurazione delle acque reflue urbane, delle loro gestioni e definiscono le fasi delle autorizzazioni provvisorie necessarie all'avvio di un impianto, secondo quanto fissato dall'articolo 124, comma 6 e dall'articolo 126.

L'autorizzazione agli scarichi di acque reflue industriali, riportato all'articolo 125, deve essere corredata di altre informazioni quali le caratteristiche dello scarico, la quantità di acque prelevata in un anno, le caratteristiche del corpo recettore, le caratteristiche del punto di prelievo, le caratteristiche del sistema di trattamento e di quelle dello scarico.

2.4 - Il Piano di Tutela delle Acque della Regione Lazio

Il Piano di Tutela delle Acque della Regione Lazio, approvato con Deliberazione del Consiglio Regionale n°42 del 27 settembre 2007, ha come obiettivo *“il mantenimento dell'integrità della risorsa idrica compatibilmente con gli usi della risorsa stessa ai fini della qualità della vita e del mantenimento delle attività socio-economiche delle popolazioni del Lazio”*.

Le Norme di Attuazione del Piano di Tutela contengono gli interventi e le misure necessarie a garantire il raggiungimento degli obiettivi di qualità del Sistema Idrico Integrato secondo quanto previsto dal D. Lgs. 152/2006.

Il Piano di Tutela delle Acque, all'articolo 2 delle Norme di Attuazione, individua:

- ✓ *“lo stato dei corpi idrici superficiali (interni, marini e di transizione) e profondi;*
- ✓ *i corpi idrici soggetti a particolare tutela;*
- ✓ *le norme per il perseguimento della qualità dei corpi idrici;*
- ✓ *le misure necessarie per il perseguimento della qualità dei corpi idrici in generale ed in particolare di quelli definiti al precedente punto;*
- ✓ *le priorità e la temporalità degli interventi al fine del raggiungimento degli obiettivi entro i tempi stabiliti dalla normativa”*.

Il Piano di Tutela delle Acque stabilisce, secondo quanto previsto dall'articolo 101, comma 2 del D. Lgs. 152/2006 *“valori limite allo scarico dei reflui più restrittivi rispetto a quanto imposto dallo stesso Decreto Legislativo”*. In particolare, le misure contenute nel piano che disciplinano gli scarichi sono:

1. Misure per la depurazione degli effluenti (articolo 21);
2. Misure per gli scarichi di piccoli insediamenti, case sparse, edifici isolati e di agglomerati urbani inferiori a 2000 A.E. (articolo 22);
3. Criteri di assimilazione delle acque reflue industriali alle acque reflue domestiche (articolo 23); i valori dei parametri indicati in Tabella 2.10 sono riferiti alle acque reflue prima di qualsiasi trattamento depurativo. Gli altri inquinanti dovranno essere assenti, inferiori o al massimo uguali ai limiti della Tabella 3 dell'Allegato 5 alla Parte III del D. Lgs. 152/2006.
4. Acque di prima pioggia e di lavaggio di aree esterne (articolo 24): *“[...] le acque di lavaggio e di prima pioggia dei piazzali e aree esterne industriali dove avvengono lavorazioni, lavaggi di materiali o semilavorati, di attrezzature o automezzi o vi siano depositi di materiali, materie prime, prodotti, ecc. devono essere convogliate e opportunamente trattate, prima dello scarico nel corpo idrico*

recettore, con sistemi di depurazione chimici, fisici, biologici o combinati, a seconda della tipologia delle sostanze preseti”.

Sono considerate acque di prima pioggia, secondo quanto riportato all’articolo 24, comma 7, del Piano di Tutela delle Acque “*quelle corrispondenti per ogni evento meteorico ad una precipitazione di 5 mm uniformemente distribuita sull’intera superficie scolante servita dalla rete di drenaggio. I coefficienti di afflusso alla rete si assumono pari ad 1 per le superfici coperte, lastricate od impermeabilizzate e a 0,3 per quelle semi-permeabili di qualsiasi tipo, escludendo dal computo le superfici a verde*”.

Tabella 2.9 – Valori limite di emissione per assimilare le acque reflue industriali alle acque reflue domestiche

Parametro	Valore
pH	6.5 – 8.5
Solidi sospesi	≤ 100 mg/l
BOD ₅	≤ 250 mg/l
COD	≤ 500 mg/l
Ammoniaca (NH ₄)	≤ 20 mg/l
Azoto totale (N)	≤ 50 mg/l
Tensioattivi	≤ 10 mg/l
Fosforo (P)	≤ 15 mg/l
Grassi animali e vegetali	≤ 30 mg/l
BOD/COD	> 0.5

5. Scolmatori di piena (articolo 25); gli scolmatori di reti fognarie di tipo misto e di reti esclusivamente pluviali devono essere dimensionati in modo tale che le portate di supero sversate direttamente nei corpi idrici recettori abbiano caratteristiche compatibili con quelle del recettore e con gli usi, in atto o previsti, dello stesso.
6. Ulteriori misure finalizzate al raggiungimento degli obiettivi di qualità (articolo 26): “*Al fine di raggiungere gli obiettivi di qualità previsti dal Piano di Tutela delle Acque, le Amministrazioni Provinciali predispongono un programma di controllo della conformità degli scarichi provenienti dagli impianti di depurazione dei reflui urbani [...]*”.

3. LE ACQUE REFLUE

3.1 - Introduzione

Secondo la definizione riportata nell'Articolo 74 del Decreto Legislativo 152/2006, per liquami urbani o acque reflue urbane si intendono “*acque reflue domestiche o il miscuglio di acque reflue domestiche, di acque reflue industriali ovvero meteoriche di dilavamento convogliate in reti fognarie, anche separate, e provenienti da agglomerato*”.

Le acque reflue urbane presentano caratteristiche estremamente variabili, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo, che dipendono da diversi fattori, tra cui il numero di abitanti serviti, l'ubicazione geografica del nucleo urbano, la condizione sociale degli abitanti della zona e l'eventuale presenza di acque di scarico industriali.

Nel caso di realtà urbane, in particolare, si possono individuare i seguenti apporti principali (Metcalf & Eddy, 2006):

- ✓ acque reflue domestiche: sono le acque di scarico provenienti da abitazioni, da attività commerciali, scuole e similari;
- ✓ acque reflue industriali: acque reflue nelle quali è predominante la presenza di inquinanti derivanti dalle attività di processo;
- ✓ infiltrazioni: sono acque che raggiungono il sistema di collettamento fognario per via diretta e indiretta;
- ✓ acque di pioggia: nelle aree urbanizzate, in cui le superfici pavimentate riducono notevolmente le percentuali delle acque che possono infiltrarsi nel terreno, sono acque che raggiungono il sistema fognario sia attraverso le caditoie stradali sia a mezzo dei pluviali degli edifici.

Al fine di convogliare le acque reflue o le acque piovane agli impianti di depurazione o ai corpi idrici recettori, possono essere utilizzate tre tipologie di reti fognarie:

- ✓ rete nera: raccoglie le acque di scarico da insediamenti civili e/o commerciali e/o industriali;
- ✓ rete bianca: raccoglie le acque di pioggia o di scioglimento di neve;
- ✓ rete mista: sistema combinato in cui convergono le due componenti.

Nel caso dunque di sistemi separati, le acque reflue sono caratterizzate da tre apporti principali: acque reflue domestiche, acque reflue industriali e infiltrazioni. Laddove venga utilizzato un sistema di collettamento unitario, oltre agli apporti suddetti si avrà in aggiunta quello dovuto alle acque di pioggia. In entrambi i casi, si osserverà una variabilità delle caratteristiche quali-quantitative del refluo correlabile sia alle caratteristiche locali che stagionali.

3.2 - Caratterizzazione delle acque reflue

Al fine di caratterizzare le acque reflue devono essere note le proprietà qualitative e quantitative. In particolare deve essere effettuata la misura della concentrazione di costituenti specifici e dei carichi inquinanti (prodotto della portata per la concentrazione), valutati su una determinata base temporale.

Le caratteristiche delle acque reflue possono essere suddivise in fisiche, chimiche e biologiche. L'insieme di queste caratteristiche definisce la tipologia di refluo da depurare e di conseguenza l'accettabilità o meno da parte dell'impianto di trattamento o del corpo idrico recettore.

3.2.1 - Caratteristiche fisiche

Le caratteristiche fisiche costituiscono il primo approccio alla caratterizzazione e sono: temperatura, colore, odore, densità, conducibilità elettrolitica e solidi. Alcuni di questi parametri devono essere determinati direttamente in sito, in quanto il trasporto in un laboratorio di analisi può alterarne i valori.

3.2.1.1 - Temperatura

La temperatura delle acque reflue è funzione principalmente della temperatura alla quale vengono recapitate le stesse in rete fognaria, a causa dell'utilizzo di acqua a temperatura superiore a quella ambiente sia nelle civili abitazioni che all'interno dei cicli industriali.

In funzione della posizione geografica, la temperatura media annuale di un refluò risulta compresa nell'intervallo 3-27 °C, con un valore medio pari a circa 15,6 °C (Metcalf & Eddy, 2006).

La temperatura di un refluò influenza le reazioni chimiche e biologiche nonché le relative cinetiche, la solubilità dell'ossigeno (all'aumentare della temperatura diminuisce la concentrazione di ossigeno disciolto) e il riutilizzo delle acque reflue.

Il range di temperatura ottimale per favorire l'attività dei batteri aerobi risulta compreso tra 25 e 30 °C. Per temperature superiori a 50 °C, si può avere una completa inibizione dei processi di degradazione aerobica e di nitrificazione (Metcalf & Eddy, 2006).

3.2.1.2 - Solidi

I solidi presenti nelle acque reflue sono caratterizzati da dimensioni molto variabili, che vanno da quelle caratteristiche del materiale grossolano a quelle delle particelle colloidali (Metcalf & Eddy).

I solidi presenti nelle acque reflue possono essere raggruppati secondo le categorie riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 – Classificazione dei solidi presenti nelle acque reflue (Metcalf & Eddy, 2006)

Parametro	Descrizione
Solidi Totali (ST)	Residuo secco ottenuto a seguito dell'evaporazione di un volume noto di campione di acqua (T=105±5 °C)
Solidi Totali Volatili (STV)	Solidi che volatilizzano a seguito del riscaldamento del campione di refluò, preventivamente essiccato, alla temperatura di 600 °C
Solidi Totali Fissi (STF)	Solidi residui dopo la combustione del campione di refluò, preventivamente essiccato, alla temperatura di 600 °C
Solidi Sospesi Totali (SST)	Porzione dei solidi totali; i SST rappresentano i solidi trattenuti da un filtro caratterizzato da una porosità specificata e vengono determinati dopo essiccamento a T=105 °C. Di solito, nella determinazione dei SST si impiegano filtri con dimensione nominale dei pori pari a 0,45 µm
Solidi Sospesi Volatili (SSV)	Solidi che volatilizzano a seguito della combustione dei SST alla temperatura di 600 °C
Solidi Sospesi Fissi (SSF)	Solidi residui dopo la combustione dei SST alla temperatura di 600 °C
Solidi Filtrabili Totali (SF _L T = ST - SST)	Solidi che non vengono trattenuti nella filtrazione di un campione di refluò, effettuata con un filtro con porosità standard, e successivo essiccamento alla temperatura di 105 °C
Solidi Filtrabili Volatili (SF _L V)	Solidi che volatilizzano a seguito della combustione dei SF _L T alla temperatura di 600 °C
Solidi Filtrabili Fissi (SF _L F)	Solidi residui dopo la combustione dei SF _L T alla temperatura di 600 °C
Solidi sedimentabili	Porzione dei solidi sospesi in grado di sedimentare in un definito intervallo di tempo. Sono espressi in ml/l

3.2.1.3 - Colore

Il colore costituisce un parametro di particolare interesse in quanto la sua immediata e semplice rilevabilità consente di avere un'informazione tempestiva sulla natura dei fenomeni in corso.

Acque di colore grigio-marrone chiaro vengono definite "fresche", ossia acque nelle quali non si sono instaurate condizioni di anaerobiosi, in contrapposizione alle acque definite "settiche", caratterizzate da un colore che va dal grigio scuro al nero, in cui la sostanza organica presente sta subendo o ha subito trasformazioni ad opera di microrganismi anaerobici.

Una particolare colorazione dei reflui può presentarsi nel caso in cui vengano recapitati scarichi industriali in quelli civili, che può persistere anche dopo il trattamento depurativo.

3.2.1.4 - Odore

Le emissioni odorigene provenienti dalle acque reflue sono ascrivibili sia allo sviluppo dei gas prodotti durante la decomposizione della sostanza organica che alla presenza di altre specie dovuta ad esempio a scarichi industriali.

I liquami freschi sono caratterizzati da un odore meno sgradevole di quello tipico dei liquami in cui sono in corso processi degradativi di tipo anaerobico. L'odore caratteristico delle acque "settiche" è dovuto alla presenza di solfuro di idrogeno prodotto dai batteri anaerobi che riducono i solfati a solfuri.

La presenza di emissioni odorigene provenienti da acque reflue già sottoposte a trattamento è generalmente indice di una non corretta depurazione.

3.2.1.5 - Conducibilità elettrolitica

La conducibilità elettrolitica è la capacità di una soluzione di favorire il passaggio della corrente elettrica per mezzo degli ioni in essa presenti. La capacità elettrolitica fornisce, dunque, un'indicazione sul contenuto salino delle acque reflue ed aumenta all'aumentare degli ioni presenti.

3.2.2 - Caratteristiche chimiche

La definizione delle caratteristiche chimiche delle acque reflue non riguarda tutte le sostanze inquinanti possibili, ma si limita ad individuare quelle caratterizzanti il refluo in funzione della sua origine.

3.2.2.1 – Domanda biochimica di ossigeno (BOD)

La domanda biochimica di ossigeno (Biochemical Oxygen Demand – BOD) rappresenta la quantità di ossigeno per unità di volume (e, quindi, la concentrazione) richiesta dai microrganismi aerobi per assimilare e degradare la sostanza organica biodegradabile presente nel campione in esame. La determinazione del BOD, quindi, stima in maniera indiretta la quantità di sostanza organica biodegradabile presente all'interno del campione e si esprime in mg/l di O₂. Di conseguenza, all'aumentare della sostanza organica biodegradabile presente nel campione aumenterà anche il quantitativo di ossigeno richiesto da parte dei microrganismi aerobi per assimilarla e degradarla.

Il quantitativo di ossigeno che utilizzano i microrganismi, inoltre, varia al variare del tempo concesso al processo di biodegradazione. All'aumentare del tempo, infatti, aumenterà il quantitativo di sostanza organica assimilata e degradata e, di conseguenza, maggiore sarà la quantità di ossigeno consumata dai microrganismi stessi. Comunemente quando si parla di BOD ci si riferisce al BOD₅, ovvero alla quantità di ossigeno consumato dopo 5 giorni di incubazione del campione. Teoricamente, se si volesse avere una misura indiretta di tutta la sostanza organica presente all'interno del campione, bisognerebbe concedere un tempo infinito ai microrganismi per completare la loro azione. La misura che si otterrebbe è il BOD ultimo (BOD_u) che rappresenta il quantitativo di ossigeno complessivamente richiesto per ossidare tutta la sostanza organica. Parimenti, è possibile definire BOD residuo la quantità di ossigeno richiesto per assimilare e degradare tutta la sostanza organica non ancora consumata. Il BOD consumato, invece, rappresenta il complemento del BOD residuo rispetto al BOD ultimo. Il BOD ultimo, il BOD consumato e il BOD residuo sono legati dall'Equazione 3.1:

$$BOD_u = BOD_{residuo} + BOD_{consumato} \quad \text{Equazione 3.1}$$

Il BOD e, quindi, il consumo di ossigeno, si sviluppa nel tempo secondo una curva caratteristica nota come curva di Thierault, riportata in Figura 3.1 (De Feo, 2008), si possono distinguere due stadi successivi:

- ✓ 1° stadio, in cui il consumo di ossigeno è dovuto all'ossidazione biologica della frazione carboniosa della sostanza organica;
- ✓ 2° stadio, in cui il consumo di ossigeno è dovuto all'ossidazione della frazione azotata della sostanza organica (nitrificazione).

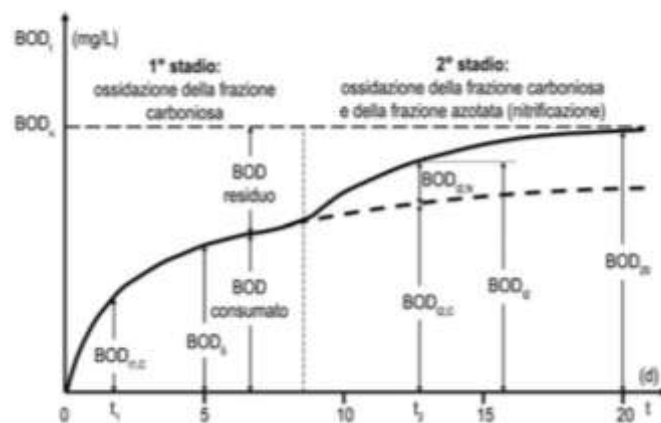


Figura 3.1 – Curva di Thierault: tipica curva di sviluppo del BOD (De Feo, 2008)

3.2.2.2 – Domanda chimica di ossigeno (COD)

La domanda chimica di ossigeno (Chemical Oxygen Demand – COD) rappresenta la quantità di ossigeno per unità di volume (e, quindi, la concentrazione) richiesta per ossidare chimicamente le sostanze organiche (biodegradabili e non biodegradabili) presenti nel campione in esame. La prova viene condotta utilizzando quale agente ossidante il dicromato di potassio in ambiente acido.

Le frazioni del COD più comunemente adottate comprendono (Metcalf & Eddy, 2006 - Figura 3.2):

1. COD solubile prontamente biodegradabile;
2. COD solubile non biodegradabile;
3. COD colloidale e particolato lentamente biodegradabile;
4. COD colloidale e particolato non biodegradabile.

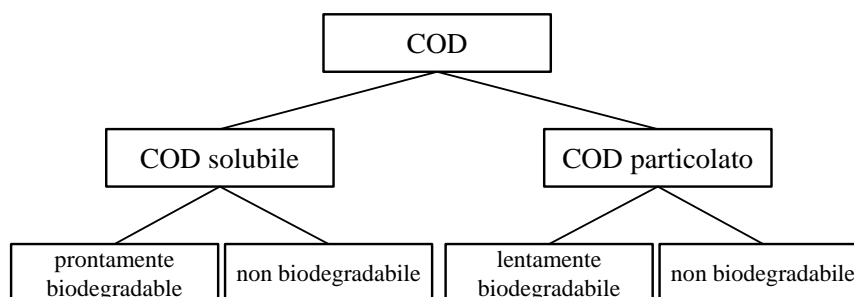


Figura 3.2 – Frazionamento del COD

La determinazione del COD è di fondamentale importanza per la caratterizzazione dei reflui industriali, in quanto il BOD_5 è influenzato dalla presenza dei contaminanti presenti. Di conseguenza, è possibile affermare che il COD in un campione, comprendente sia la sostanza organica biodegradabile sia quella non biodegradabile, in genere è maggiore rispetto al BOD_5 .

BOD e COD, quindi, sono due parametri in stretta connessione. Come mostrato in Tabella 3.2, il rapporto medio di reflui civili non trattati varia tra 0,3 e 0,8.

In particolare, per valori del rapporto BOD/COD maggiori o uguali a 0,5 il refluo viene considerato idoneo ad un trattamento biologico, mentre valori inferiori a 0,3 indicano la presenza di composti tossici o la necessità di utilizzare microrganismi ben acclimatati (Metcalf & Eddy, 2006).

Tabella 3.2 – Rapporto BOD/COD per diverse tipologie di refluo (Metcalf & Eddy, 2006)

Tipologia di refluo	BOD/COD
Non trattato	0,3 – 0,8
Da sedimentazione primaria	0,4 – 0,6
Effluente finale	0,1 – 0,3

3.2.2.3 – Composti dell'azoto

L'azoto è presente nelle acque reflue in diverse forme: azoto organico (N_{org}), ammoniaca libera (NH_3) o ione ammonio (NH_4^+), azoto gassoso (N_2), nitriti (NO_2^-) e nitrati (NO_3^-).

L'azoto organico è costituito da aminoacidi, zuccheri azotati e proteine. L'azoto contenuto in tali sostanze (che possono presentarsi in forma solubile o particolata), viene rapidamente trasformato in ione ammonio ad opera dei microrganismi presenti nell'ambiente acquatico. Per effetto di tale conversione, nei reflui civili è praticamente assente l'urea, la quale viene rapidamente trasformata in carbonato di ammonio.

L'azoto ammoniacale può essere presente in soluzione acquosa sia come ammoniaca libera (NH_3) che come ione ammonio (NH_4^+), in funzione del pH della soluzione, secondo l'Equazione 3.2.



L'azoto presente come nitriti (NO_2^-) è relativamente instabile in quanto facilmente ossidabile a nitrati. La loro presenza nei reflui, generalmente inferiore ad 1 mg/l, può essere assunta come indicazione di una contaminazione piuttosto recente nel tempo (Metcalf & Eddy, 2006).

I nitrati (NO_3^-) sono generalmente assenti nei liquami urbani freschi, ma la loro concentrazione aumenta man mano che si innescano i fenomeni di nitrificazione. Nell'ipotesi in cui il trattamento di nitrificazione sia stato completato, la concentrazione di nitrati nel refluo trattato varia, tipicamente, tra 15 e 20 mg/l, espressi come N (Metcalf & Eddy, 2006).

3.2.2.4 – Composti del fosforo

Il fosforo nelle acque reflue può essere sia organico che inorganico e può trovarsi sia in forma solubile che in forma particellata. Il fosforo organico è presente in quantità non superiore, in genere, al 10% del totale. Il fosforo inorganico è essenzialmente presente come polifosfati e ortofosfati.

Gli ortofosfati (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4) rappresentano la forma prontamente disponibile per il metabolismo biologico. La forma predominante nelle acque reflue è $H_2PO_4^-$, con variazioni che dipendono dal valore pH. I polifosfati, invece, sono molecole complesse nelle quali sono presenti due o più atomi di fosforo, atomi di ossigeno e, in alcuni casi, atomi di idrogeno. I polifosfati possono trasformarsi in ortofosfati, con cinetica piuttosto lenta, a seguito della reazione di idrolisi acida (Metcalf & Eddy, 2006).

3.2.2.5 – Metalli pesanti

Sotto tale voce, secondo la terminologia in uso, si raggruppano gli elementi quali Argento (Ag), Ferro (Fe), Manganese (Mn), Mercurio (Hg), Nichel (Ni), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Piombo (Pb) e Zinco (Zn), caratterizzati da una densità superiore a 6 g/cm³ (Passino, 1995).

Le principali caratteristiche dei metalli pesanti si possono sintetizzare nei seguenti punti:

- ✓ si comportano in genere come cationi;
- ✓ presentano una bassa solubilità dei loro idrati;
- ✓ hanno una elevata attitudine a formare complessi;
- ✓ hanno una grande affinità per i solfuri, nei quali tendono a concentrarsi;
- ✓ hanno diversi stati di ossidazione a seconda delle condizioni di pH.

Le principali fonti di metalli pesanti nelle acque reflue sono costituite dagli scarichi domestici, dalle infiltrazioni di acque superficiali e profonde, nonché dagli scarichi industriali e commerciali, come mostrato in Tabella 3.3 (Metcalf & Eddy, 2006).

Tabella 3.3 – Le principali fonti di rilascio dei metalli pesanti classificati come inquinanti prioritari (Metcalf & Eddy, 2006)

Nome	Formula	Impiego	Aspetti rilevanti
Argento	Ag	Manifattura del nitrato e del bromuro di argento e di reagenti fotochimici; rivestimento interno di diversi tipi di reattori chimici, di comparti di distillazione dell'acqua ecc.; specchi, conduttori elettrici, placcatura in argento delle apparecchiature elettriche; sterilizzante, purificazione dell'acqua, cemento chirurgico, catalizzatore delle reazioni di idratazione e di ossidazione, batterie speciali, celle solari, riflettori per torri solari, leghe di ottone a bassa temperatura, lame da tavolo, lavorazione di gioielli, apparecchiature odontoiatriche, mediche e scientifiche, contatti elettrici, cuscinetti, avvolgimenti magnetici, amalgami dentali, argento colloidale utilizzato come agente enucleante in fotografia e medicina, spesso in combinazione con proteine.	Metallo tossico. A lungo termine provoca una colorazione grigia dell'epidermide, degli occhi e delle mucose
Arsenico	As	Additivo nell'alligamento dei metalli, specialmente piombo e rame, in proiettili, batterie, rivestimenti di cavi, tubi di caldaie. Elevata purezza (semiconduttori)	Cancerogeno e mutageno. A lungo termine in alcuni casi può provocare affaticamento e perdita di energia; dermatiti
Bario	Ba	Lega metallica assorbente di gas nei tubi a vuoto, deossidante per il rame, lega Frary, lubrificante per i rotori anodici nei tubi a raggi X, candela di accensione	In polvere, è infiammabile ad alte temperature. A lungo termine aumenta la pressione sanguigna a provoca blocchi nervosi
Cadmio	Cd	Rivestimento elettrodepositato e per immersione dei metalli, leghe basso fondenti, per leghe di ottone, sistemi di protezione dal fuoco, batterie al nichel e cadmio, cavi di trasmissione, lumino fori dei televisori, base dei pigmenti utilizzati negli smalti ceramici, smaltatura dei macchinari, fungicida, fotografia e litografia, raddrizzatore al selenio, elettrodi per lampade a luminescenza al cadmio e cellule fotoelettriche	In polvere risulta infiammabile. Tossico per inalazione sotto forma di polveri o fumi. Cancerogeno. I composti solubili sono altamente tossici. A lungo termine si concentra in fegato, reni, pancreas e tiroide; possibile causa di ipertensione
Cromo	Cr	Alligamento e placcatura di substrati metallici e plastici per la resistenza alla corrosione, acciai al cromo e acciaio inossidabile, rivestimento protettivo per autoveicoli e accessori di equipaggiamento, ricerca nucleare e alle alte temperature, costituente dei pigmenti inorganici	I composti del cromo esavalente sono cancerogeni e corrosivi dei tessuti. A lungo termine provoca sensibilizzazione dell'epidermide e danno renali
Mercurio	Hg	Amalgami, catalizzatore in apparecchiature elettriche, catodi per produzione di cloro e soda caustica, strumenti, lampade a luminescenza al mercurio, rivestimenti di specchi, lampade ad arco, caldaie	Altamente tossico per contatto dermico e per inalazione di fumi o vapori. A lungo termine risulta tossico per il sistema nervoso centrale e può causare malformazioni del feto
Piombo	Pb	Batterie di accumulatori, rivestimento di cavi, munizioni, condutture, rivestimento di serbatoi, leghe per saldatori e leghe fusibili, smorzatore di vibrazioni nelle costruzioni pesanti, leghe in lamine, leghe antifrizione	Tossico per ingestione o inalazione di fumi o vapori. A lungo termine provoca danni all'apparato cerebrale e ai reni e malformazioni del feto
Selenio	Se	Apparecchiature elettroniche, piastre per xerografia, fotocamere, fotocellule, apparati magnetici dei personal computer, batterie solari (raddrizzatori, relé), ceramiche (colorante per vetro), acciaio e rame, gomme dell'acceleratore, catalizzatore, elemento in tracce nei mangimi animali	A lungo termine provoca colorazione rossa di unghie, denti e capelli; debolezza generale; depressione; irritazione di naso e bocca

3.2.2.6 – Oli e grassi

Gli oli e i grassi rappresentano una classe di sostanze che comprende grassi, oli, margarina, cere e altri composti di natura simile; la loro presenza nelle acque reflue è ascrivibile allo scarico in rete fognaria di residui alimentari, metabolici e della preparazione dei cibi. Con il termine oli e grassi, inoltre, vengono indicati anche gli oli minerali derivanti dalla lavorazione o dall'utilizzo di petrolio e carbone; essi possono trovarsi nei reflui civili in concentrazioni non trascurabili a causa della presenza di officine e rimesse di autoveicoli in genere, nonché a seguito del dilavamento delle superfici stradali.

Da un punto di vista chimico essi rappresentano gli esteri di alcoli o glicerolo con acidi grassi. In particolare, si definiscono oli i gliceridi degli acidi grassi che a temperatura ambiente risultano liquidi mentre i grassi, nelle stesse condizioni di temperatura, risultano solidi.

Sia gli oli che i grassi possiedono una modesta solubilità e risultano pertanto scarsamente biodegradabili; per questo motivo, vengono separati dalle acque reflue prima che queste raggiungano il comparto biologico.

3.2.2.7 – Tensioattivi

I tensioattivi sono composti organici caratterizzati da un gruppo polare (testa), fortemente idrofilo, ed un gruppo non polare (coda), fortemente idrofobo, generalmente dato da un radicale idrocarburico con un numero di atomi di carbonio compreso tra 10 e 20; hanno la proprietà di ridurre la tensione superficiale di un liquido, favorendo la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi.

I tensioattivi possono essere distinti in tensioattivi nei quali il gruppo idrofobo può essere idrolizzato in acqua (anionici o cationici) e quelli per i quali non si ha ionizzazione (non ionici); in aggiunta a queste due tipologie esistono anche tensioattivi ibridi.

In acqua i tensioattivi tendono a distribuirsi all'interfaccia aria-acqua, con il gruppo idrofobo in aria e il gruppo idrofilo immerso in acqua. Durante l'aerazione di un refluo, i tensioattivi si raccolgono sulla superficie delle bolle d'aria creando uno strato continuo di schiuma che impedisce il trasferimento dell'ossigeno all'acqua.

In passato, la presenza di tensioattivi nelle acque reflue era ascrivibile principalmente all'utilizzo di detergenti sintetici (gli alchilbenzensolfonati (ABS)), molto resistenti alla degradazione biologica, che creavano rilevanti problemi legati alla formazione di schiume (foaming). Per questo motivo gli alchilbenzensolfonati (ABS) sono stati gradualmente sostituiti dai tensioattivi biodegradabili (alchilsolfonati a catena lineare – Linear Alkyl Sulfonate (LAS)).

3.2.2.8 – Gas disciolti

Azoto (N₂), ossigeno (O₂), anidride carbonica (CO₂), acido solfidrico (H₂S), ammoniaca (NH₃) e metano (CH₄) sono i gas normalmente presenti nelle acque reflue; la presenza dei primi tre gas è dovuta al contatto delle acque reflue con l'aria, mentre la presenza di ammoniaca e metano deriva dalla degradazione biologica della sostanza organica.

I fattori che influenzano la quantità di gas disciolti nelle acque reflue sono essenzialmente:

- ✓ la solubilità del gas;
- ✓ la pressione parziale del gas in atmosfera;
- ✓ la temperatura;
- ✓ la purezza dell'acqua (salinità, solidi sospesi, ecc.).

3.2.2.9 – pH

Il pH è una scala di misura dell'acidità o della basicità di una soluzione; esprime la concentrazione di ioni H⁺ presenti in soluzione ed è definito come:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad \text{Equazione 3.3}$$

I processi biologici hanno luogo in un intervallo di valori di pH compreso tra 6 e 9 (Metcalf & Eddy, 2006). Ne consegue che i processi di trattamento delle acque reflue risultano difficilmente applicabili a reflui caratterizzati da bassi valori di pH. In generale, affinché un refluo trattato possa essere scaricato in un corpo idrico recettore, esso deve essere caratterizzato da un valore di pH compreso tra 5.5 e 9.5 (Metcalf & Eddy, 2006).

3.2.3 - Caratteristiche biologiche

I principali gruppi di microrganismi e organismi presenti nelle acque reflue possono essere classificati in batteri, funghi, alghe, protozoi, specie vegetali e animali e virus. Alcuni di questi sono organismi patogeni che possono derivare dagli escrementi umani e/o animali infetti (o portatori) di particolari malattie infettive.

Gli organismi patogeni possono essere classificati in quattro categorie principali: batteri, protozoi, elminti e virus; ciascun agente patogeno genera diverse malattie e diversi sintomi a queste associati (Tabella 3.4)

Tabella 3.4 - Agenti infettivi presenti nei reflui civili non trattati (Metcalf & Eddy, 2006)

Organismo	Malattia	Note/sintomi
Batteri:		
<i>Campylobacter jejuni</i>	Gastroenteriti	Diarrea
<i>Escherichia coli (enteropatogeni)</i>	Gastroenteriti	Diarrea
<i>Legionella pneumophila</i>	Malattia del Legionario	Malessere, mialgia, febbre, emicrania, malattie respiratorie
<i>Leptospira (spp.)</i>	Leptosirosi	Ittero, febbre (malattia di Weil)
<i>Salmonella</i> (≈ 2100 ceppi)	Salmonellosi	Avvelenamento da cibo
<i>Salmonella typhi</i>	Febbre tifoide	Febbre alta, diarrea, ulcera dell'intestino tenue
<i>Shigella</i> (4 spp.)	Shigellosi	Dissenteria da bacillo
<i>Vibrio colera</i>	Colera	Diarrea acuta, disidratazione
<i>Yersinia enterocolitica</i>	Yersinosi	Diarrea
Protozoi:		
<i>Balantidium coli</i>	Balantidiasi	Diarrea, dissenteria
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Criptosporidiosi	Diarrea
<i>Cyclospora cayetanensis</i>	Ciclosporiasis	Diarrea acuta, crampi allo stomaco e vomito prolungato
<i>Entamoeba histolytica</i>	Amebiasi (dissenteria amebica)	Diarrea prolungata con sanguinamento, ascessi intestinali e del fegato
<i>Giardia lamblia</i>	Giardiasi	Diarrea leggera o acuta, nausea, indigestione
Elminti:		
<i>Ascaris lumbricoide</i>	Ascariasi	Infestazione da verme cilindrico
<i>Enterobius vermicularis</i>	Enterobiasi	Ossiuro
<i>Fasciola hepatica</i>	Fascioliasi	Fascicola hepatica
<i>Hymenolepis nana</i>	Imenolepiasi	Tenia nana
<i>Taenia saginata</i>	Teniasi	Tenia del bue
<i>T. solium</i>	Teniasi	Tenia del maiale
<i>Trichuris trichiura</i>	Tricuriasi	Nematode a frusta
Virus:		
<i>Adenovirus</i> (31 tipi)	Infezioni dell'apparato respiratorio	
<i>Enterovirus</i> (più di 100 tipi)	Gastroenteriti; anomalie cardiache, meningiti	
<i>Hepatitis A virus</i>	Epatite infettiva	Ittero, febbre
<i>Norwalk agent</i>	Gastroenteriti	Vomito
<i>Parvovirus</i>	Gastroenteriti	
<i>Rotavirus</i>	Gastroenteriti	

I batteri hanno un ruolo fondamentale nella decomposizione e nella stabilizzazione della sostanza organica; sono organismi monocellulari e si suddividono in quattro categorie:

1. sferoide (diametro 1-3 μm);
2. a bastoncino (larghezza 0.3-1.5 μm , lunghezza 1-10 μm);
3. a spirale (larghezza 0.6-1 μm , lunghezza 2-6 μm e fino a 50 μm);
4. filamentosi (lunghezza fino a 100 μm e oltre).

I protozoi sono microrganismi monocellulari, con dimensioni variabili fra 10 e 100 μm , aerobi o facoltativi anaerobi. Tra di essi, i più importanti per gli scopi depurativi sono le amebe, e flagellati e i ciliati. Essi svolgono un ruolo fondamentale nei trattamenti biologici e nella depurazione delle acque, mantenendo il naturale equilibrio tra i differenti gruppi di microrganismi.

Il termine elminti viene utilizzato per indicare animali o stadi di sviluppo animale di tipo vermiforme di lunghezza compresa tra 500 e 2000 μm . Quelli più frequentemente presenti nelle acque reflue sono i platelminti (vermi piatti privi di intestino) e i nematodi (vermi dotati di un intestino completo); sono presenti nell'uomo in qualità di parassiti intestinali.

I virus sono agenti infettanti, di dimensioni comprese fra 12 e 500 nm, costituiti da un acido nucleico rivestito di proteine. Sebbene alcune specie fanno parte della flora intestinale dell'uomo, la maggior parte di essi è patogena sia per l'uomo che per gli animali. Le due tipologie di virus normalmente presenti nelle acque reflue sono il virus della poliomielite e il virus dell'epatite virale.

3.3 - Composizione tipica delle acque reflue e carichi specifici tipici

Le caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche delle acque reflue variano nell'arco della giornata e sono funzione della posizione geografica dell'impianto di depurazione, della condizione socio-economica degli abitanti serviti, della tipologia di acque reflue recapitate in rete fognaria (acque reflue domestiche, industriali, infiltrazioni, ecc.) e della tipologia di rete fognaria (mista o unitaria).

In Tabella 3.5 sono riportati i tipici fattori di carico unitari e le relative concentrazioni attese nelle acque reflue da singole utenze, nell'ipotesi di una dotazione procapite giornaliera di 190 l/abitante-d e 460 l/abitante-d, corrispondenti rispettivamente ad aree a vocazione agricola e ad aree urbanizzate nel caso in cui gli apporti dovuti alle infiltrazioni risultano minimi (Metcalf & Eddy, 2006).

Tabella 3.5 - Concentrazioni attese di costituenti nelle acque reflue da singole utenze (Metcalf & Eddy, 2006)

Costituente	Unità	Valore tipico	Concentrazione – mg/l	
			Dotazione – l/procapite-d 190	460
BOD ₅	g/procapite-d	85	450	187
COD	g/procapite-d	198	1050	436
SST	g/procapite-d	95	503	209
NH ₃ come N	g/procapite-d	7,8	41,2	17,2
N organico come N	g/procapite-d	5,5	29,1	12,1
TKN come N	g/procapite-d	13,3	70,4	29,3
P organico come P	g/procapite-d	1,23	6,5	2,7
P inorganico come P	g/procapite-d	2,05	10,8	4,5
P totale come P	g/procapite-d	3,28	17,3	7,2
Oli e grassi	g/procapite-d	31	164	68

I valori di riferimento dei reflui civili non trattati in sistemi di collettamento fognario sono riportati in Tabella 3.6 e comprendono gli apporti derivanti da attività commerciali, industriali, artigianali e istituzionali. Le condizioni di basso, medio e alto carico sono relative all'assunzione di portate rispettivamente di 750, 460 e 240 l/procapite-d. In particolare, le condizioni di alto e basso carico considerano diversi apporti di acque di infiltrazione. Inoltre, i valori di riferimento riportati in Tabella 3.6 devono essere considerati solo a titolo

indicativo, in quanto non esiste una composizione valida in generale per tutte le acque reflue, dato l'elevato numero di variabili che condiziona la composizione delle stesse.

Tabella 3.6 – Composizione tipica dei reflui domestici non trattati (Metcalf & Eddy, 2006)

Contaminanti	Unità	Concentrazione		
		Basso carico	Medio carico	Alto carico
Solidi totali (ST)	mg/l	390	720	1230
Solidi disciolti totali (SDT)	mg/l	270	500	860
fissi	mg/l	160	300	520
volatili	mg/l	110	200	340
Solidi sospesi totali (SST)	mg/l	120	210	400
fissi	mg/l	25	50	85
volatili	mg/l	95	160	315
Solidi sedimentabili	mg/l	5	10	20
BOD ₅	mg/l	110	190	350
TOC	mg/l	80	140	260
COD	mg/l	250	430	800
Azoto (totale come N)	mg/l	20	40	70
organico	mg/l	8	15	25
ammoniacale	mg/l	12	25	45
nitriti	mg/l	0	0	0
nitrati	mg/l	0	0	0
Fosforo (totale come P)	mg/l	4	7	12
organico	mg/l	1	2	4
inorganico	mg/l	3	5	10
Cloruri	mg/l	30	50	90
Solfati	mg/l	20	30	50
Oli e grassi	mg/l	50	90	100
Composti organici volatili (COV)	mg/l	< 100	100 - 400	> 400
Coliformi totali	N./100 ml	10 ⁶ - 10 ⁸	10 ⁷ - 10 ⁹	10 ⁷ - 10 ¹⁰
Coliformi fecali	N./100 ml	10 ³ - 10 ⁵	10 ⁴ - 10 ⁶	10 ⁵ - 10 ⁸
<i>Cryptosporidium</i> (oocisti)	N./100 ml	10 ⁻¹ - 10 ⁰	10 ⁻¹ - 10 ¹	10 ⁻¹ - 10 ²
<i>Giardia lamblia</i> (cisti)	N./100 ml	10 ⁻¹ - 10 ¹	10 ⁻¹ - 10 ²	10 ⁻¹ - 10 ³

In generale, nei reflui civili, nell'ipotesi di infiltrazioni nulle in rete fognaria, la massa complessiva di inquinanti aumenta in modo proporzionale agli abitanti equivalenti serviti, pur restando gli apporti procapite pressoché costanti. Nella pratica, invece, la presenza di infiltrazioni e di afflussi in rete fognaria tende a far diminuire la concentrazione in termini di BOD₅ e di SST, sebbene si potrebbe osservare un aumento di costituenti inorganici dovuti alla presenza di sostanze disciolte nelle acque di infiltrazione.

Per quanto riguarda la composizione delle acque reflue industriali, invece, si osserva una variabilità di diversi ordini di grandezza nell'arco di un anno; questo è dovuto sia alla tipologia di attività e sia all'organizzazione del ciclo industriale (ciclo continuo, semicontinuo o misto). Di conseguenza non è possibile definire delle condizioni operative "standard" che possano essere valide per tutte le attività industriali. Ad esempio, le industrie conserviere possono contribuire ad aumentare carico e portata, in termini di BOD₅, da due a cinque volte i valori medi (Metcalf & Eddy, 2006). È necessario, dunque, censire e caratterizzare le acque reflue originate da ciascuna attività al fine di stabilire se è necessario un pretrattamento prima che venga autorizzato lo scarico in rete fognaria; questo potrà evitare eventuali disfunzioni all'impianto di trattamento, con conseguenze sul corpo idrico recettore.

3.4 - Caratteristiche quantitative

La valutazione delle caratteristiche quantitative delle acque reflue è di fondamentale importanza per il dimensionamento e la gestione sia della rete fognaria che dell'impianto di depurazione. In particolare, sia in fase di progettazione che in fase di esercizio della rete fognaria e dell'impianto di trattamento delle acque reflue, bisogna tenere in considerazione l'effetto di laminazione che la rete fognaria può esercitare sulle portate in funzione del tempo di corrivazione. La laminazione produce due effetti principali:

- ✓ difformità tra le portate in ingresso all'impianto e quelle che transitano in rete fognaria;
- ✓ attenuazione dei valori di punta delle portate volumetriche.

Una delle principali caratteristiche quantitative delle acque reflue è la variabilità; le variazioni possono essere a breve termine, stagionali e industriali.

Le variazioni a breve termine delle portate sono funzione della quantità giornaliera di acque reflue recapitate in rete fognaria. In generale, durante le prime ore del mattino si riscontrano le portate minime corrispondenti ad un consumo di acqua minimo e a ridotti apporti di reflui civili; in questo caso il valore della portata è pressoché proporzionale alle infiltrazioni. Nella tarda mattinata si verifica il primo picco di portata dovuto al recapito delle acque utilizzate al mattino, mentre un secondo picco si registra generalmente in prima serata. Sia l'orario in cui si verifica il picco che l'ampiezza dello stesso dipendono dalle dimensioni del centro servito e dall'estensione del sistema di collettamento. All'aumentare delle dimensioni del centro servito, la differenza tra la portata massima e la portata minima diminuisce a causa:

- ✓ dell'aumento della capacità di accumulo del sistema di collettamento, che dà luogo ad un maggiore effetto di laminazione delle portate;
- ✓ della maggiore diversificazione quantitativa e temporale negli utilizzi di acqua (Metcalf & Eddy, 2006).

Le variazioni stagionali si verificano principalmente nelle zone a vocazione turistica e nelle località in cui le attività commerciali, artigianali e industriali hanno tipicamente carattere stagionale. Le variazioni stagionali nelle portate sono proporzionali alle dimensioni del centro servito nonché alla tipologia di attività considerata.

Le variazioni di portata delle acque reflue dovute ad attività industriali non sono di semplice quantificazione, in quanto le variabili da prendere in considerazione sono molteplici; lo scarico di acque reflue da attività industriali è influenzato dalla tipologia di ciclo produttivo dell'attività considerata, dai periodi di manutenzione e interruzione dei cicli produttivi, dagli eventuali interventi di ampliamento degli impianti e dell'aumento/diminuzione di produttività.

3.4.1 - Acque reflue domestiche

Le acque reflue urbane contengono sostanze organiche di origine naturale, facilmente biodegradabili, nonché composti dell'azoto e del fosforo derivanti dal metabolismo umano; provengono principalmente dalle civili abitazioni, dalle attività di tipo commerciale nonché da scuole, uffici e luoghi in genere dove vengono svolte attività ricreative.

La determinazione della quantità di acque reflue recapitate in rete fognaria, in zone in cui esiste già un sistema di collettamento, può essere effettuata a mezzo di misure dirette sui collettori. Nel caso in cui, invece, la zona considerata è in fase di urbanizzazione, possono essere effettuate stime dell'andamento di crescita della popolazione al fine di valutare la quantità di acque reflue recapitate in rete fognaria. Per stimare la quantità di acque reflue collettate in rete fognaria è possibile utilizzare gli apporti procapite relativi a comunità similari.

Una stima del quantitativo di acque reflue collettate in rete fognaria può essere effettuata utilizzando i dati relativi al consumo idrico, tenendo conto del coefficiente di afflusso in fogna (ϕ). Nel caso in cui il consumo di acqua sia prevalentemente ad uso domestico, si può assumere un coefficiente di afflusso in fogna pari al 90% del volume idrico fornito; nel caso in cui, invece, nel bacino considerato siano presenti attività maggiormente diversificate, il coefficiente di afflusso in fogna varia tra il 60 ed il 90 % del volume idrico fornito. In genere, si considera un afflusso medio in fogna pari all'80 % del consumo idrico.

3.4.2 - Acque reflue industriali

I quantitativi di acque reflue di origine industriale sono funzione della tipologia e della grandezza dell'attività industriale presa in considerazione, del grado di riutilizzo dell'acqua e, se eventualmente presenti, delle sezioni di trattamento (pretrattamento o trattamento completo) interne alla struttura.

Valori tipici per la stima delle portate di progetto di aree industriali nelle quali i processi richiedano un utilizzo di acqua non elevato sono compresi tra 7,5 e 14 m³/ha·d per piccole aree industriali e tra 14 e 28 m³/ha·d per aree industriali medie (Metcalf & Eddy, 2006).

Nel caso in cui l'industria presa in considerazione non utilizzi cicli interni di riciclaggio o riutilizzo delle acque di approvvigionamento, si può assumere un coefficiente di afflusso in fogna compreso tra l'85 ed il 95 % dell'acqua utilizzata nelle diverse operazioni e processi che si svolgono all'interno di essa.

Per quanto riguarda invece grandi industrie con riuso interno delle acque, devono essere eseguite stime basate sull'effettivo consumo di acqua di approvvigionamento.

Non bisogna, infine, omettere il contributo delle acque reflue domestiche originate negli insediamenti industriali; l'apporto medio può variare dai 30 ai 95 l/procapite·d (Metcalf & Eddy, 2006).

3.4.3 - Infiltrazioni

Le infiltrazioni di acque di falda e di acque di pioggia nei sistemi di collettamento delle acque reflue sono dovute alla presenza di giunti non ermetici, di lesioni e/o alla porosità propria del calcestruzzo.

La presenza di una falda freatica può contribuire in maniera sostanziale alle infiltrazioni nei sistemi di collettamento delle acque reflue; ne consegue un aumento della quantità di acque reflue collettate e dei corrispettivi oneri da sostenere per il trattamento delle stesse. È stato stimato che la quantità di acqua di falda che può penetrare per infiltrazione nella rete fognaria può variare tra 0,01 e 1,0 m³/d·mm·km (Metcalf & Eddy, 2006); essendo questo un range stimato, non si può escludere l'eventualità di quantità superiori di acque di infiltrazione. La condizione limite è rappresentata dal caso in cui la rete fognaria funga da sistema di drenaggio vero e proprio per la falda acquifera.

L'entità globale delle infiltrazioni e la portata che si infila dipendono dalla lunghezza dei sistemi di collettamento, dalle caratteristiche della zona servita, dalle condizioni topografiche e del suolo e dalla densità abitativa della zona (Metcalf & Eddy, 2006).

3.4.4 - Acque di prima pioggia

Per acque di prima pioggia si intendono i primi 5 mm di ogni evento di pioggia indipendente, uniformemente distribuiti sull'intera superficie scolante servita dalla rete di raccolta delle acque meteoriche. Per il calcolo delle relative portate si assume che tale valore si verifichi in un periodo di tempo di 15 minuti.

La presenza di edifici e pavimentazioni riduce la possibilità di infiltrazione delle acque di pioggia aumentando la quota parte che produce ruscellamento superficiale.

Il dilavamento delle superfici scoperte, in relazione alle attività che in esse si svolgono o agli usi previsti, non si esaurisce con le acque di prima pioggia bensì si protrae nell'arco di tempo in cui permangono gli eventi piovosi. In linea generale tali condizioni si realizzano quando non sono state adottate le misure atte ad evitare/contenere, durante il periodo di pioggia, il dilavamento delle zone nelle quali si svolgano fasi di lavorazione o attività di deposito/stoccaggio di materie prime/scarti o rifiuti. A titolo esemplificativo rientrano in questo ambito particolari lavorazioni che per loro natura non possono essere svolte di norma in ambienti chiusi o per le quali non è fattibile realizzare interventi di protezione dalle acque di pioggia ovvero le operazioni per loro natura tipicamente "sporcenti" (ad esempio l'autodemolizione, deposito all'esterno di materiali inerti ecc.).

4. GLI IMPIANTI DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE

4.1 – Introduzione

Si definisce trattamento delle acque reflue, o depurazione delle acque reflue, l'insieme delle operazioni di rimozione dei contaminanti al fine di ottenere un effluente rispondente ai limiti allo scarico imposti dalla normativa vigente e tale da non alterare l'equilibrio ambientale del corpo idrico recettore.

Un impianto di trattamento delle acque reflue è composto da due linee: la linea acque e la linea fanghi. La linea acque ha un duplice obiettivo: il primo è quello di rimuovere gli inquinanti dalla fase liquida con produzione di materiale ad elevato contenuto di umidità (fango); il secondo, invece, è quello di ottenere un refluo depurato in linea con i parametri imposti dal D. Lgs. 152/2006. La linea fanghi ha lo scopo, invece, sia di concentrare il fango sia di renderlo non più putrescibile, al fine di smaltirlo nel modo più conveniente ed ecologico possibile.

4.2 – I processi di trattamento delle acque reflue

In funzione delle caratteristiche dei liquami da trattare, del tipo di corpo idrico recettore e dei limiti allo scarico imposti dalla normativa di settore, vengono individuati le tipologie di trattamento cui sottoporre le acque reflue, tenendo anche conto che ad ogni trattamento corrisponde una efficienza di abbattimento del carico inquinante (Tabella 4.1).

Tabella 4.1 – Efficienza di rimozione (%) dei processi di trattamento (Passino, 1995)

Processo	BOD ₅ (%)	COD (%)	Solidi sospesi (%)	Batteri (%)
Grigliatura fine	5 – 10	5 – 10	2 – 20	10 – 20
Clorazione scarico grezzo	15 – 30	–	–	90 – 95
Sedimentazione	25 – 40	20 – 35	40 – 70	25 – 75
Chiariflocculazione	50 – 85	4 – 70	70 – 90	40 – 80
Filtri percolatori	50 – 95	50 – 80	50 – 92	90 – 95
Fanghi attivati	55 – 95	50 – 80	55 – 95	90 – 98
Lagune aerate	90 – 95	70 – 80	85 – 95	95 – 98
Clorazione scarico trattato	–	–	–	98 – 99

La valutazione del sistema di trattamento più adeguato va effettuata sulla base di:

- ✓ applicabilità del processo: esperienze precedenti, dati da impianti esistenti o impianti pilota;
- ✓ caratteristiche qualitative dei reflui da trattare;
- ✓ caratteristiche quantitative dei reflui e loro variabilità;
- ✓ standard di qualità allo scarico in corpo idrico superficiale;
- ✓ presenza di sostanze inibitrici e refrattarie;
- ✓ materiali di risulta dei processi di trattamento;
- ✓ trattamento dei fanghi;
- ✓ costi di gestione e manutenzione;
- ✓ personale addetto;
- ✓ affidabilità a medio e lungo termine del trattamento scelto;
- ✓ compatibilità: integrazione di nuove unità e processi con quelli esistenti e possibilità di espansioni future.

L'insieme delle operazioni di trattamento delle acque reflue è costituito da una combinazione di più processi che possono essere di natura fisica, chimica e biologica.

I trattamenti di depurazione delle acque sono raggruppati secondo due criteri: il primo, che li differenzia sia in funzione della loro sequenza che del grado di trattamento progressivamente ottenuto, li divide in pretrattamenti, trattamenti primari, trattamenti secondari e trattamenti terziari (Figura 4.1a); il secondo, che

classifica i trattamenti in funzione della tipologia dei processi impiegati, li suddivide in trattamenti meccanici, trattamenti biologici e trattamenti chimico-fisici.

La maggior parte dei trattamenti meccanici corrisponde ai pretrattamenti e ai trattamenti primari, quella dei processi biologici ai trattamenti secondari e quella dei processi chimico-fisici ai trattamenti terziari (Passino, 1995).

I fanghi, invece, vengono originati durante alcune fasi di trattamento delle acque reflue; in particolare nei processi meccanici e chimico-fisici derivano dalla separazione di materiali in sospensione, dalla precipitazione di sostanze disciolte e dall'aggiunta di prodotti chimici, mentre nei processi biologici derivano dalla trasformazione della sostanza organica in massa cellulare microbica.

Lo scopo della linea fanghi è quello di eliminare l'elevata quantità di acqua contenuta nei fanghi e di ridurre il volume, nonché di stabilizzare il materiale organico e di distruggere gli organismi patogeni presenti, in modo tale da rendere lo smaltimento finale meno costoso e meno dannoso per l'ambiente.

I trattamenti dei fanghi sono classificati in: ispessimento, trattamenti di disidratazione, trattamenti di stabilizzazione e trattamenti termici (Figura 4.1b).

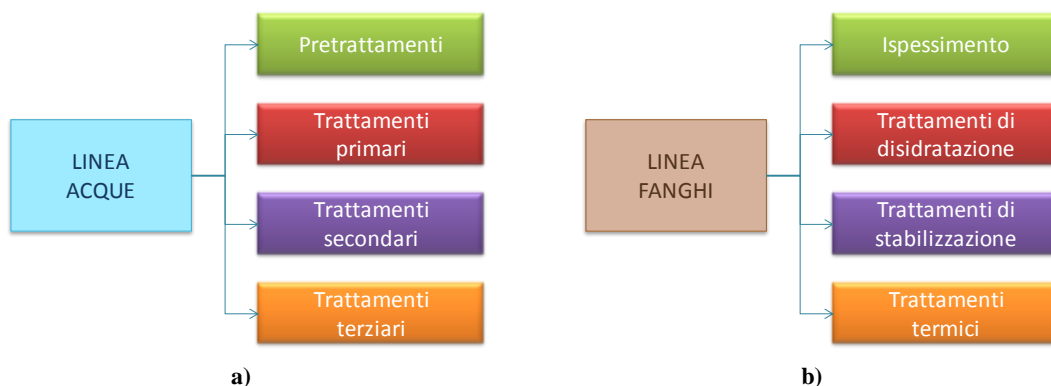


Figura 4.1 – Processi di trattamento della linea acque e della linea fanghi

4.3 – I trattamenti della linea acque

4.3.1 – Grigliatura

La grigliatura è un processo che consente l'eliminazione dei solidi grossolani dai reflui, al fine di:

- ✓ proteggere i trattamenti successivi presenti all'interno dell'impianto di depurazione;
- ✓ evitare la riduzione dell'efficienza complessiva del processo;
- ✓ evitare la contaminazione dei corpi idrici recettori.

La grigliatura può essere eventualmente modulata in due fasi successive: una grigliatura grossolana finalizzata ad intercettare i corpi più voluminosi (con funzione anche di protezione della successiva griglia fine), e una grigliatura fine, per eliminare il materiale di dimensioni minori che renderebbe problematico il riutilizzo dei fanghi di processo.

Si utilizzano in genere griglie a barre che intercettano il flusso del liquame mediante una struttura costituita da profilati (o barre) di varia forma e sezione. Possono essere classificate sulla base della spaziatura tra le barre e dello spessore, della forma ed inclinazione del sistema e del sistema di pulizia adottato (Tabella 4.2).

Le griglie vengono scelte in funzione sia della tipologia di rete fognaria a monte che dei rendimenti di rimozione da ottenere. In particolare, se la fognatura è di tipo misto è da preferire una griglia grossolana robusta al fine di proteggere l'impianto da materiali di dimensioni considerevoli che possono giungere in tempo di pioggia (soprattutto se sulla rete fognaria sono presenti tratti a cielo aperto). Se la fognatura è di tipo separato (nera), è preferibile una griglia media automatica che trattenga i materiali causa di intasamento,

come tessili, legno, plastiche, ecc. In ogni caso è bene che a valle di queste griglie vi sia una griglia fine o finissima.

Tabella 4.2 – Classificazione delle griglie

Tipologia	Spaziatura barre [mm]	Forma del sistema	Inclinazione del sistema	Sistema di pulizia adottato
Grossolane	50 – 100	Piane	Inclinate sull'orizzontale da 45 a 90°	Manuale - Automatica
Medie	20 – 50	Piane o ad arco	Dritte o curve; verticali o (poco) inclinate	Automatica (in base a perdita di carico o temporizzata)
Fini	10 – 20	Piane o ad arco	Dritte o curve; verticali o (poco) inclinate	Automatica (in base a perdita di carico o temporizzata)
Microgriglie o finissime	1 – 10			
Staccatura	< 1			

La scelta della griglia in funzione dei rendimenti di rimozione da ottenere, invece, dipende dalle fasi di trattamento successive, dalla destinazione dei fanghi e da particolari limiti allo scarico.

La sezione di grigliatura prevede in genere due o più unità in parallelo, nonché la presenza di un canale di by-pass, indispensabile per garantire l'afflusso del liquame all'impianto in caso di intasamento della griglia, nonché per garantire le operazioni di controllo e manutenzione dei dispositivi.

Per una stima del tutto orientativa, si può assumere che il materiale raccolto dalle griglie grossolane vari tra 3 e 30 l/1000 m³ di liquame trattato e che quello raccolto dalle griglie fini sia compreso tra 30 e 300 l/1000m³ di liquame trattato.

La carente funzionalità della fase di grigliatura è causata da:

- ✓ accumulo di materiali galleggianti nei pozzetti delle pompe nei casi di sollevamenti iniziali;
- ✓ insufficienza dei sistemi di recupero dei materiali galleggianti in sedimentazione primaria;
- ✓ presenza di materiali grossolani galleggianti nell'effluente finale;
- ✓ danni all'apparecchiature della linea fanghi (intasamenti delle pompe, abrasione dei teli delle macchine disidratatrici, intasamenti nei sistemi di stabilizzazione);
- ✓ presenza di materiali indesiderati nei fanghi da smaltire.

4.3.2 – Equalizzazione e omogeneizzazione

L'equalizzazione ha la funzione di ridurre o eliminare le variazioni quantitative e qualitative delle acque reflue affluenti all'impianto, consentendo l'alimentazione a portata quanto più possibile costante allo stesso. In particolare, la correzione di tale variabilità è detta equalizzazione nel caso della portata e omogeneizzazione per il carico inquinante (concentrazioni).

L'equalizzazione della portata, quindi, consente di migliorare l'efficienza dei processi posti a valle e di ridurre le dimensioni ed i costi gestionali delle unità di trattamento.

Il processo di equalizzazione ed omogeneizzazione si realizza in vasche a livello idrico variabile che effettuano il compenso delle portate giornaliero o, se necessario, settimanale, in funzione del tipo di fluttuazione dei carichi idraulici in arrivo all'impianto, con accumulo delle portate eccedenti quella media di progetto e loro rilascio nei periodi di portata ad essa inferiore. Tali vasche devono essere miscelate ed aerate per impedire la sedimentazione dei solidi sospesi e l'instaurarsi di condizioni settiche; l'agitazione viene realizzata per mezzo di insufflazione di aria con turbine superficiali di tipo galleggiante. Se l'agitazione è realizzata per mezzo di insufflazione di aria, la portata di aria deve essere dell'ordine di 1 - 2 Nm³/h per m³ di vasca e variabile in funzione del livello del liquame. Se l'agitazione è meccanica la potenza specifica erogata deve essere dell'ordine di 20 - 40 W per m³ di vasca (Passino, 1995).

Il bacino di equalizzazione ed omogeneizzazione può essere inserito in diversi punti del layout dell'impianto in funzione, essenzialmente, delle caratteristiche delle rete fognaria. Le principali applicazioni dell'equalizzazione riguardano (Metcalf & Eddy, 2006):

1. la regolazione delle portate di tempo asciutto, che consente di ottenere una riduzione delle punte di portata e dei carichi (omogeneizzazione);
2. la regolazione delle portate di tempo di pioggia;
3. la regolazione delle portate provenienti da sistemi unitari di collettamento.

Nei due diagrammi di flusso riportati in Figura 4.2 sono riportate le possibili applicazioni di un sistema di equalizzazione.

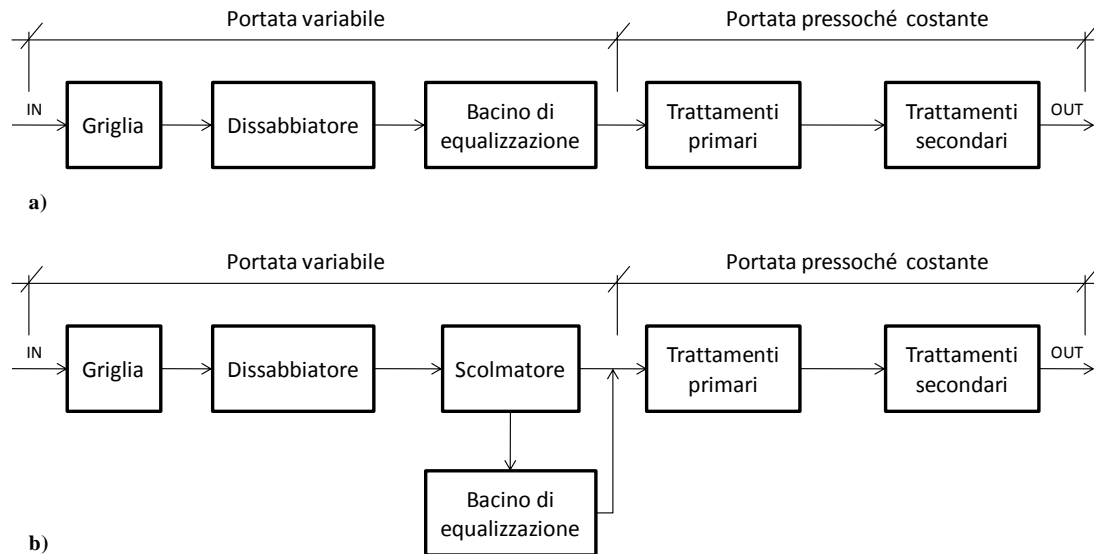


Figura 4.2 – Diagramma a blocchi di un impianto di trattamento delle acque con bacino di equalizzazione omogeneizzazione: (a) equalizzazione in linea, (b) equalizzazione fuori linea (Metcalf & Eddy, 2006)

Se il bacino di equalizzazione viene inserito in linea (Figura 4.2a), tutta la portata attraversa il bacino: in questo modo si ottiene un significativo controllo sia delle portate che del carico inquinante.

Nel caso in cui, invece, il bacino sia inserito fuori linea (Figura 4.2b), solo una parte della portata, maggiore di un prefissato valore, viene inviata al bacino. In questo caso, la regolazione delle portate e del carico inquinante è inferiore al caso di inserimento in linea. Questa configurazione, spesso, viene utilizzata per accumulare le prime acque di pioggia, nel caso di collettamento misto, prima del loro successivo trattamento.

4.3.3 – Dissabbiatura

Nel campo delle acque reflue si intendono per sabbie tutti i materiali di dimensioni superiori a 0,15 - 0,20 mm e di elevato peso specifico (circa 2600 kg/m³). Rientrano in questa definizione le varie tipologie di sabbie, frammenti di vetro e di metallo, sassolini, pezzi di gusci di uova e di ossa, semi, chicchi di caffè, ceneri, noccioli di frutta, ecc. Tutte queste sostanze sono presenti nelle acque reflue quando la rete fognaria a servizio dell'impianto è di tipo misto. In questo caso, in tempo di pioggia, vengono addotti all'impianto non solo le correnti provenienti dal dilavamento di strade, piazzali, tetti e terreni, che possono contenere sabbie in quantità notevoli, ma anche il materiale accumulatosi in rete fognaria durante i periodi di scarsa portata (Passino, 1995).

La dissabbiatura è, di conseguenza, indispensabile a valle dei sistemi fognari di tipo misto mentre è presente raramente nei casi in cui la fognatura è di tipo separato (nera).

Le ragioni per le quali le sabbie devono essere rimosse dalle acque reflue sono:

- ✓ esercitano azione abrasiva su pompe, lame raschiatrici, condotte, ecc.;
- ✓ occludono luci di passaggio per accumuli successivi;
- ✓ per la loro natura prevalentemente inerte occupano spazio causando volumi morti;
- ✓ costituiscono materiale inerte che non necessita di trattamento biologico.

La rimozione delle sabbie può avvenire sfruttando la forza di gravità (dissabbiatori a canale) o la forza centrifuga (dissabbiatori tipo “pista”) oppure sfruttando l’effetto dell’insufflazione di aria (dissabbiatori aerati).

Il principio di funzionamento di un dissabbiatore a canale prevede che in un canale di opportuna sezione, dotato di venturimetro all’estremità finale, viene mantenuta una velocità costante (nel range 0,3 - 0,5 m/s) indipendentemente dalla portata in arrivo e tale da provocare la sedimentazione della sola sabbia e non della sostanza organica. La lunghezza, di solito, è compresa tra 10 e 12 m, con un rapporto profondità/lunghezza pari a 1/20.

Nei dissabbiatori centrifughi (detti anche “pista”), il liquame viene immesso tangenzialmente in una vasca di forma cilindro-conica in cui viene impresso un moto rotatorio mediante agitazione meccanica che spinge la sabbia contro le pareti e da qui sul fondo della vasca, da dove viene estratta. La corrente liquida, contenente i solidi più leggeri, fuoriesce attraverso un collettore centrale posto nella parte alta dell’apparecchiatura. Il tempo di permanenza dei reflui nella vasca (t_p) è compreso tra i 2 e 3 minuti sulla Q_{max} e la potenza dell’agitatore tra 0,3 - 1 W·h/m³.

Nei dissabbiatori aerati, infine, in un canale viene impresso alle acque reflue un moto a spirale risultante dalla componente di trasporto del flusso (longitudinale) e da quella prodotta dall’aria insufflata (ascensionale). Regolando la portata di aria, di conseguenza, si agisce sulla velocità del moto e si provoca la deposizione della sabbia. Il tempo di permanenza dei reflui in vasca è compreso tra i 3 e i 4 minuti sulla Q_{max} . La portata di aria da insufflare (Q_{aria}) è generalmente compresa tra 0,2 e 0,5 Nm³/m³ di liquame. I vantaggi relativi a tale tipologia di dissabbiatore sono numerosi, legati principalmente alla versatilità del metodo di abbattimento delle sabbie e alla possibile combinazione, in un’unica sezione di trattamento, con il processo di deoleazione e con la preaerazione.

4.3.4 – Deoleazione

Negli scarichi urbani sono presenti oli e grassi di origine animale-vegetale (utenze domestiche) o di origine minerale (utenze industriali). Gli oli e i grassi devono essere rimossi dalle acque reflue in quanto sono sostanze altamente inquinanti per i corpi idrici recettori e, inoltre, inducono gravi inconvenienti in molte fasi di trattamento dell’impianti di depurazione. In particolare, nella vasca a fanghi attivi ostacolano lo scambio di ossigeno e l’adsorbimento nutritivo, nel sedimentatore secondario ostacolano la sedimentazione dei fanghi favorendone la flottazione come conseguenza dell’adsorbimento degli oli e dei grassi ai fiocchi e in fase di aerazione causano la formazione di schiume.

I processi di disoleatura praticabili sono divisi in naturali e aerati. Nel processo naturale, gli oli e i grassi tendono ad affiorare in superficie per effetto del loro basso peso specifico; il trattamento naturale può essere previsto congiuntamente alla fase di sedimentazione primaria in cui oli e grassi affiorano in superficie e vengono rimossi per mezzo di dispositivi di schiumatura (lame). Nel processo aerato, invece, l’insufflazione di aria incrementa la velocità di risalita di oli e grassi, senza eccedere nella quantità di aria insufflata per non favorire la formazione di emulsioni. Il processo aerato, inoltre, può essere previsto durante la fase di dissabbiatura aerata.

In entrambi i casi, le vasche sono sempre disposte a valle della dissabbiatura, in quanto le sabbie tenderebbero ad accumularsi nel disoleatore.

I rendimenti depurativi nella rimozione di oli e grassi sono compresi nel range 60-70 %.

Il tempo di residenza idraulico dipende dalle caratteristiche dei reflui in ingresso e dall’efficienza di depurazione che si intende raggiungere, ma generalmente è compreso tra i 2 e i 4 minuti e tra i 15 e i 20 minuti. Nel caso di disoleatori aerati, la portata di aria utilizzata varia tra 0,2 e 0,5 Nm³ per m³ di liquame da trattare (Passino R., 1995).

4.3.5 – Flottazione

La flottazione è un processo che consente di separare particelle solide o liquide da una fase liquida. In particolare la flottazione permette di eliminare dal liquame materiali aventi densità prossima a quella dell'acqua, concentrandoli in superficie sotto forma di un denso strato che viene rimosso periodicamente.

Il processo prevede l'insufflazione di microbolle di aria che favoriscono la risalita di particelle con densità sia inferiore che superiore a quella del liquido. In quest'ultimo caso il processo è possibile in quanto, a seguito dell'interazione con le microbolle di aria, la densità apparente di tali materiali risulta minore della densità reale.

L'immissione di aria può essere realizzata utilizzando diffusori che producono microbolle oppure saturando il liquido di aria in un serbatoio sotto pressione; in quest'ultimo caso le microbolle si generano a seguito alla differenza di pressione esistente tra il serbatoio e la vasca di flottazione.

La quantità di aria da insufflare è dell'ordine di 0,4 - 0,6 Nm³ per m³ di liquame da trattare, mentre il carico specifico è compreso tra 2 e 4 m³/m²·h.

Negli impianti di trattamento delle acque reflue la flottazione viene utilizzata principalmente per la rimozione del materiale sospeso e per l'ispessimento dei fanghi biologici. Il vantaggio principale di un trattamento di flottazione rispetto ad uno di sedimentazione consiste nella possibilità di rimuovere in maniera più completa e in tempi ridotti le particelle leggere o di dimensioni minute, caratterizzate da velocità di sedimentazione estremamente basse (Metcalf & Eddy, 2006).

4.3.6 – Sedimentazione

Il processo di sedimentazione costituisce un trattamento delle acque reflue fra i più importanti, utilizzato sia come fase preliminare (sedimentazione primaria) sia come fase finale (sedimentazione secondaria). È un trattamento fisico-meccanico che sfrutta la forza di gravità per separare dal liquame le particelle solide sedimentabili, aventi cioè peso specifico apparente maggiore del peso specifico dell'acqua. Le particelle solide sedimentabili si raccolgono sul fondo del sedimentatore e successivamente vengono inviate alla sezione di trattamento dei fanghi o, nel caso della sedimentazione secondaria, parzialmente riciccolati in testa al comparto biologico.

Sono possibili due modalità di sedimentazione, dipendenti dalle caratteristiche del liquame:

- ✓ fango granuloso: le particelle sedimentano in modo indipendente tra loro e a velocità diversa in funzione della loro dimensione (Legge di Stokes). In questo caso, il rendimento di rimozione dei solidi sedimentabili è funzione del carico idraulico superficiale;
- ✓ fango fioccoso: le dimensioni delle particelle variano durante il processo di sedimentazione (formazione dei fiocchi) e conseguentemente le relative velocità di decantazione. L'efficienza di rimozione, in questo caso, dipende dalla profondità del sedimentatore e dal tempo di residenza.

I parametri che definiscono le caratteristiche di funzionamento di un sedimentatore sono la velocità di risalita del liquido nella vasca, il tempo di residenza idraulico, il carico in solidi (cioè la quantità di solidi per unità di tempo e di superficie) e la portata di sfioro dell'effluente. In Tabella 4.3 sono riportati i valori del tempo di residenza idraulico e della velocità di risalita riferiti a sedimentatori aventi funzioni diverse.

Il funzionamento di un sedimentatore è influenzato anche dalle caratteristiche dell'influente ed in particolare dalla temperatura. In particolare, al diminuire della temperatura diminuisce la viscosità dell'acqua, per cui diminuisce la velocità di sedimentazione delle particelle e quindi, a parità di altre condizioni, l'efficienza di separazione. Da non sottovalutare, inoltre, è la differenza di temperatura tra il flusso in ingresso al sedimentatore e il liquido presente in vasca; infatti se il liquido in vasca ha una temperatura più bassa del flusso in ingresso (cui corrisponde una densità minore), quest'ultimo tende ad attraversare la vasca mantenendosi in superficie, mentre nel caso opposto tende a disporsi sul fondo della vasca. In entrambi i casi viene alterato il corretto funzionamento del sedimentatore (Passino, 1995).

Tabella 4.3 – Parametri operativi di sedimentatori aventi diverse funzioni (Passino, 1995)

Operazione	Tempo di residenza idraulico [h]	Velocità di risalita [m/h]
Sedimentazione primaria a monte di fanghi attivati	1,5 – 2	0,8 – 1,2
Sedimentazione primaria a monte di filtri percolatori	3 – 4	0,5 – 0,8
Scomparto di sedimentazione in vasche Imhoff	4	0,5
Sedimentazione intermedia tra filtri percolatori	3	0,8
Sedimentazione secondaria	3	0,5

Un corretto dimensionamento della fase di sedimentazione primaria deve considerare un carico idraulico superficiale (C_i) compreso in un range 1 – 2 $m^3/m^2 \cdot h$ ed un tempo di residenza dei liquami (t_p) compreso tra 1,5 e 2 h. Adottando i criteri di dimensionamento indicati, si ottengono rimozioni:

- ✓ del BOD₅ e del COD di circa il 30 %;
- ✓ dei solidi sospesi sedimentabili di circa il 90 %;
- ✓ dei solidi sospesi totali di circa il 60 %.

La sedimentazione costituisce, pertanto, un processo di indubbia efficacia per la riduzione delle sostanze inquinanti presenti nelle acque reflue, sebbene non riesca ad intervenire sui solidi sospesi disciolti e colloidali.

4.3.7 – Coagulazione - flocculazione

La coagulazione è un processo che consente di ridurre o eliminare i solidi sospesi non sedimentabili (fase colloidale) e alcune sostanze organiche disciolte aggiungendo alle acque reflue reattivi chimici (coagulanti) diversi in funzione delle sostanze da rimuovere. La scelta ed il dosaggio dei coagulanti viene effettuata a seguito di analisi in scala di laboratorio. In Tabella 4.4 sono riportati i coagulanti di uso comune ed il loro dosaggio medio.

Tabella 4.4 – Reagenti comunemente impiegati per la coagulazione (Passino, 1995)

Coagulante	Campo di dosaggio [mg/]	pH	Impiego
Calce	150 – 500	9 – 11	- Coagulazione di colloidali e rimozione del fosforo - Acque di scarico con bassa alcalinità, contenuto elevato e variabile di fosforo
Solfato di alluminio	70 – 250	4,5 – 7	- Coagulazione di colloidali e rimozione del fosforo - Acque di scarico con elevata alcalinità, contenuto di fosforo basso e costante
Composti del ferro	35 – 200	4 – 7	- Coagulazione di colloidali e rimozione del fosforo - Acque di scarico con elevata alcalinità, contenuto di fosforo basso e costante
Polielettroliti cationici	2 – 3	–	- Coagulazione di colloidali, come coadiuvanti di flocculazione in combinazione con ferro o alluminio - Usati da soli nel caso debba essere evitato l'aumento del contenuto di metalli nelle acque
Polielettroliti anionici o non ionici	0,25 – 1	–	- Coadiuvanti di flocculazione
Argille, carbonato di calcio	3 – 20	–	- Coadiuvanti di flocculazione nel caso di acque di scarico con bassa torbidità

A seguito dell'aggiunta del reattivo chimico, le acque reflue devono essere sottoposte ad una rapida agitazione (coagulazione pericinetica), che permetta l'omogenea distribuzione dei prodotti dosati. Tale azione può essere attuata in un bacino specifico o mediante miscelazione statica in linea e permette:

- ✓ la destabilizzazione delle cariche elettriche negative che, poste sulla superficie delle particelle sospese, ne impediscono la sedimentazione (caso tipico dei colloidali in sospensione stabile);
- ✓ la formazione di composti insolubili (idrossidi di metallo, carbonati e ortofosfati di calcio).

I parametri più importanti nei processi di coagulazione sono il gradiente di velocità ed il tempo di contatto. Il gradiente di velocità è generalmente compreso tra 200 e 600 s⁻¹, mentre i tempi di permanenza vanno da pochi secondi a qualche minuto (Passino, 1995).

La flocculazione è il processo di aggregazione in fiocchi delle particelle finemente disperse o destabilizzate nella precedente fase di coagulazione.

Il processo di flocculazione avviene in vasche dedicate, chiamate flocculatori, con consentono un tempo di permanenza compreso tra 15 e 30 minuti, muniti di lenti agitatori aventi la funzione di favorire l'incontro dei fiocchi in via di aggregazione. Di conseguenza, il gradiente di velocità è inferiore a 100 s⁻¹ (Passino, 1995).

4.3.8 – Processi biologici

I processi biologici rappresentano il trattamento maggiormente applicato per la rimozione delle sostanze organiche biodegradabili dai liquami; possono, inoltre, essere utilizzati anche per la rimozione dei nutrienti (azoto e fosforo) presenti nelle acque reflue.

Gli obiettivi che possono essere perseguiti con il trattamento biologico delle acque reflue sono:

1. la trasformazione (ovvero l'ossidazione) delle sostanze biodegradabili solubili e particolate in prodotti finali non dannosi per l'ambiente;
2. la rimozione delle sostanze colloidali attraverso l'inglobamento all'interno dei fiocchi biologici;
3. la conversione o la rimozione dei nutrienti (azoto e fosforo);
4. in alcuni casi, la rimozione di sostanze specifiche e/o di composti organici presenti in traccia, la cui presenza dipende dalla qualità delle acque reflue.

I principali processi biologici utilizzati per il trattamento delle acque reflue possono essere classificati in processi a biomassa sospesa e processi a biomassa adesa.

4.3.8.1 – Processi a biomassa sospesa

Il processo a fanghi attivi a biomassa sospesa è il processo più applicato ed efficiente; nelle sue molteplici derivazioni consente la rimozione di COD, BOD, solidi sospesi, azoto e fosforo mediante fermentazione batterica aerobica attuata in apposite vasche dove vengono messi in contatto il liquame e i fanghi batterici.

Nella miscela aerata, ricca di ossigeno disciolto, hanno luogo non solo processi biologici ma anche processi fisici e chimici responsabili dell'immediato consumo di parte dell'ossigeno disciolto (Sigmund, 2005), quali in particolare l'ossidazione di composti riducenti (idrogeno solforato, solfuri, solfiti, aldeidi, mercaptani)

Successivamente, attraverso l'azione combinata di processi fisici (adsorbimento) e biologici, intervengono i microrganismi, associati in colonie a costituire i cosiddetti fiocchi di fango, che inglobano sia i solidi sedimentabili non rimossi durante le fasi di trattamento primario, che le sostanze colloidali; queste sostanze tendono ad aderire ai fiocchi di fango, caratterizzati da una superficie attiva compresa nel range 2000 - 10000 m² per m³ di volume di vasca, per effetto di forze di attrazione superficiale. Inoltre, all'aumentare del tempo di residenza delle acque reflue nella vasca di ossidazione, i microrganismi utilizzano parte delle sostanze solubili presenti e contemporaneamente elaborano i solidi sedimentabili e colloidali inglobati nella massa fioccosa, dopo averli solubilizzati tramite particolare enzimi extracellulari (Sigmund, 2005).

La miscela aerata in uscita dalla vasca di ossidazione viene inviata al sedimentatore secondario per favorire la sedimentazione e l'ispessimento del fango. Parte del fango sedimentato, per la presenza di microrganismi attivi, viene ricircolata alla vasca di aerazione per continuare la biodegradazione della sostanza organica contenuta nell'inflente, mentre la restante parte, indicata come fango di supero, viene rimossa e inviata alla linea trattamento fanghi.

Gli impianti a fanghi attivi, caratterizzati da un fattore di carico organico (F_c) inferiore a 0,4 kgBOD₅/d·kgSS, riescono ad abbattere circa il 90 – 95 % del carico inquinante espresso come BOD₅. Per valori del carico organico compresi tra 0,5 ed 1 kgBOD₅/d·kgSS, le percentuali di rimozione del BOD₅ sono di circa l'80 % (Sigmund C., 2005).

La rimozione dei solidi sospesi, invece, negli impianti in cui il fango di supero viene regolarmente smaltito, è dell'ordine dell'85 – 90 % (Sigmund C., 2005).

4.3.8.2 – Processi a biomassa adesa

Nei processi a biomassa adesa, il trattamento avviene in torri riempite con materiali inerti (ghiaia, scoria, sequoia, o da un'ampia varietà di materiale plastico o comunque sintetico) sui quali vengono distribuite le acque reflue, che, percolando verso la base, vengono depurate ad opera della popolazione batterica adesa (nota anche come biofilm) al supporto solido.

I processi a biomassa adesa possono avvenire sia in condizioni aerobiche che in condizioni anaerobiche.

I filtri percolatori rappresentano il trattamento maggiormente diffuso di processi a biomassa adesa; il refluo, in questo caso, viene distribuito sul materiale dalla parte alta del reattore, all'interno del quale è contenuto il materiale che risulta non sommerso. Gli elementi di supporto alla biomassa presentano una pezzatura uniforme di diametro compreso tra i 2 e i 10 cm, in modo tale da assicurare una elevata percentuale di vuoti e di conseguenza una più efficace circolazione di aria all'interno.

La biomassa in eccesso si distacca periodicamente dal materiale di supporto e si ritrova nell'effluente; di conseguenza è necessario inviare l'effluente dal filtro percolatore alla sedimentazione secondaria, tale da conformare l'effluente finale ai requisiti normativi allo scarico previsti per i solidi sospesi.

I rendimenti depurativi riferiti alla rimozione del BOD₅ dei filtri percolatori sono inferiori rispetto a quelli ottenibili nei processi a biomassa sospesa. La differente efficienza di rimozione è funzione del tempo di contatto tra le sostanze inquinanti presenti nei liquami e i microrganismi della membrana biologica.

In particolare, l'efficienza di rimozione del BOD₅ nei filtri percolatori diminuisce all'aumentare del carico volumetrico F_{cv} . Formule di tipo empirico per valutare l'efficienza di rimozione del BOD₅, ma abbastanza aderenti alla realtà, le Equazioni 4.1 e 4.2 (Sigmund, 2005):

$$\checkmark \text{ condizioni estive: } \eta_{BOD_5} = 92 - 23 \cdot F_{cv}^2 \quad \text{Equazione 4.1}$$

$$\checkmark \text{ condizioni invernali: } \eta_{BOD_5} = 92 - 85 \cdot F_{cv}^2 \quad \text{Equazione 4.2}$$

dove: η_{BOD_5} è il rendimento di abbattimento del BOD₅, in termini percentuali;

F_{cv} è il fattore di carico volumetrico per i filtri percolatori espresso in kgBOD₅/d·m³.

Le efficienze di rimozione dei solidi sospesi sono comprese tra l'80 e il 90 %, con valori maggiori per i filtri a basso carico, a patto che sia dimensionata adeguatamente la sezione di sedimentazione finale.

4.3.9 – Processi chimico-fisici

I processi chimico-fisici vengono utilizzati al fine di rimuovere le sostanze inquinanti attraverso la modifica dello stato chimico o fisico, facilitandone in questo modo la separazione dal flusso liquido.

I processi chimico-fisico comprendono la neutralizzazione, l'ossidoriduzione, la precipitazione chimica, lo stripping, l'adsorbimento su carboni attivi, lo scambio ionico, l'elettrodialisi, l'osmosi inversa e l'ultrafiltrazione, la disinfezione, la clorazione al punto di rottura.

- ✓ La neutralizzazione consente di tamponare il pH delle acque reflue, soprattutto quelle industriali, in modo tale da portare il valore entro un range compatibile con il limite allo scarico e/o con la fattibilità dei processi di depurazione. Il pH, generalmente, deve essere compreso nel range 6,5 – 9; per rientrare all'interno di tale intervallo vengono aggiunti, a seconda dei casi, acidi o basi.
- ✓ La precipitazione prevede l'aggiunta di un composto chimico che, reagendo con le sostanze inquinanti in soluzione, dà come prodotto composti insolubili. Nel caso dei metalli, di solito si utilizza la calce idrata (una base) affinché si formino e precipitino i corrispondenti idrossidi dei metalli. Sono insolubili anche alcuni solfuri, fosfati, carbonati, ecc.
- ✓ Lo stripping è un processo attraverso il quale vengono eliminati dalle acque reflue i gas disciolti. Il trattamento prevede l'immissione di aria in controcorrente rispetto alla fase liquida, di modo tale che si possa verificare il trasferimento della sostanza inquinante, dalla fase liquida a quella aeriforme. Un tipo esempio di stripping è quello relativo all'ammoniaca: a pH pari a circa 11,5 l'ammoniaca si trova quasi completamente allo stato non combinato e quindi può essere trasferita alla corrente di aria.
- ✓ L'adsorbimento sui carboni attivi consente di eliminare dalle acque reflue sostanze organiche persistenti; può essere effettuato utilizzando il carbone attivo in polvere (PAC – Powder Active Carbon) disperso nella fase liquida e successivamente flocculato, sedimentato o filtrato oppure utilizzando il carbone attivo granulare (GAC – Granular Active Carbon). L'eliminazione o riduzione della sostanza dalla fase liquida avviene per adsorbimento delle molecole dotate di scarsa polarità; l'efficienza di rimozione dipende dalle caratteristiche della molecole da adsorbire, dal tempo di contatto e dalla temperatura. Il carbone esausto può essere eliminato o rigenerato.
- ✓ Lo scambio ionico è un processo attraverso il quale, utilizzando resine scambiatrici di ioni, vengono rimossi dalle acque reflue i cationi o gli anioni inquinanti, mentre vengono rilasciati cationi o anioni che non rappresentano un pericolo per l'ambiente. L'alto costo della rigenerazione e il problema connesso con lo smaltimento delle soluzioni esauste, restringono l'impiego di questo processo al caso in cui gli ioni fissati possono essere recuperati e riutilizzati.
- ✓ L'elettrodialisi viene utilizzata per ridurre il contenuto salino delle acque reflue. A tale fine vengono impiegate membrane a permeabilità selettiva per gli anioni e per i cationi. Nella pratica si realizza un pacco (dove sono alloggiato le membrane), simile ad una nastropressa, che viene fatto attraversare da corrente elettrica continua; in questo modo, i compartimenti delimitati dalle membrane, alternativamente, si arricchiscono e impoveriscono di sali.
- ✓ L'osmosi inversa e l'ultrafiltrazione sfruttano lo stesso principio di permeabilità selettiva di alcune tipologie di membrane. La selettività si manifesta nei confronti dell'acqua e delle sostanze organiche disciolte. In particolare, nell'osmosi inversa l'acqua viene messa a contatto con una membrana permeabile all'acqua e impermeabile alle sostanze in soluzione, in modo tale da consentire il passaggio dell'acqua e concentrare i soluti nella soluzione di partenza. Nell'ultrafiltrazione, invece, il meccanismo predominante prevede la selezione di molecole aventi dimensioni maggiori rispetto a quelle dei pori della membrana.
- ✓ La disinfezione è un processo attraverso il quale vengono eliminati o notevolmente ridotti dall'effluente finale batteri e virus. La disinfezione può avvenire attraverso trattamenti fisici, chimici e meccanici. La disinfezione attraverso trattamenti chimici prevede l'utilizzo di sostanze quali cloro e i suoi composti, lo iodio, il bromo, l'ozono, alcuni composti di metalli pesanti come rame e mercurio, l'acqua ossigenata e numerosi acidi e basi. Tra questi, il cloro è quello maggiormente impiegato. I trattamenti fisici per la disinfezioni degli scarichi trattati prevedono l'utilizzo di calore e di radiazioni. Il calore, in particolare, non può essere utilizzato in maniera efficace per le acque di scarico trattate ma solo per sterilizzare le acque pregiate. La radiazione solare, come le radiazioni nel campo dell'ultravioletto, possono essere utilizzate come disinfettante.

- ✓ La clorazione al punto di rottura, infine, è un processo attraverso il quale l'ammoniaca viene eliminata per reazione con una quantità controllata di cloro, in un range di pH compreso tra 6 e 7; in queste condizioni l'ammoniaca si trasforma dapprima in cloro ammine, che poi la maggior parte vengono ossidate ad azoto molecolare.

4.4 – I trattamenti della linea fanghi

Un fango è una miscela di sostanze organiche ed inorganiche in acqua, caratterizzato da una bassa percentuale di sostanze solide in sospensione. Le sostanze inquinanti che vengono eliminate dal flusso liquido si ritrovano allo stato più o meno concentrato sotto forma di fanghi, che richiedono un trattamento e uno smaltimento finale.

I trattamenti che possono essere ipotizzati per i fanghi dipendono da numerosi fattori: caratteristiche ambientali, locali, caratteristiche intrinseche dei fanghi da trattare, potenzialità dell'impianto e tipo di smaltimento finale. Essi hanno lo scopo di:

- ✓ consentire una riduzione del contenuto di acqua dei fanghi per ridurre così il volume di fango da avviare ai successivi trattamenti e per renderlo economicamente trasportabile;
- ✓ conseguire la stabilizzazione dei fanghi dal punto di vista dell'attività biologica al fine di rendere il fango non putrescibile;
- ✓ rendere i fanghi idonei alla destinazione prevista.

4.4.1 – Ispessimento

L'ispessimento è un trattamento che consente di aumentare il contenuto in solidi dei fanghi, rimuovendo parte dell'acqua inizialmente contenuta in essi. Attraverso questo processo si ottiene, dunque, la formazione di un surnatante (acqua contenuta nel fango), che in genere viene ricircolato a monte della linea acque, e di un fango a concentrazione in solidi maggiore rispetto a quando viene prodotto.

Il principale vantaggio dell'ispessimento è, quindi, consentire una notevole riduzione di volume e peso del fango che risulta fondamentale in quanto permette sostanziali economie nelle fasi successive di trattamento del fango.

L'ispessimento viene in genere realizzato con sistemi di tipo fisico, quali la co-sedimentazione, l'ispessimento a gravità, la flottazione, la centrifugazione, l'ispessimento su nastri a gravità e su tamburo rotante.

Affinché l'operazione di ispessimento sia efficace, il fango deve essere stabilizzato; se il fango inviato al processo di ispessimento non risulta stabilizzato, possono innescarsi processi settici di fermentazione che, oltre a provocare disagi per lo sviluppo di odori molesti, possono indurre la risalita di gas in superficie, disturbando notevolmente lo stesso processo di ispessimento.

La fase di ispessimento, in funzione alla fase di stabilizzazione del fango, può avvenire prima, e in questo caso si parlerà di preispessimento oppure dopo, e in questo caso si parlerà di postispessimento.

4.4.2 – Stabilizzazione

La stabilizzazione dei fanghi consente di ridurre o eliminare: la putrescibilità dei fanghi, la carica batterica e gli odori molesti. Oltre a ciò, attraverso la stabilizzazione dei fanghi si ottiene una sostanziale riduzione della quantità di solidi sospesi presenti inizialmente nel fango. In particolare, i solidi volatili sono in parte biodegradabili e in parte non biodegradabili; un fango è da considerarsi perfettamente stabile quando tutte le sostanze organiche biodegradabili sono state degradate, in modo tale che non possano più innescarsi reazioni biologiche.

Il grado di stabilizzazione di un fango dipende, dunque, dall'efficienza di rimozione delle sostanze organiche biodegradabili: all'aumentare dell'efficienza di rimozione aumenta il grado di stabilizzazione del fango. Il grado di riduzione dei solidi volatili nella fase di digestione del fango dipende essenzialmente da due parametri fondamentali:

- ✓ tempo di permanenza;

- ✓ temperatura alla quale si sviluppano i processi.

La stabilizzazione del fango può essere ottenuta per via biologica o per via chimica (in genere con calce). La stabilizzazione biologica può essere effettuata per via aerobica o per via anaerobica. Nel caso di stabilizzazione biologica si parla anche di digestione del fango.

Nell'ambito del trattamento delle acque reflue non è di grande interesse una completa e totale rimozione delle sostanze organiche presenti. L'aspetto che viene maggiormente preso in considerazione è una digestione "tecnica", cioè anche non perfetta e completa ma pur tale che il fango risulti condizionato; questo significa che il fango deve poter essere manipolato senza inconvenienti per le successive fasi di trattamento.

Ai fini del dimensionamento di un processo di stabilizzazione è importante tener conto dei quantitativi di fango da trattare, delle modalità con le quali il processo viene integrato con le altre unità di trattamento dei fanghi, nonché degli obiettivi del processo stesso. Questi ultimi sono in genere condizionati da disposizioni normative vigenti o in corso di recepimento.

4.4.3 – Disidratazione

La disidratazione è un trattamento finalizzato alla riduzione del volume di fango e quindi del costo delle successive operazioni di trattamento (eventuale) e smaltimento.

I sistemi che possono essere utilizzati per la disidratazione dei fanghi possono essere:

- ✓ naturali: avvengono in bacini poco profondi (letti di essiccamento) con fondo costituito da pietrisco di varia pezzatura e sabbia sul quale il fango viene disposto. La rimozione dell'acqua avviene in due fasi: durante i primi giorni avrà luogo il drenaggio attraverso il letto mentre nei giorni successivi l'evaporazione. Attualmente, questa tipologia di sistema viene prevista solo impianti di piccola capacità;
- ✓ meccanici: avvengono in macchinari tramite centrifugazione o filtrazione. I sistemi utilizzabili sono la centrifugazione, la nastropressa e la filtropressa; la differenza tra un sistema e un altro risiede nella concentrazione di solidi sospesi ottenibile nel fango disidratato.

La scelta dell'apparecchiatura idonea viene effettuata in funzione della tipologia di fango, delle caratteristiche dei prodotti disidratati e della disponibilità degli spazi.

4.4.5 – Smaltimento

Lo smaltimento dei fanghi può avvenire nei seguenti modi:

- ✓ discarica controllata;
- ✓ utilizzo agronomico;
- ✓ incenerimento con recupero di calore o energia;
- ✓ codigestione con produzione di biogas.

Sebbene la discarica controllata sia il metodo più semplice e sin ora il più usato, non può essere considerata una soluzione definitiva del problema. Ciò determina la conseguente tendenza all'incremento dei costi di trasporto e smaltimento finale.

Una seconda possibilità è lo smaltimento del fango in agricoltura, a condizione che esso possieda contenuti di metalli e altre sostanze nocive in valori ragionevolmente bassi.

Le terza possibilità di smaltimento finale è la combustione, in quanto il fango può essere utilizzato come combustibile visto l'elevato potere calorifico. Il fango può essere perciò incenerito assieme ai rifiuti urbani migliorando notevolmente la resa termica ed energetica di eventuali stadi di recupero energetico.

4.5 – L'impianto di depurazione oggetto dello studio

L'impianto di depurazione oggetto dello studio è a servizio di una tipologia di reflui civili. Ha una potenzialità di trattamento pari a 9000 Abitanti Equivalenti (A.E.) e attualmente tratta circa 657.000 m³/anno di reflui, con una capacità massima di trattamento pari a 1800 m³/d. In Tabella 4.5 sono riportate le principali caratteristiche dell'impianto.

Il layout dell'impianto (Figura 4.3) include una vasca di accumulo interrata, una stazione di sollevamento, la grigliatura, la dissabbiatura, la deoleazione, l'ossidazione biologica (due vasche a fanghi attivi in parallelo del volume di 700 m³ ciascuna), la sedimentazione secondaria (due bacini in parallelo del volume di 230 m³ ciascuno), la disinfezione e la vasca di accumulo dei fanghi.

I principali dati operativi dell'impianto (valori tipici) sono: tempo di residenza idraulico teorico della vasca a fanghi attivi = 8,11 ore; tempo di residenza idraulico teorico del sedimentatore secondario = 2,82 ore; portata media in ingresso all'impianto (Q_{24}) = 56 m³/h; concentrazione di ossigeno disciolto nelle vasche a fanghi attivi = 2,0–2,2 mg/l; concentrazione dei solidi sospesi totali nei reattori biologici = 3,6 gSST/l; F/M = 0,16 kgBOD₅/kgSSV·d.

Tabella 4.5 – Principali caratteristiche dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Impianto di trattamento delle acque reflue	
Potenzialità impianto	9000 A.E.
Abitanti Equivalenti trattati	8000
Reflui trattati	657.000 m ³ /y
Capacità massima di trattamento	1800 m ³ /d
Tipo di trattamento	Secondario

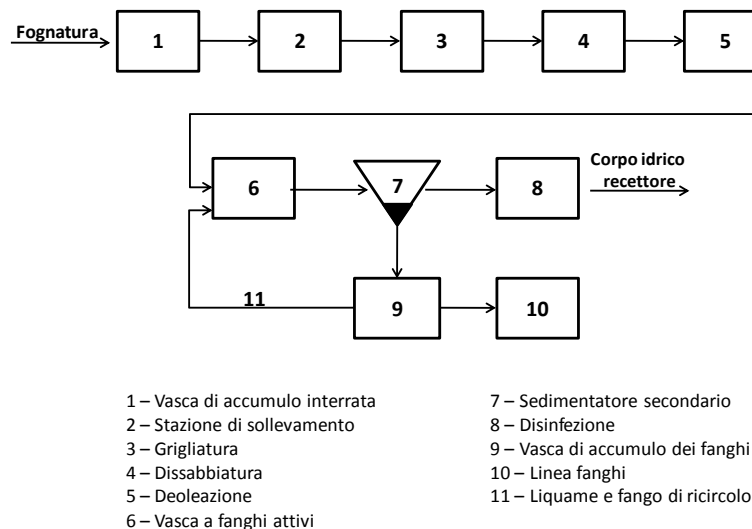


Figura 4.3 – Layout dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Nella vasca di accumulo confluiscono i reflui collettati dalle due zone servite dall'impianto; l'arrivo dei due collettori è posto a circa 8 – 9 m dal piano campagna per consentire al refluo di raggiungere l'impianto senza l'ausilio di pompe. Nel Capitolo 7 verrà illustrato il comportamento idraulico del sistema fognario che adduce le acque reflue all'impianto e verranno altresì individuate con maggior dettaglio le zone che recapitano le acque reflue all'impianto stesso.

In ingresso alla vasca di accumulo (di forma rettangolare) sono presenti, in serie, una griglia grossolana e una griglia fine, per evitare che in impianto arrivino materiali grossolani che teoricamente non dovrebbero essere presenti nelle acque reflue (stracci, plastica, ecc.). Nella vasca di accumulo, inoltre, sono installate tre pompe sommergibili in parallelo, di tipo Flygt, che si attivano attraverso 3 sensori di livello, posti rispettivamente a 7 m, 5 m e 3 m dal piano vasca, al fine di sollevare il refluo e fornirgli l'energia necessaria per il funzionamento a gravità dell'impianto.

Dalla stazione di sollevamento il refluo viene inviato in testa all'impianto (sezione pretrattamenti); sul canale in ingresso all'impianto è presente una griglia a barre che funge da sistema di sicurezza nel caso in cui

le griglie sommerse dovessero non funzionare. Il materiale trattenuto, rimosso manualmente, viene allontanato a mezzo di un nastro trasportatore e raccolto in sacchi.

In Figura 4.4 si riportano le immagini relative alle condizioni descritte ed al grigliato in caso di non funzionamento delle griglie sommerse.



Figura 4.4 - Sistema di grigliatura presso l'impianto di depurazione oggetto dello studio: a) in caso di non funzionamento delle griglie nella vasca di accumulo; b) materiale intercettato nella fase di grigliatura; c) funzionamento normale della griglia a barre

Le sabbie sono rimosse dal refluo attraverso un dissabbiatore a vortice; il refluo entra nella vasca ed esce da questa con un moto tangenziale. Le turbine rotanti mantengono una velocità costante del flusso e la loro palettatura regolabile promuove la separazione della sostanza organica dalle sabbie. L'azione della turbina determina un movimento toroidale delle particelle di sabbie; queste sedimentano per gravità in una tramoggia e sono rimosse da questa per mezzo di una pompa da sabbia.

In uscita dal dissabbiatore, i reflui vengono inviati al deoleatore, a pianta rettangolare, il quale necessiterebbe di spurghi settimanali a causa dell'elevato accumulo di materiale che avviene al suo interno, come è possibile osservare in Figura 4.5.



Figura 4.5 - Deoleatore dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Dalla sezione pretrattamenti il liquame, non essendo l'impianto dotato di una vasca di sedimentazione primaria, passa direttamente alla sezione dei trattamenti secondari (ossidazione biologica e sedimentazione

secondaria), costituita da due linee aventi caratteristiche molto simili, sia in termini di requisiti strutturali dei manufatti che in termini quantitativi di reflui trattati.

L'ossidazione biologica della sostanza organica carboniosa e la nitrificazione dell'azoto ammoniacale avvengono in una vasca rettangolare realizzata in cemento armato (Figura 4.6), avente capacità complessiva pari a circa 900 m^3 ; rispetto alla capacità complessiva della vasca a fanghi attivi, i reflui occupano un volume pari a circa 700 m^3 . La profondità della vasca è di 4.6 m di cui 3.6 m sono occupati dal liquame ed 1 m è il franco idraulico di sicurezza al di sopra del livello liquido. La lunghezza e la larghezza della vasca sono rispettivamente pari a 22 m e 8 m.

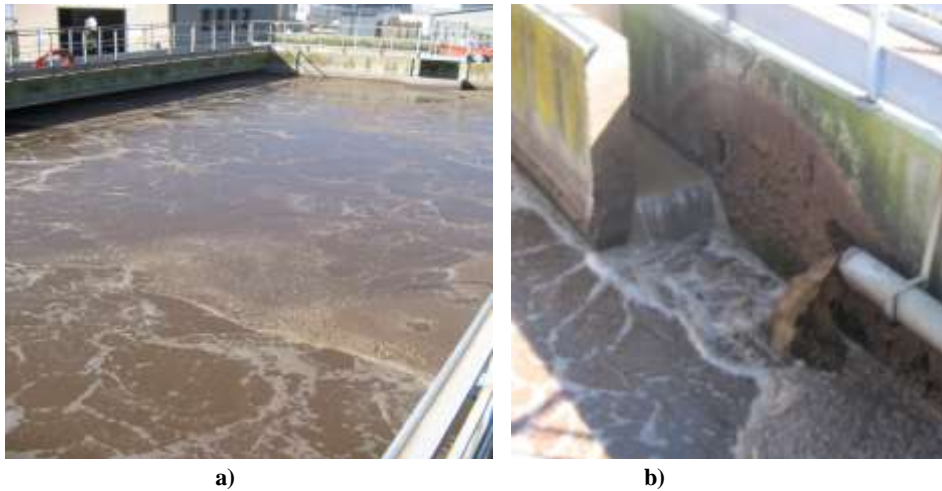


Figura 4.6 - a) Vasca a fanghi attivi; b) particolare della vasca a fanghi attivi: ingresso reflui e ricircolo

La portata in ingresso alla vasca a fanghi attivi è di circa $900 \text{ m}^3/\text{d}$, mentre la portata di ricircolo è pari a circa $1000 \text{ m}^3/\text{d}$; il tempo di residenza teorico dei reflui è di 8.11 h.

L'aerazione e la miscelazione sono garantite da un sistema di insufflazione di aria a mezzo di diffusori posti sul fondo della vasca.

Il sedimentatore secondario è a vasca circolare con diametro pari a 5.2 m ed altezza pari a circa 4 m. La vasca è dotata di un carroponete con raschiatore di fondo per la raccolta del fango e l'effluente chiarificato viene allontanato tramite stramazzi posti lungo il perimetro della vasca (Figura 4.7).



Figura 4.7 - Particolare del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

I fanghi di spurgo dal sedimentatore secondario vengono raccolti in un pozzetto a pianta rettangolare; da questo, circa l'80% viene rinviato in testa alla vasca a fanghi attivi (ricircolo), mentre il restante 20% viene inviato alla linea trattamento fanghi.

L'effluente trattato e chiarificato viene riunificato in un'unica linea, per essere scaricato o sottoposto a trattamento terziario. Questo trattamento prevede la disinfezione con Ipoclorito di Sodio in una vasca di contatto dedicata, mostrata in Figura 4.8.



Figura 4.8 - Vasca di disinfezione dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

La linea fanghi dell'impianto prevede un digestore aerobico, un ispessitore ed una filtropressa.

5. I MICROINQUINANTI ORGANICI EMERGENTI

5.1 – Introduzione

Il comportamento ed il destino dei microinquinanti organici emergenti nei convenzionali impianti di depurazione è un tema di grande attualità ed interesse a causa dell'effetto che queste sostanze possono esercitare sulla fauna acquatica se scaricate in un corpo idrico superficiale. Alcune sostanze, inoltre, tendono ad essere accumulate nei fanghi di depurazione in funzione della natura lipofila che le caratterizza; ne consegue che il successivo smaltimento o riutilizzo dei fanghi potrebbe rappresentare una ulteriore fonte indiretta di apporto per le acque superficiali.

Ad oggi non è noto il comportamento di tutte le sostanze che vengono classificate come microinquinanti organici emergenti all'interno di un impianto di trattamento delle acque reflue. Lo stato attuale delle conoscenze si basa su sperimentazioni a breve termine e non su un metodico monitoraggio sperimentale esteso nel tempo. Questo sia per i costi connessi alle analisi, sia per le incertezze delle procedure analitiche relative a composti presenti in traccia che per la complessità nell'eseguire i bilanci di massa.

Nel presente capitolo verrà esposto quanto presente in letteratura sul destino di alcuni microinquinanti organici emergenti (interferenti endocrini, sostanze d'abuso e loro metaboliti) negli impianti di trattamento delle acque reflue civili.

5.2 – I microinquinanti organici emergenti: gli interferenti endocrini e le sostanze ad uso terapeutico – d'abuso

La presenza di microinquinanti organici emergenti nei diversi comparti ambientali è da tempo al centro del dibattito scientifico internazionale. Il termine “microinquinanti” è comunemente utilizzato per descrivere composti organici ed inorganici presenti nelle acque in concentrazioni dell'ordine dei $\mu\text{g/l}$ o ng/l (Hollender *et al.*, 2008). In particolare, rientrano nella definizione di microinquinanti organici emergenti i farmaci umani e ad uso veterinario, le sostanze d'abuso, i prodotti industriali, per la cura della casa e per l'igiene personale, altri composti organici persistenti, gli ormoni steroidei, tiroidei, fitoestrogeni e altri distruttori endocrini (Morosini C., 2009). Alcuni di questi composti sono considerati interferenti endocrini, cioè sostanze che interferiscono con il normale funzionamento del sistema endocrino e quindi possono alterare la crescita, lo sviluppo, la riproduzione e il comportamento degli organismi (ermafroditismo nei pesci, anomalie riproduttive e femminilizzazione dei pesci) (USEPA, 1997; Mastroianni *et al.*, 2010).

Le sostanze di abuso e i loro metaboliti, invece, sono stati recentemente riconosciuti come microinquinanti organici emergenti (Richardson S. D., 2008). A causa della loro elevata quantità di produzione ed utilizzo, questi composti sono diventati pseudo-persistenti nell'ambiente (Postigo *et al.*, 2010). Secondo il World Drug Report 2008 dell'Ufficio delle Nazioni Unite sulle Droghe e il Crimine (UNODC World Drug Report, 2008) circa 208 milioni di persone all'anno usano droghe illecite nel mondo. In seguito al consumo, le sostanze d'abuso e i loro metaboliti sono continuamente rilasciati nell'ambiente idrico a causa della loro sola parziale eliminazione negli impianti di trattamento delle acque reflue. Questi composti, biologicamente attivi, concepiti per esercitare effetti specifici sull'uomo, possono potenzialmente avere effetti negativi anche sugli ecosistemi. Tuttavia, al momento non è nota la loro ecotossicità sulla fauna acquatica (Postigo *et al.*, 2010).

Le fonti di rilascio dei microinquinanti organici emergenti sono molteplici, sia antropogeniche che naturali, e non sempre individuabili. In generale, le fonti di inquinamento si dividono in due categorie principali: puntuali e non puntuali o diffuse. Gli impianti di trattamento delle acque reflue possono rappresentare una importante fonte di rilascio puntuale dei microinquinanti organici emergenti (Urase *et al.*, 2005; Auriol *et al.*, 2006; Ternes *et al.*, 2006; Gonzáles *et al.*, 2007; Hashimoto *et al.*, 2007; Huerta-Fontela *et al.*, 2008; Stasinakis *et al.*, 2008; Zuccato *et al.*, 2008; Combalbert *et al.*, 2010; Ifelebuegu *et al.*, 2010; Postigo *et al.*, 2010; Rosal *et al.*, 2010; Schaar *et al.*, 2010; Bertanza *et al.*, 2011; Dialynas *et al.*, 2011), in quanto non progettati con la finalità di rimuovere tali composti.

La rimozione dei microinquinanti organici emergenti dalla fase acquosa può essere ottenuta attraverso diversi meccanismi: degradazione biotica e abiotica (Khanal *et al.*, 2006; Ren *et al.*, 2007; Feng *et al.*, 2010; Dialynas *et al.*, 2011) adsorbimento sui solidi sospesi (Khanal *et al.*, 2006; Ren *et al.*, 2007; Feng *et al.*, 2010) e/o sulla biomassa (Dialynas *et al.*, 2011), volatilizzazione dalla fase liquida alla fase gassosa (Khanal *et al.*, 2006; Feng *et al.*, 2010; Dialynas *et al.*, 2011), ossidazione chimica (Bertanza *et al.*, 2011; Dialynas *et al.*, 2011). In particolare, in un processo a fanghi attivi la rimozione è attribuita alla degradazione da parte dei microrganismi e all'adsorbimento ai solidi sospesi. In realtà, è più probabile che bioadsorbimento e biodegradazione interagiscano nel bioreattore, nonostante al momento sia poco chiaro quale sia il meccanismo predominante (Feng *et al.*, 2007; Dialynas *et al.*, 2011). Inoltre, i meccanismi di rimozione non seguono una regola generale (Cirja *et al.*, 2008), in quanto il loro contributo relativo dipende:

1. dalle proprietà chimico-fisiche dei microinquinanti: costante di Henry (H) (Ren *et al.*, 2007), solubilità in acqua (γ_{sat}), coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua ($\log K_{\text{ow}}$) (Ren *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2008), coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua (K_{oc}) e coefficiente di ripartizione solido/liquido (K_d);
2. dall'origine e dalla composizione delle acque reflue;
3. dai parametri operativi dell'impianto di depurazione: tempo di residenza del fango (SRT) (Clara *et al.*, 2005; Hashimoto *et al.*, 2007; Ren *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2008), tempo di residenza dei reflui nella vasca biologica (HRT) (Clara *et al.*, 2005; Hashimoto *et al.*, 2007), caratteristiche della biomassa (Carballa *et al.*, 2004; Oppenheimer *et al.*, 2006; Yi *et al.*, 2007), pH (Feng *et al.*, 2010) e temperatura.

5.3 – Gli interferenti endocrini

Con il termine interferenti endocrini (IE) viene indicato un gruppo di sostanze chimiche, naturali e di sintesi che, nonostante le notevoli differenze a livello molecolare, interferiscono con il sistema endocrino (Papaleo *et al.*, 2004). Queste sostanze sono in grado di (Papaleo *et al.*, 2004):

1. riprodurre l'attività degli ormoni fisiologici dell'organismo, partecipando alle stesse reazioni chimiche e provocando gli stessi effetti;
2. bloccare, con azione competitiva, i recettori ormonali e di conseguenza bloccare l'attività degli ormoni naturali;
3. interferire con la sintesi, il trasporto, il metabolismo e l'escrezione degli ormoni, alterandone le concentrazioni fisiologiche e di conseguenza la funzione endocrina corrispondente.

Gli interferenti endocrini sono suddivisi in tre classi principali: estrogeni, fitoestrogeni e vari prodotti chimici industriali. Nell'ambito del presente lavoro sono stati presi in considerazione gli estrogeni naturali, Estrone (E1) e 17 β -Estradiolo (E2) e l'estrogeno sintetico 17 α -Ethinilestradiolo (EE2), mentre per la classe dei prodotti chimici industriali, il 4-Nonilfenolo (4-NP) e il Bisfenolo A (BPA).

Gli estrogeni possono essere classificati in due gruppi: estrogeni naturali e sintetici. Gli estrogeni naturali, come l'Estrone (E1), il 17 β -Estradiolo (E2) e l'Estriolo (E3), sono sostanze prodotte dal sistema endocrino di animali e di esseri umani, mentre gli estrogeni sintetici, come il 17 α -Ethinilestradiolo (EE2) e il Mestranolo, sono sintetizzati chimicamente e sono i principali componenti delle pillole contraccettive utilizzate per il controllo delle nascite e per la terapia ormonale (Auriol *et al.*, 2006).

Gli Alchilfenoli e Fenoli sostituiti, appartenenti alla classe dei prodotti chimici industriali, rappresentano una delle categorie più importanti di interferenti endocrini in considerazione della potenziale esposizione della popolazione, della dimostrata attività estrogenica (Ferrara *et al.*, 2001; Jin *et al.*, 2004), della diffusa applicazione e dell'ubiquità ambientale (Jin *et al.*, 2004). Gli Alchilfenoli (AP) sono composti fenolici che, essendo caratterizzati da buone proprietà antiossidanti, vengono impiegati nella produzione di plastiche trasparenti utilizzate nell'industria alimentare, al fine di ritardarne l'ingiallimento o l'opacamento (Ferrara *et al.*, 2001). Il Nonilfenolo (NP) è di gran lunga il composto commercialmente più importante tra gli Alchilfenoli; è utilizzato come intermedio nella produzione di resine fenoliche ed epossidiche, di stabilizzanti

plastici e del trionilfenilfosfito. Il Nonilfenolo è inoltre utilizzato nella produzione degli Alchilfenoli Polietossilati (APEO), in particolare Nonilfenoli Polietossilati (NPnEO).

Il Bisfenolo A (BPA), appartenente alla categoria dei Fenoli sostituiti, è un monomero prodotto in grandi quantità: più del 90% viene utilizzato nell'industria delle materie plastiche per la produzione di resine in policarbonato, resine epossidiche, resine insature in poliestere-stirene e ritardanti di fiamma (Fromme *et al.*, 2002). Le plastiche prodotte sono utilizzate per il confezionamento degli alimenti, come rivestimento interno per le lattine di metallo, per la realizzazione dei tappi di bottiglia e per la produzione delle tubature di approvvigionamento idrico (Furhacker *et al.*, 2000). Altri usi includono l'utilizzo come additivi per la realizzazione della carta termica, delle vernici in polvere, in odontoiatria e come antiossidanti in plastica (Fromme *et al.*, 2002; Birkett J.W., 2003).

5.3.1 – Fonti di rilascio

Le fonti di rilascio degli estrogeni possono essere suddivise in “primarie” e “secondarie”. Le fonti di rilascio “primarie” sono i mammiferi; in particolare gli organismi di sesso femminile espellono estrogeni in quantità maggiore rispetto a quelli di sesso maschile. Ciò può essere correlato ai normali cicli fisiologici. Le fonti di rilascio “secondarie”, invece, sono rappresentate dagli effluenti degli impianti di trattamento delle acque reflue e dagli scarichi diretti (o incontrollati) nei corpi idrici superficiali.

Le donne espellono da 10 a 100 $\mu\text{g}\cdot\text{ab}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ di estrogeni a seconda della fase del ciclo mestruale mentre le donne in stato di gravidanza ne possono eliminare fino a 30 $\text{mg}\cdot\text{ab}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ (Tyler *et al.*, 1998). In particolare, la quantità di Estrone (E1) escreta varia da 3 a 20 $\mu\text{g}\cdot\text{ab}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, con valore medio pari a 13,8 $\mu\text{g}\cdot\text{ab}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ (Johnson *et al.*, 2004) mentre il 17 β -Estradiolo viene espulso in quantità variabili tra 0,5 e 5 $\mu\text{g}\cdot\text{ab}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ (Ternes *et al.*, 1999), con valore medio pari a 3,3 $\mu\text{g}\cdot\text{ab}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ [38].

Gli estrogeni sintetici sono usati principalmente nella produzione di contraccettivi orali e nella terapia ormonale sostitutiva. Le concentrazioni tipiche di 17 α -Ethinilestradiolo (EE2) nelle pillole anticoncezionali variano da 20 a 50 μg , con valore medio pari a 35 μg . La quantità media escreta attraverso le urine è pari a 0,89 $\mu\text{g}\cdot\text{ab}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ (Johnson *et al.*, 2004).

La maggior parte degli estrogeni (90-95%) viene escreta attraverso le urine in forma coniugata biologicamente inattiva (principalmente come glucuronidi e solfati), mentre la restante parte viene espulsa attraverso le feci (5-10%). Negli effluenti degli impianti di depurazione, invece, gli estrogeni sono presenti in forma libera: questo implica che la de-coniugazione si verifica prima o durante il trattamento delle acque reflue (Sumpter J. P., 1998).

Le principali fonti di rilascio del NP nell'ambiente sono rappresentate da:

1. emissione diretta in aria durante la produzione di AP;
2. emissione indiretta in aria dovuta a scissione degli Alchilfenoli Etossilati (APEO);
3. cessione nell'ambiente acquatico durante la produzione industriale di AP e di APEO, poi degradati ad AP;
4. rilascio con gli effluenti degli impianti di depurazione;
5. lisciviazione dal suolo, precedentemente fertilizzato con fanghi di depurazione e pesticidi contenenti NP, verso corpi idrici superficiali e sotterranei.

Il rilascio di BPA nell'ambiente può verificarsi sia durante i processi di lavorazione sia dalla lisciviazione dal prodotto finale. La concentrazione media di BPA nel percolato di discarica (269 $\mu\text{g}/\text{l}$) rappresenta una fonte significativa di BPA presente nell'ambiente. Tuttavia, la principale fonte di rilascio di BPA è rappresentata dalle attività industriali (Furhacker *et al.*, 2000).

5.3.2 – Proprietà chimico-fisiche

Le proprietà chimico-fisiche di un interferente endocrino ne determinano il comportamento ed il destino in un impianto di trattamento delle acque reflue.

La maggior parte degli interferenti endocrini tende a distribuirsi tra la fase liquida e la fase solida (adsorbimento ai solidi o al biota), in funzione principalmente della solubilità (γ_{sat}) e del coefficiente di

ripartizione solido-liquido (K_d). Al fine di promuovere l'adsorbimento ai solidi o al biota è preferibile avere una bassa solubilità in acqua, un elevato coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (K_{ow}) o un elevato coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua (K_{oc}) (Tabella 5.1).

Gli estrogeni, come tutti gli steroidi, sono caratterizzati da un anello idrocarburico appartenente al composto precursore, il colesterolo. Gli estrogeni naturali e sintetici (Figura 5.1) hanno una struttura molecolare simile e sono caratterizzati dalla presenza di un anello aromatico in posizione A, due anelli esagonali in posizione B e C e un anello pentagonale in posizione D (Limpiyakorn *et al.*, 2011). La differenziazione tra i vari estrogeni è dovuta ai gruppi funzionali presenti nelle posizioni C3, C16 e C17:

1. l'Estrone (E1) ha un gruppo ossidrilico (OH) e un gruppo carbossilico (C=O) nelle posizioni C3 e C17;
2. il 17 β -Estradiolo (E2) ha un gruppo ossidrilico (OH) sia in posizione C3 che in posizione C17 (Limpiyakorn *et al.*, 2011). Se il gruppo ossidrilico (OH) dell'Estradiolo, in posizione C17, è posizionato verso il basso si ha la configurazione α , mentre se è posizionato verso l'alto si ha la configurazione β (Hanselman *et al.*, 2003);
3. il 17 α -Etinilestradiolo (EE2) ha una struttura simile ad E2 ad eccezione del triplo legame in posizione C17.

Le principali formule di struttura degli estrogeni coniugati sono simili a quelle in forma libera, ad eccezione dei gruppi funzionali in posizione C3 e C17 che possono essere un glucuronide e/o un gruppo solfato (Limpiyakorn *et al.*, 2011).

Tabella 5.1 – Range di valori dei parametri che determinano alcune proprietà chimico-fisiche degli interferenti endocrini (Birkett J. W., 2003)

Proprietà	Potenziale	Basso	Moderato	Alto
Solubilità in acqua (γ_{sat})	Dissoluzione (mg/l)	<1	–	1000
Costante di Henry (H)	Evaporazione (atm·m ³ ·mol ⁻¹)	>10 ⁻²	10 ⁻² – 10 ⁻⁷	<10 ⁻⁷
Coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua (K_{oc})	Adsorbimento e assorbimento (log K_{oc})	<3	–	>3
Coefficiente di ripartizione n-ottanolo acqua (K_{ow})	Bioconcentrazione (log K_{ow})	<2,5	2,5 – 4,0	>4,0

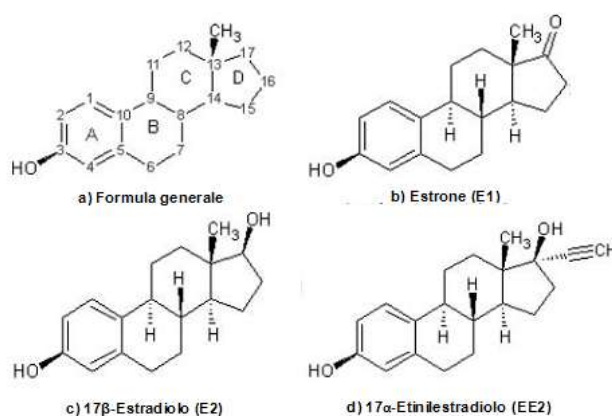


Figura 5.1 – Formula di struttura degli estrogeni naturali e sintetici (modificato da Lympiyakorn *et al.*, 2011)

Gli estrogeni hanno una solubilità in acqua compresa tra un minimo di 3,6 mg/l per E2 e un massimo di 30 mg/l per E1 (Tabella 5.2). Secondo quanto riportato in Tabella 5.1, gli estrogeni presentano dunque una

solubilità che varia nel campo tra moderato e alto. I valori della costante di Henry degli estrogeni, compresi tra 10^{-10} e 10^{-12} $\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, denotano una elevata tendenza all'evaporazione, mentre il valore del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua ($\log K_{ow}$) compreso tra 3,13 e 4,01, indica che gli estrogeni hanno la tendenza ad essere accumulati nei grassi.

Le informazioni sulle proprietà chimico-fisiche degli estrogeni coniugati sono limitate. Tuttavia, Hanselman *et al.* (Hanselman *et al.*, 2003) riportano che gli estrogeni coniugati possono essere più solubili in acqua rispetto agli estrogeni in forma libera a causa della polarità dei gruppi funzionali dell'acido glucuronico e dei solfati.

Gli Alchilfenoli sono composti da un gruppo alchile, che può variare in dimensioni e posizione, legato ad un anello fenolico. In Figura 5.2 sono riportate alcune formule di struttura di Alchilfenoli (AP), Alchilfenoli Polietossilati (APEO) e Alchilfenoli Polietossilati Carbossilati (APEC).

Tabella 5.2 – Proprietà chimico-fisiche degli estrogeni (modificato da Limpiyakorn *et al.*, 2011)

Estrogeno	Formola	P.M. [UMA]	γ_{sat}	H [$\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]	Log K_{ow}
E1	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$	270,4	30	$3,8\cdot 10^{-10}$	3,13
E2	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	272,4	3,6	$3,64\cdot 10^{-11}$	4,01
EE2	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$	296,4	11,3	$7,94\cdot 10^{-12}$	3,67

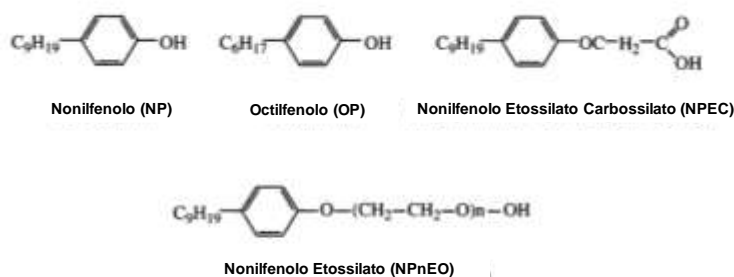


Figura 5.2 – Formula di struttura di alcuni AP, APEO e APEC (Birkett J. W., 2003)

In Tabella 5.3 si riportano i valori della solubilità in acqua, della costante di Henry, del coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua (K_{oc}), del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (K_{ow}) e del coefficiente di ripartizione solido/liquido (K_d) relativi al 4-NP.

Tabella 5.3 – Proprietà chimico-fisiche del 4-Nonilfenolo

Formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$
P.M. [UMA]	220,35
γ_{sat} [mg/l]	5,43 (EURAR, 2002) 6 a 20°C (EURAR, 2002) 6,35 (De Voogt <i>et al.</i> , 2003)
H [$\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]	$1,08\cdot 10^{-4}$ (EURAR, 2002)
$\log K_{oc}$	4,78 (De Voogt <i>et al.</i> , 2003)
$\log K_{ow}$	4,48 (EURAR, 2002) 5,76 (EURAR, 2002)
$\log K_d$	4,02 (Ahel <i>et al.</i> , 1994)

Dal confronto con quanto riportato in Tabella 5.1, si può affermare che il 4-NP è poco solubile in acqua, è moderatamente volatile, ha una buona attitudine all'adsorbimento sia ai solidi sospesi che al fango e tende ad accumularsi nei grassi.

La struttura chimica dei Difenilalcani idrossilati (Bisfenoli) è composta da due anelli fenolici uniti da un atomo di carbonio che funge da ponte. I Bisfenoli con i gruppi OH in posizione para, tra i quali il Bisfenolo A (Figura 5.3), sono predisposti a formare un legame idrogeno con il sito accettore del recettore di estrogeno.

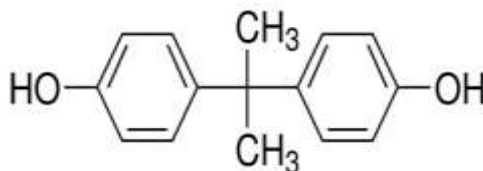


Figura 5.3 – Formula di struttura del Bisfenolo A

Dai valori dei parametri in Tabella 5.4 si può notare che il BPA ha una buona solubilità in acqua, è altamente volatile, ha una elevata tendenza all'adsorbimento e una moderata tendenza all'accumulo nei grassi.

Tabella 5.4 – Proprietà chimico-fisiche del Bisfenolo A

Formula	C ₁₅ H ₂₆ O ₂
P.M. [UMA]	228,30
γ_{sat} [mg/l]	300 a T _{amb} (EURAR, 2003) 120 a 25°C (EURAR, 2003)
H [atm·m ³ ·mol ⁻¹]	3,94·10 ⁻¹¹ (EURAR, 2003)
log K _{oc}	4,80 (IRIS, 2012)
log K _{ow}	3,32 (EURAR, 2003) 3,40 (EURAR, 2003)
log K _d	0,3 – 0,44 (Chen <i>et al.</i> , 2008)

5.4 – Le sostanze ad uso terapeutico – d'abuso

Il termine “droga illecita”, sebbene molto utilizzato, non è accurato, in quanto la maggior parte delle droghe, conosciute come d'abuso, possono avere anche un impiego a fini terapeutici. Una varietà di termini vengono usati liberamente, spesso in modo intercambiabile, per definire le droghe illecite. I termini principali comprendono “street drugs”, droghe di sintesi, “club drugs”, sostanze d'abuso, droghe, droghe prodotte clandestinamente, droghe leggere e pesanti (Daughton C. G., 2011).

L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha definito droga una “qualsiasi sostanza che, introdotta in un organismo vivente, può modificarne le capacità percettive, emotive, cognitive o motorie”, mentre ha definito il termine abuso come “uso non terapeutico della sostanza. Autosomministrazione di una sostanza secondo modalità che si discostano dalle norme mediche e sociali condivise” (WHO, 1993).

Ai fini del presente lavoro la definizione utilizzata come riferimento è quella data dall'Ufficio delle Nazioni Unite sulle Droghe e il Crimine (UNODC), che si concentra non sull'identità chimica della sostanza, ma piuttosto sul ciclo di vita. L'UNODC non fa alcuna distinzione tra l'identità chimica delle droghe lecite e illecite ma considera solo il modo in cui vengono utilizzate (UNODC, 2009). In questo senso, il termine “illecito” si riferisce al modo in cui sono state fabbricate, formulate, distribuite, acquisite e consumate e dal fatto che sono state utilizzate per scopi non farmaceutici.

Le droghe d'abuso sono classificate in vari modi, a seconda della loro origine e dell'effetto biologico. Possono essere prodotte naturalmente, semi-sinteticamente (manipolazioni chimiche di sostanze estratte da materiali naturali), o sinteticamente (sintetizzate in laboratorio).

Le categorie principali sono gli oppiacei, altri depressori del sistema nervoso centrale (sedativo-ipnotici), stimolanti del sistema nervoso centrale, allucinogeni e cannabinoidi.

Le sostanze illecite possono essere suddivise in quattro famiglie principali come riportato in Tabella 5 (Morosini C., 2009).

Tabella 5.5 – Principale suddivisione delle sostanze d'abuso (Morosini C., 2009)

Gruppo	Composto
Cocaina	Cocaina e Benzoilecgonina
Farmaci oppiacei	Eroina, Morfina, Codeina, Metadone
Stimolanti tipo Amfetamine	Amfetamina, Metamfetamina, Ecstasy (MDMA)
Derivati della Cannabis	Tetraidrocannabinolo (THC), THC-COOH

L'Ufficio delle Nazioni Unite sulle Droghe e il Crimine (UNODC, 2010) ha stimato che tra i 155 e i 250 milioni di persone, pari al 3,5% - 5,7% della popolazione di età compresa tra i 15 e i 64 anni, hanno fatto uso di sostanze illecite almeno una volta nella vita. È stato stimato che il più elevato numero di consumatori di sostanze d'abuso fa uso di cannabis (129-190 milioni di persone); la seconda tipologia di droga maggiormente utilizzata è rappresentata dagli stimolanti del tipo amfetamine, seguiti da oppiacei e cocaina.

La Cocaina è uno stimolante che agisce a livello del Sistema Nervoso Centrale (SNC). È una sostanza organica naturale di origine vegetale appartenente alla famiglia degli alcaloidi. Viene estratta dalle foglie di coca, una pianta appartenente alla famiglia delle *Erythoxylum* coca, originaria delle regioni tropicali centro e nord occidentali dell'America del Sud. A pH>4, la Cocaina è rapidamente idrolizzata a Benzoilecgonina, che si forma per idrolisi di un gruppo metilestere; questa modifica comporta la perdita dell'attività farmacologica della Cocaina.

L'Amfetamina è uno psicostimolante appartenente alla famiglia delle *Phenethylamine*. È una sostanza di origine sintetica che appartiene al gruppo delle ammine simpatico-mimetiche ad azione stimolante sul SNC; agisce sulla regolazione del sonno, dell'umore e dell'appetito.

La Metamfetamina è uno stimolante del SNC, simile nella struttura all'Amfetamina di cui è l'N-metil omologo. Sostanza illecita di origine sintetica, la Metamfetamina è preparata per idrogenazione catalitica di efedrina o pseudo efedrina, successivamente convertito in cloridrato.

La Cannabis o canapa è una pianta erbacea appartenente alla famiglia delle Cannabinacee. I preparati psico-attivi, cioè in grado di interferire con le funzioni neuro-psichiche, contengono Δ^9 -tetraidrocannabinolo (THC), uno dei maggiori principi attivi della cannabis. Il consumo di cannabinoidi provoca un'alterazione delle funzioni percettive e psicomotorie associate a tachicardia, aumento dell'appetito, riso spontaneo, rossore agli occhi; tali effetti, influenzati dalle condizioni psicologiche di base del consumatore e dalle dosi assunte, possono sfociare in gravi disturbi della sfera comportamentale che comprendono depressione, depersonalizzazione e sintomi schizofrenici.

5.4.1 – Fonti di rilascio

I metaboliti di sostanze ad uso terapeutico – d'abuso pervengono all'ambiente acquatico attraverso l'urina e, in parte, le feci che rappresentano il percorso preferenziale di smaltimento dei metaboliti di sostanze ad uso terapeutico – d'abuso nei sistemi di collettamento (Morosini C., 2009).

I prodotti di escrezione rilevanti sono, nel caso della Cocaina, degli Oppiacei e della Cannabis, i loro principali metaboliti urinari, mentre, nel caso degli stimolanti tipo Amfetamine, sono costituiti dai composti d'origine (Morosini C., 2009).

Non è possibile quantificare il rilascio di queste sostanze nelle acque reflue, in quanto le variabili in gioco sono molteplici, tra cui: sesso del consumatore, età del consumatore, metabolismo del consumatore, tipologia di consumatore (occasionale o abituale), dose assunta giornalmente, quantità di sostanza espulsa in funzione della quantità assunta.

La maggior parte degli studi sulle sostanze d'abuso presenti in letteratura sono fondati sull'"epidemiologia delle acque reflue" ("*sewage epidemiology*"). Questo approccio si basa sullo studio dei flussi di massa dei prodotti di degradazione urinaria delle droghe per valutare i dati epidemiologici, ovvero

l'incidenza del consumo di sostanze stupefacenti nella popolazione. Anche se il metodo potrebbe essere in grado di produrre dati obiettivi sul consumo di droga in tempo reale, dal punto di vista epidemiologico ci sono diverse fonti d'incertezza che possono compromettere la precisione dei calcoli delle quantità consumate nelle sub-popolazioni che fanno uso di sostanze stupefacenti. Tale metodo per la stima dei consumi di droghe d'abuso si compone delle seguenti fasi (Zuccato *et al.*, 2005):

1. raccolta di campioni medi compositi (24 h) di acque reflue;
2. analisi dei “residui” target delle sostanze illecite e misura delle concentrazioni;
3. calcolo dei quantitativi giornalieri dei “residui” target: moltiplicando le concentrazioni per la portata dell'impianto si ottengono i quantitativi giornalieri di “residui” target (g_{residuo}/d);
4. stima dei quantitativi di sostanze illecite consumate: i quantitativi dei residui sono trasformati in quantitativi di sostanze utilizzate, moltiplicando la percentuale di escrezione per il rapporto di massa tra le molecole;
5. stima del numero di dosi consumate: i quantitativi di sostanze illecite sono divisi per una “dose” media.

5.4.2 – Proprietà chimico-fisiche

La Cocaina (Figura 5.4a) è un estere della ecgonina ed è caratterizzata da una parte idrofila sita sull'atomo di azoto (N) in posizione 8 (azoto amminico terziario con caratteristiche basiche) ed una parte idrofoba localizzata sull'anello aromatico periferico. L'anello aromatico è legato con un legame estereo al resto della molecola, all'anello piperidinico nella conformazione più stabile “a sedia”.

Una volta che la cocaina è stata assunta e assorbita dall'organismo, le esterasi operano una prima idrolisi del gruppo metilico con produzione di Benzoilecgonina (principale metabolita) e metanolo.

La Benzoilecgonina (Figura 5.4b) si forma per sostituzione del gruppo estereo $-OCH_3$ della cocaina con il gruppo $-OH$.

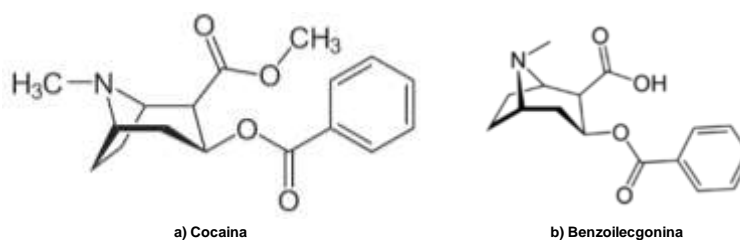


Figura 5.4 – Formule di struttura: a) Cocaina; b) Benzoilecgonina

Le proprietà chimico-fisiche dei metaboliti di sostanze ad uso farmaceutico d'abuso determinano il comportamento ed il destino di ciascuna sostanza in un impianto di trattamento delle acque reflue.

A causa della mancanza di valori determinati sperimentalmente, la solubilità, la costante di Henry, il coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua e il coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua sono stati stimati utilizzando la più recente versione del software EPI Suite (Estimation Programs Interface Suite, - USEPA, 2011). Questo strumento offre una serie di programmi per stimare le proprietà chimico-fisiche e tossicologiche delle sostanze organiche a partire dalla struttura molecolare.

Nel presente studio sono stati utilizzati rispettivamente i seguenti programmi WATERNT™, HENRYWIN™, KOCWIN™ e KOWWIN™ per la stima della solubilità, della costante di Henry, del coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua e del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua.

In Tabella 5.6 si riportano i valori stimati delle proprietà chimico-fisiche della Cocaina; dal confronto con i valori riportati in Tabella 5.1, emerge che la Cocaina è molto solubile in acqua, ha una elevata tendenza alla volatilizzazione e una bassa attitudine all'adsorbimento alla biomassa e alla bioconcentrazione nei fanghi.

Tabella 5.6 – Proprietà chimico-fisiche della Cocaina

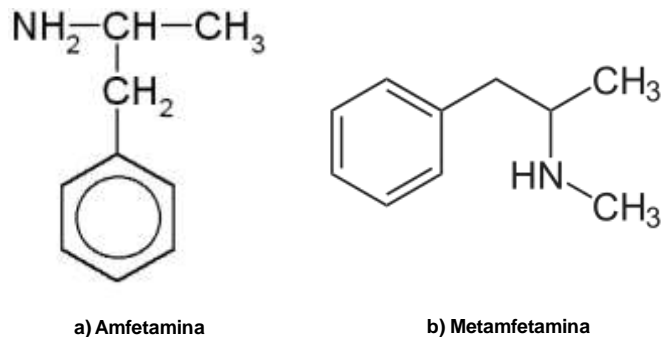
Formula	$C_{17}H_{21}NO_4$
P.M. [UMA]	330,36
γ_{sat} [mg/l]	1298 a 25°C (USEPA, 2011)
H [atm·m ³ ·mol ⁻¹]	$3,28 \cdot 10^{-11}$ (USEPA, 2011)
log K _{oc}	2,90 (USEPA, 2011)
log K _{ow}	2,30 (USEPA, 2011)

La Benzoilecgonina (Tabella 5.7), principale metabolita della Cocaina, presenta le stesse caratteristiche chimico-fisiche della sostanza madre, a meno del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua. La benzoilecgonina ha, quindi, un minore potenziale di bioconcentrazione rispetto alla cocaina.

Tabella 5.7 – Proprietà chimico-fisiche della Benzoilecgonina

Formula	$C_{16}H_{19}NO_4$
P.M. [UMA]	289,33
γ_{sat} [mg/l]	1065 a 25°C (USEPA, 2011)
H [atm·m ³ ·mol ⁻¹]	$1,03 \cdot 10^{-13}$ (USEPA, 2011)
log K _{oc}	2,30 (USEPA, 2011)
log K _{ow}	-1,32 (USEPA, 2011)

L'Amfetamina (Figura 5.5a) è una molecola semplice formata essenzialmente da un anello aromatico collegato ad una catena amminica corta che può essere più o meno diversificata. L'anello è un derivato semplice del benzene, al quale è legata una catena corta di tre atomi di carbonio con un azoto sul carbonio centrale. Per trasformarla in Metamfetamina (Figura 5.5b) basta aggiungere un altro atomo di carbonio a quello di azoto.

**Figura 5.5 – Formule di struttura: a) Amfetamina; b) Metamfetamina**

L'Amfetamina (Tabella 5.8) e la Metamfetamina (Tabella 5.9) sono caratterizzate da una elevata solubilità in acqua, da una moderata tendenza alla volatilizzazione e da un basso potenziale di adsorbimento.

Tabella 5.8 – Proprietà chimico-fisiche dell'Amfetamina

Formula	$C_9H_{13}N$
P.M. [UMA]	135,206
γ_{sat} [mg/l]	20800 a 25°C (USEPA, 2011)
H [atm·m ³ ·mol ⁻¹]	$1,08 \cdot 10^{-6}$ (USEPA, 2011)
log K _{oc}	2,88 (USEPA, 2011)
log K _{ow}	1,76 (USEPA, 2011)

L'unica differenza tra le due sostanze è il valore del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua, che conferisce all'Amfetamina un basso potenziale di bioconcentrazione mentre alla Metamfetamina un potenziale di bioconcentrazione moderato.

Tabella 5.9 – Proprietà chimico-fisiche della Metamfetamina

Formula	C ₁₀ H ₁₅ N
P.M. [UMA]	149,223
γ_{sat} [mg/l]	13290 a 25°C (USEPA, 2011)
H [atm·m ³ ·mol ⁻¹]	2,37·10 ⁻⁶ (USEPA, 2011)
log K _{oc}	2,88 (USEPA, 2011)
log K _{ow}	2,95 (USEPA, 2011)

L'11-nor-carbossi- Δ^9 -tetraidrocannabinolo (THC-COOH) è il principale metabolita della Cannabis (Figura 5.6).

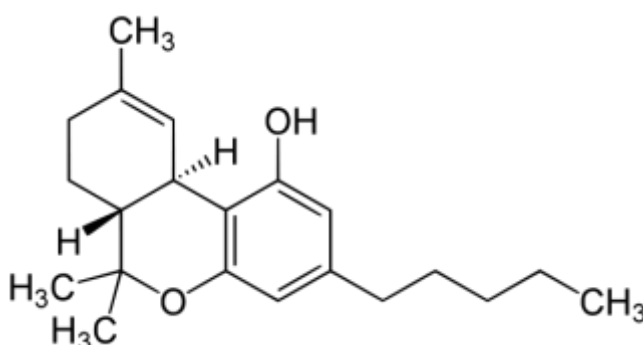


Figura 5.6 – Formula di struttura del THC-COOH

I cannabinoidi sono per la maggior parte dei dibenzopirani, la cui biosintesi implica reazioni di addizioni tra fenoli e terpeni (da qui la denominazione di terpefenoli). La numerazione degli atomi di carbonio degli anelli di una stessa sostanza è duplice: se si considera la struttura dibenzopiranic può essere definito come D9-THC oppure se si considera come terpene D1-THC.

In Tabella 5.10 si riportano i valori dei parametri chimico-fisici relativi al THC-COOH. Dal confronto tra i valori riportati in Tabella 5.1 ed i valori stimati del THC-COOH, si può affermare che quest'ultimo è poco solubile in acqua, è moderatamente volatile, ha un'alta attitudine sia all'adsorbimento che alla bioconcentrazione.

Tabella 5.10 – Proprietà chimico-fisiche del THC-COOH

Formula	C ₂₁ H ₂₈ O ₄
P.M. [UMA]	344,445
γ_{sat} [mg/l]	0,04284 a 25°C (USEPA, 2011)
H [atm·m ³ ·mol ⁻¹]	2,44·10 ⁻⁷ (USEPA, 2011)
log K _{oc}	5,51 (USEPA, 2011)
log K _{ow}	7,60 (USEPA, 2011)

5.5 – Meccanismi di rimozione dei microinquinanti organici emergenti nella vasca a fanghi attivi

I microinquinanti organici emergenti possono essere rimossi attraverso un'ampia gamma di processi (Rogers H. R., 1996), come mostrato in Figura 5.7.

I processi che prendono parte alla rimozione dei microinquinanti organici emergenti dalle acque reflue possono essere così sintetizzati:

1. adsorbimento (ai solidi sospesi, agli oli e ai grassi, alla biomassa);
2. degradazione biologica;
3. effetto combinato di adsorbimento e degradazione;
4. volatilizzazione.

Il meccanismo di rimozione per adsorbimento ai fiocchi di fango si verifica grazie ad interazioni di natura elettrostatica che si instaurano tra i composti dotati di carica positiva e la superficie delle particelle di fango caratterizzate da carica negativa (Suarez *et al.*, 2010). La rimozione per adsorbimento alle particelle di fango è proporzionale ai valori della costante K_d . Tuttavia anche le condizioni operative dell'impianto influenzano l'efficienza di rimozione. Qualora i contaminanti fossero adsorbiti al fango attivo, il successivo riutilizzo potrebbe essere compromesso poiché rappresenterebbe una potenziale fonte di contaminazione per il suolo, le acque superficiali e sotterranee (Auriol *et al.*, 2006).

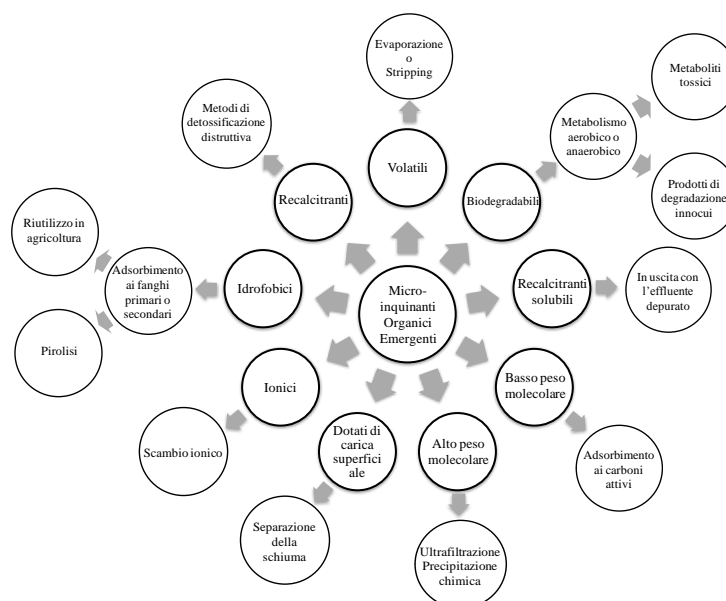


Figura 5.7 – Processi per la rimozione dei microinquinanti organici emergenti

La rimozione dei microinquinanti organici emergenti attraverso la degradazione biologica dipende dalla biodegradabilità dei contaminanti che, in funzione del valore che assume la costante di velocità di reazione K_{biol} , possono essere classificati in (Ternes *et al.*, 2006; Suarez *et al.*, 2010):

1. altamente biodegradabili, se $K_{biol} > 10 \text{ l/g}_{ss} \cdot \text{d}$;
2. moderatamente biodegradabili, se $0,1 < K_{biol} < 10 \text{ l/g}_{ss} \cdot \text{d}$;
3. scarsamente biodegradabili se $K_{biol} < 0,1 \text{ l/g}_{ss} \cdot \text{d}$.

L'efficienza di biodegradazione aumenta contestualmente all'età del fango (Ternes *et al.*, 2006) ed all'HRT (Auriol *et al.*, 2006) e può avvenire in condizioni aerobiche, anossiche ed anaerobiche a seconda delle proprietà del composto in esame (Ternes *et al.*, 2006; Suarez *et al.*, 2010). Le condizioni operative (età del fango, tempo di ritenzione) di molti impianti di depurazione, però, non sono tali da consentire la rimozione dei microinquinanti organici e pertanto risulta necessario prevedere l'adeguamento dell'impianto stesso oppure l'aggiunta di trattamenti terziari al fine di evitarne il rilascio nell'ambiente. Occorre anche tenere presente che la trasformazione biologica dei contaminanti può determinare la formazione di metaboliti che, in alcuni casi, possono risultare maggiormente tossici e/o nocivi rispetto alla sostanza madre.

Nel processo combinato di adsorbimento e biodegradazione il microinquinante viene adsorbito sul fiocco di fango e, una volta all'interno, viene degradato dalla biomassa. Il prevalere dell'uno o dell'altro processo è funzione del tempo di residenza idraulico, del tempo di residenza del fango, della biodegradabilità dei composti, della tipologia di microrganismi presenti, della quantità di ossigeno disciolto, della temperatura e del pH.

La determinazione della quantità di microinquinanti organici emergenti che viene adsorbita o degradata è di fondamentale importanza, soprattutto nell'ottica del riutilizzo dei fanghi. Infatti, in funzione sia delle caratteristiche dell'impianto che delle caratteristiche specifiche dei composti, quali lipofilità, idrofobicità, coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua ($\log K_{ow}$), coefficiente di ripartizione solido/liquido ($\log K_d$), alcune sostanze tenderanno più di altre ad accumularsi nei fanghi; conseguentemente si può registrare una rimozione (a volte anche significativa) dalle acque reflue, ma non una mineralizzazione dei contaminanti che, invece, vengono semplicemente trasferiti da una matrice liquida (acque reflue) ad una matrice solida (fango).

La conoscenza dei parametri che regolano il processo di rimozione e delle condizioni che determinano la degradazione delle sostanze, potrebbero permettere di ottimizzare il processo, in modo anche da favorire il riutilizzo dei fanghi senza pericolo di compromettere la qualità dell'ambiente.

La volatilizzazione garantisce un grado di abbattimento dei microinquinanti organici emergenti minore rispetto agli altri tre processi. Le perdite per volatilizzazione di specifici composti organici durante il trattamento delle acque reflue possono essere stimate utilizzando le seguenti categorie, definite empiricamente sulla base della costante di Henry (H) e del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (K_{ow}) (Rogers H. R., 1996):

1. alto potenziale di volatilizzazione: $H > 10^{-4}$ e $H/K_{ow} > 10^{-9}$;
2. basso potenziale di volatilizzazione: $H < 10^{-4}$ e $H/K_{ow} < 10^{-9}$.

5.5.1 – Interferenti Endocrini

5.5.1.1 – Adsorbimento

L'adsorbimento è un processo chimico-fisico di attrazione molecolare che si verifica all'interfaccia tra una fase solida (adsorbente) e una fase liquida o gassosa (adsorbato). In un sistema trifasico solvente-soluto-solido, il processo di adsorbimento può avvenire o a causa della bassa affinità tra soluto e solvente (basso valore della solubilità in acqua) oppure a causa dell'alta affinità tra soluto e solido (alto valore del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua nel caso dei fanghi). Se una sostanza presenta caratteristiche di affinità con il solvente, in una soluzione acquosa si parla di idrofilia, con conseguente minore adsorbimento sull'interfaccia solida. Per contro, si verifica un adsorbimento significativo per sostanze idrofobiche.

Per determinare l'adsorbimento degli estrogeni ai fanghi attivi vengono realizzate prove batch utilizzando fanghi attivi e fanghi inattivi, al fine di distinguere l'adsorbimento "puro" dal bioadsorbimento, inteso come primo step per la degradazione biologica delle sostanze e al fine di determinare il tempo di contatto necessario a stabilire l'equilibrio tra la concentrazione in fase liquida e la quantità adsorbita ai fiocchi di fango. L'inattivazione del fango può avvenire attraverso l'uso di sostanze chimiche, ad esempio Solfato di Mercurio (Hg_2SO_4) (Clara *et al.*, 2004), Azoturo di Sodio (NaN_3) (Taewoo *et al.*, 2007) oppure attraverso la sterilizzazione in autoclave (Andersen *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2008; Stasinakis *et al.*, 2010).

Il processo di adsorbimento viene generalmente modellizzato attraverso l'isoterma di Freundlich (Clara *et al.*, 2004; Ternes *et al.*, 2004; Andersen *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2008), determinandone i parametri caratteristici. Il coefficiente utilizzato per quantificare l'adsorbimento di una sostanza è il coefficiente di ripartizione solido/liquido K_d (l/kgSST), definito come il rapporto tra le concentrazioni all'equilibrio sul mezzo adsorbente e nella fase acquosa in un sistema a due fasi.

$$K_d = \frac{C_s^{ads}(eq)}{C_{aq}^{ads}(eq)} \cdot 1000$$

Equazione 5.1

dove:

$C_s^{ads}(eq)$ = quantità di sostanza adsorbita al fango all'equilibrio (mg/gSST);

$C_{aq}^{ads}(eq)$ = quantità di sostanza in fase liquida all'equilibrio (mg/l).

Altri parametri caratteristici usati per descrivere il processo di adsorbimento di una sostanza sono K_{om} e K_{oc} . K_{om} (l/kgSSV) correla il valore del K_d con la sostanza organica presente nel mezzo adsorbente (Equazione 2), mentre K_{oc} (l/kgOC) tiene conto della quantità di carbonio organico (f_{oc}) contenuto nel mezzo adsorbente.

$$K_{om} = K_d \cdot \frac{SST}{SSV} \quad \text{Equazione 5.2}$$

dove:

SST = concentrazione di solidi sospesi totali (g/l);

SSV = concentrazione di solidi sospesi volatili (g/l).

$$K_{oc} = K_d \cdot \frac{100}{\%OC} \quad \text{Equazione 5.3}$$

dove:

%OC = percentuale di carbonio organico nel fango (g/g).

I coefficienti descritti sono particolarmente adatti per descrivere l'adsorbimento di sostanze chimiche non ioniche (Schwarzenbach *et al.*, 1993) ed essendo normalizzati rispetto alla sostanza organica o al contenuto di carbonio organico consentono di confrontare i risultati ottenuti utilizzando diverse tipologie di fanghi (Clara *et al.*, 2004).

In Tabella 5.11 sono riportati i valori del coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua ($\log K_{oc}$) e del coefficiente di ripartizione solido/liquido ($\log K_d$) per gli estrogeni.

Tabella 5.11 – Coefficienti per valutare il potenziale adsorbimento degli estrogeni

Coefficienti	E1	E2	EE2	Bibliografia
$\log K_{oc}$	-	2,31	2,69	Clara <i>et al.</i> , 2004
	3,16	3,24	3,32	Andersen <i>et al.</i> , 2005
	-	-	2,93	Ternes <i>et al.</i> , 2004
$\log K_d$	-	2,64 - 2,97	2,71 - 3,00	Clara <i>et al.</i> , 2004
	2,60	2,68	2,77	Andersen <i>et al.</i> , 2005
	-	-	2,50	Ternes <i>et al.</i> , 2004

Sebbene diversi studi partano da assunti differenti, i valori calcolati dei due coefficienti sono molto simili tra loro. Tuttavia, le considerazioni conclusive degli autori sono difformi. Clara *et al.* (2004) affermano che sia per E2 che per EE2 è stato osservato un elevato potenziale di adsorbimento ai fiocchi di fango: i coefficienti calcolati rientrano nel range 2–4, a testimonianza che l'adsorbimento ai fanghi è il principale meccanismo di rimozione. Andersen *et al.* (2005), per contro, hanno affermato che la quantità rimossa con i fanghi di supero è minore del 2% rispetto alla quantità totale di estrogeni in ingresso all'impianto di trattamento delle acque reflue; di conseguenza, la rimozione con i fanghi di supero risulta non significativa se comparata alla rimozione per degradazione.

Inoltre i pochi dati presenti in letteratura circa il raggiungimento dell'equilibrio sono discordanti tra loro: Andersen *et al.* (2005), studiando l'adsorbimento di E1, E2 ed EE2, hanno evidenziato che è stato raggiunto l'equilibrio tra la fase solida e la fase liquida dopo un tempo di contatto di solo 0,5 h. Clara *et al.* (2004),

hanno invece stabilito un tempo di contatto necessario a raggiungere l'equilibrio di circa 24 h per E2, e di circa 8-10 h per EE2.

Per quanto riguarda il 4-NP e il BPA, in Tabella 5.12 sono mostrati i valori dei coefficienti di ripartizione carbonio organico/acqua ($\log K_{oc}$) e del coefficiente di ripartizione solido/liquido ($\log K_d$).

Tabella 5.12 – Coefficienti per valutare il potenziale adsorbimento degli alchilfenoli e fenoli sostituiti

Coefficienti	4-NP	BPA	Bibliografia
$\log K_{oc}$	-	2,17	Clara <i>et al.</i> , 2004
	3,80	-	Hung <i>et al.</i> , 2004
$\log K_d$	-	3,83	Zhao <i>et al.</i> , 2008
	-	$\log K_d = -0,3403 \log C_{aq} + 2,4110$	Clara <i>et al.</i> , 2004
	3,76	-	Hung <i>et al.</i> , 2004
	-	2,52	Zhao <i>et al.</i> , 2008
	3,77	2,95	Ternes <i>et al.</i> , 2004

I dati presenti in letteratura sul comportamento di queste sostanze all'interno degli impianti di depurazione sono ancora molto limitate e in alcuni casi discordanti tra loro. Hung *et al.* (2004) e Stasinakis *et al.* (2010), hanno calcolato lo stesso valore del coefficiente di ripartizione solido/liquido del 4-NP (Tabella 5.12). In particolare, sebbene il valore del coefficiente sia lo stesso, il tempo di contatto per raggiungere l'equilibrio tra la fase liquida e la fase solida è differente: Hung *et al.* (2004), hanno stabilito un tempo di contatto pari a 24 h mentre Stasinakis *et al.* (2010) pari a 4 h. I dati ottenuti da entrambi gli studi sono stati modellizzati tramite isoterma di Freundlich, a dimostrazione che non si verifica un adsorbimento monostato bensì un adsorbimento eterogeneo, proporzionale alla eterogeneità della superficie dei fiocchi di fango (Hung *et al.*, 2004). Inoltre, in funzione del coefficiente di ripartizione solido/liquido, Hung *et al.* (2004) e Stasinakis *et al.* (2010) affermano che il 4-NP ha un'elevata tendenza all'adsorbimento ai fiocchi di fango, e di conseguenza tende ad essere rilasciato nell'ambiente attraverso i fanghi di supero.

I valori del coefficiente di ripartizione solido/liquido del BPA (Tabella 5.12) sono pressoché simili nel caso degli studi di Zhao *et al.* (2008) e di Stasinakis *et al.* (2010), mentre Clara *et al.* (2004) hanno osservato che l'adsorbimento del BPA è funzione della concentrazione iniziale in fase liquida; in particolare l'adsorbimento diminuisce all'aumentare della concentrazione in fase liquida.

Zhao *et al.* (2008), invece, hanno stimato che l'adsorbimento del BPA è funzione della concentrazione dei Solidi Sospesi Totali: maggiore è la concentrazione di SST, maggiore è il numero di siti attivi disponibili per l'adsorbimento. In particolare, sebbene l'adsorbimento specifico di BPA per grammo di SST diminuisca, aumenta la rimozione complessiva della sostanza.

Clara *et al.* (2004), in funzione del coefficiente di ripartizione solido/liquido affermano che il principale processo di rimozione del BPA è l'adsorbimento. Per contro Stasinakis *et al.* (2010) hanno concluso che l'affinità tra BPA ed i fiocchi di fango è minore rispetto a quella del 4-NP.

5.5.1.2 – Degradazione biologica

Il metabolismo batterico è un insieme di reazioni biochimiche operate dai batteri sia per ottenere energia (catabolismo) sia per produrre nuova biomassa batterica (anabolismo) a partire da substrati solubili.

La sequenza dei fenomeni che portano alla rimozione dei microinquinanti organici per mezzo dei fanghi attivi prevede:

1. bioadsorbimento e bioflocculazione dei microinquinanti per contatto del fango attivo con il substrato;
2. demolizione catalitica extracellulare attraverso la quale sostanze polimeriche e molecole di grandi dimensioni vengono spezzate in molecole più piccole tali da poter essere bioadsorbite e metabolizzate all'interno delle cellule batteriche;
3. ossidazione aerobica del materiale organico e sintesi di nuove cellule batteriche.

La rimozione delle sostanze organiche presenti in fase acquosa durante il processo a fanghi attivi può essere descritta da una cinetica del primo ordine¹.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \text{Equazione 5.4}$$

dove:

C = concentrazione della sostanza target in fase acquosa ($\mu\text{g/l}$);

k = costante cinetica del primo ordine (1/h);

t = tempo di reazione (h).

L'Equazione 5.4 ha validità se il processo di adsorbimento non viene preso in considerazione per la rimozione dei microinquinanti organici emergenti dalle acque reflue. Se il processo di adsorbimento prende parte alla rimozione e non viene considerato solo lo step preliminare alla degradazione biologica, l'Equazione 5.4 perde di significatività; in tal caso il processo può essere descritto tramite l'Equazione 5.5.

$$\ln\left(\frac{C_0 - C_d}{C_0}\right) = -kt \quad \text{Equazione 5.5}$$

dove:

C_0 = concentrazione iniziale della sostanza target in fase acquosa ($\mu\text{g/l}$);

C_d = concentrazione di sostanza target degradata dai fanghi attivi ($\mu\text{g/l}$);

k = costante cinetica del primo ordine (1/h);

t = tempo di reazione (h).

La concentrazione della sostanza target degradata in un processo a fanghi attivi può essere calcolata tramite l'Equazione 5.6 (Zhao *et al.*, 2008).

$$C_d = C_0 - C_e - q \frac{X}{1000} \quad \text{Equazione 5.6}$$

dove:

C_d = concentrazione della sostanza target degradata dai fanghi attivi ($\mu\text{g/l}$);

C_0 = concentrazione iniziale della sostanza target in fase acquosa ($\mu\text{g/l}$);

C_e = concentrazione residua della sostanza target in fase liquida ($\mu\text{g/l}$);

q = quantità della sostanza target adsorbita ai fiocchi di fango ($\mu\text{g/kg}$);

X = concentrazione di Solidi Sospesi Totali nel sistema (g/l).

Sia per gli estrogeni che per gli alchilfenoli e fenoli sostituiti si assume che la rimozione per degradazione biologica segua una cinetica dello pseudo-primo ordine. Shi *et al.* (2004) hanno determinato, per E1, E2 ed EE2, le costanti cinetiche dello pseudo-primo ordine pari rispettivamente a $0,056 \text{ h}^{-1}$, $1,3 \text{ h}^{-1}$ e $0,035 \text{ h}^{-1}$. Tra i tre estrogeni, E2 è risultato l'estrogeno più facilmente degradabile. Per contro, Hashimoto *et al.* (2009), hanno evidenziato che E1 ed E2 non seguono una cinetica dello pseudo-primo ordine: gli estrogeni vengono rimossi immediatamente dalla fase liquida per adsorbimento ai fiocchi di fango e la degradazione degli estrogeni residua in fase liquida procede gradualmente con la degradazione degli estrogeni precedentemente adsorbiti.

¹ Diversi autori hanno riportato che la rimozione di estrogeni in fase acquosa può essere descritta da una cinetica dello pseudo-primo ordine (Layton *et al.*, 2000; Shi *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2005). È definita cinetica dello pseudo-primo ordine, la cinetica in cui la rimozione degli interferenti endocrini non ha mostrato continuamente caratteristiche di linearità rispetto al tempo.

La cinetica di degradazione del BPA (Zhao *et al.*, 2008) non può essere studiata in maniera indipendente dal processo di adsorbimento; infatti Zhao *et al.* (2008) hanno verificato, attraverso una serie di prove batch, che circa il 30% della quantità totale di BPA messa a contatto con i fanghi attivi viene rapidamente adsorbita (15 minuti) ai fiocchi di fango. Successivamente, sia la concentrazione in fase liquida che la concentrazione di BPA adsorbita ai fanghi decresce nel tempo, imputando la diminuzione alla degradazione del BPA da parte dei fanghi attivi, così come supposto da Hashimoto *et al.* (2009) per gli estrogeni E1 ed E2. I dati ottenuti dalle prove batch sono stati modellizzati attraverso la cinetica dello pseudo-primo ordine, con valore della costante cinetica pari a $0,804 \text{ h}^{-1}$.

5.5.1.3 – Effetto combinato: adsorbimento e degradazione biologica

I due meccanismi principali per la rimozione degli interferenti endocrini nei sistemi di trattamento secondario sono l'adsorbimento e la biodegradazione. Khanal *et al.* (2006) hanno proposto un modello che prevede che la rimozione degli estrogeni dalle acque reflue avvenga in due fasi: le sostanze vengono dapprima adsorbite ai fiocchi di fango e successivamente degradate dai microrganismi presenti all'interno dei fiocchi di fango; utilizzando un modello di trasferimento a due stadi, è stata proposta un'equazione per valutare la concentrazione di estrogeni nell'effluente dal sistema di trattamento biologico secondario (Equazione 5.7). La concentrazione effluente è data da:

$$C_2 = \frac{K_S(1 + k_d \cdot SRT)}{SRT \cdot \lambda(\mu_{\max} - k_d) - 1} \quad \text{Equazione 5.7}$$

dove:

C_2 = concentrazione di estrogeni nell'effluente secondario (ng/l);

K_S = costante di semi-saturazione (mg/l);

μ_{\max} = tasso di crescita specifico massimo (1/d);

k_d = coefficiente di decadimento della biomassa (1/d);

λ = Coefficiente di co-metabolismo degli estrogeni (ng/mgBOD);

SRT = tempo di residenza del fango.

L'equazione, tuttavia, non è stata verificata tramite studi in scala di laboratorio o su impianti a scala reale.

Joss *et al.* (2004), hanno proposto un modello concettuale per la rimozione degli estrogeni nei sistemi a fanghi attivi, includendo sia il processo di adsorbimento che quello di biodegradazione (Figura 5.8).

Un modello dinamico per la cinetica di adsorbimento è stato proposto attraverso l'Equazione 5.8:

$$r = -k_{\text{sor}} \cdot (SS \cdot C_{w,\text{bulk}} - \frac{C_{s,\text{reactor}}}{K_d}) \quad \text{Equazione 5.8}$$

dove:

k_{sor} = costante di velocità di adsorbimento dello pseudo-primo ordine (l/g•d);

SS = concentrazione del fango (g/l);

$C_{w,\text{bulk}}$ = concentrazione di estrogeni in fase liquida (g/l);

$C_{s,\text{reactor}}$ = quantità di estrogeni adsorbiti per volume di reattore (g/l);

K_d = coefficiente di ripartizione solido/liquido (l/g).

L'equazione 5.9 è stata proposta per modellizzare il processo di biodegradazione:

$$r = -k_{\text{bio}} \cdot SS \cdot C_{w,\text{bulk}} \quad \text{Equazione 5.9}$$

dove:

k_{bio} = costante di velocità di biodegradazione dello pseudo-primo ordine (1/g-d);

SS = concentrazione del fango (g/l);

$C_{\text{w,bulk}}$ = concentrazione di estrogeni in fase liquida (g/l).

Le equazioni cinetiche applicate utilizzando i parametri cinetici ottenuti a partire da esperimenti in scala di laboratorio hanno fornito valori delle concentrazioni di estrogeni significativamente minori rispetto a quelli misurati in impianti in scala reale.

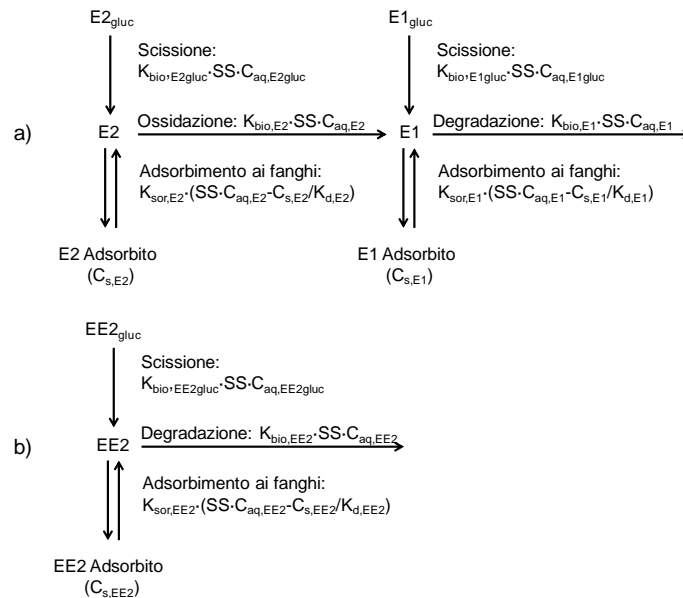


Figura 5.8 – Modelli per la rimozione di E2, E2 (a) ed EE2 (b) nei sistemi a fanghi attivi (Joss *et al.*, 2004 modificato da Limpiyakorn *et al.*, 2011)

5.5.1.4 – Parametri che influenzano la rimozione nella vasca a fanghi attivi

I parametri che influenzano la rimozione degli interferenti endocrini negli impianti di trattamento delle acque reflue sono: il tempo di residenza idraulica (HRT), il tempo di residenza del fango (SRT), la temperatura e il pH.

1. Tempo di residenza idraulica (HRT) e tempo di residenza del fango (SRT)

Il tempo di residenza idraulica (HRT) e il tempo di residenza del fango (SRT) sono parametri fondamentali per il dimensionamento e la gestione dei sistemi di trattamento secondari biologici. Tali parametri influenzano i tipi di microrganismi presenti nel sistema e la degradazione degli interferenti endocrini (Limpiyakorn *et al.*, 2011), anche se non è stata trovata una relazione statistica (Clara *et al.*, 2005; Johnson *et al.*, 2005; Hashimoto *et al.*, 2007).

Nonostante il tempo di residenza idraulico influisca sulla rimozione degli interferenti endocrini, e in particolare sulla rimozione degli estrogeni (per HRT compresi tra le 10 e le 14 ore sono state riscontrate efficienze di rimozione per E1, E2, EE2 e 4-NP maggiori rispetto ad HRT di 2-3 ore (Kirk *et al.*, 2002; Cargouët *et al.*, 2004; Clara *et al.*, 2005), tuttavia il tempo di residenza del fango sembra incidere maggiormente sia nella rimozione degli estrogeni che nella riduzione del potenziale estrogenico, in quanto può favorire la crescita di microrganismi in grado di degradare gli estrogeni (Hashimoto *et al.*, 2007).

Un aumento di SRT può intensificare la capacità biodegradativa e/o di adsorbimento del fango attivo: infatti, un maggiore SRT può portare da un lato allo sviluppo di una popolazione microbica più specializzata e, dall'altro, può influenzare e modificare la natura fisica dei fiocchi di fango, nonché la loro capacità di agire da mezzi adsorbenti (Holbrook *et al.*, 2002; Clara *et al.*, 2004; Hung *et al.*, 2004; Limpiyakorn *et al.*, 2011). Le proprietà idrofobiche o idrofile dei fiocchi e gli aggregati batterici

dipendono in gran parte dalla composizione del fango, che a sua volta dipende dalla popolazione microbica e dall'indice di crescita.

Diversi studi hanno evidenziato come aumentando l'SRT in un range tra i 10 ed i 13 giorni, si riescono ad ottenere concentrazioni di E1, E2 ed EE2 al di sotto del limite di rilevanza strumentale (Sumpter J. P., 2008; Khanal *et al.*, 2002; Clara *et al.*, 2004; Clara *et al.*, 2005).

Una correlazione tra il tempo di residenza del fango e la rimozione degli estrogeni implicherebbe che il meccanismo principale di rimozione degli estrogeni nei sistemi di trattamento biologici sia dovuto alla biodegradazione piuttosto che all'adsorbimento.

Stasinakis *et al.* (2010) hanno valutato l'effetto dell'SRT sull'adsorbimento e la biodegradazione del 4-n-NP e del BPA. Quest'ultimo non è influenzato dall'SRT mentre per SRT pari a 20 giorni sono state calcolate più elevate costanti di adsorbimento per il 4-n-NP.

2. Temperatura

Nonostante non sia stata ricavata una correlazione statistica, anche la temperatura e di conseguenza l'alternarsi delle stagioni, possono influenzare la rimozione degli interferenti endocrini. In generale una riduzione della temperatura porta ad una riduzione dell'efficienza di depurazione poiché decresce la velocità metabolica dei microrganismi. Nakada *et al.* (2006) hanno riscontrato efficienze di rimozione più elevate per E1 a temperatura dei reflui pari a 27°C, dovute ad una crescita più rapida dei microrganismi in grado di ossidare E1. La degradazione di E2, per contro, non risente delle variazioni di temperatura.

La temperatura può influire anche sul processo di adsorbimento degli estrogeni ai fanghi attivi. Ren *et al.* (2007) hanno determinato che l'adsorbimento di E1, E2 ed EE2 a temperature dei reflui pari a 4°C è stato maggiore rispetto alle prove condotte a 20°C; inoltre, l'adsorbimento di E1, caratterizzato da un minore coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua, è stato sempre maggiore rispetto all'adsorbimento di E2 ed EE2. Questo ha portato gli autori a concludere che l'adsorbimento degli interferenti endocrini nei sistemi a fanghi attivi non dipende dalla lipofilità delle sostanze.

3. pH

Studi dell'influenza del pH sul processo di adsorbimento hanno evidenziato che a pH compreso tra 2 e 6 la quantità di EE2 adsorbita all'equilibrio è pressoché costante, mentre a pH>6 diminuisce sia la quantità di EE2 adsorbita che, di conseguenza, il log K_d (Feng *et al.*, 2010).

Clara *et al.* (2004) hanno investigato la variazione del pH nel range 3-12 sul processo di adsorbimento del BPA. Il massimo adsorbimento del BPA si è ottenuto a pH=7. Inoltre, a pH>10 è stato rilevato il rilascio di circa il 30-50% del BPA precedentemente adsorbito. A pH=12, invece, circa l'80% del BPA adsorbito è stato rilasciato dai fanghi in fase liquida.

5.5.2 – Sostanze ad uso terapeutico – d'abuso e loro metaboliti

La letteratura non riporta studi relativi all'adsorbimento, alla degradazione o all'effetto combinato dei due processi per la rimozione di queste sostanze negli impianti di depurazione delle acque reflue. Non sono presenti studi circa il destino o i processi che intervergono nella rimozione di questi contaminanti dalle acque reflue.

La maggior parte degli studi è incentrata sulla "sewage epidemiology" e sulle efficienze di rimozione globali degli impianti di trattamento delle acque reflue. In merito a quest'ultimo aspetto, molti studi sono incentrati sulla determinazione delle sostanze d'abuso e dei loro metaboliti in ingresso e in uscita dagli impianti.

Le efficienze di rimozione riportate in studi effettuati da diversi autori sono superiori all'80% per Cocaina e Benzoilecgonina, comprese tra il 50 ed il 99% per l'Amfetamina e nel range 25-99% per la Metamfetamina (Hashimoto *et al.*, 2004; Huerta-Fontela *et al.*, 2008; Zuccato *et al.*, 2008; Kasprzyk-Hordem *et al.*, 2009).

Efficienze di rimozione difforni sono ascrivibili alle differenti condizioni operative, quali la temperatura ambiente e dei reflui, la composizione delle acque reflue e le diverse caratteristiche dei microrganismi presenti nelle vasche a fanghi attivi.

Le efficienze di rimozione del THC-COOH riportate in letteratura sono pari a circa il 40%, tranne che in corrispondenza di alcuni campionamenti in cui la concentrazione in uscita è maggiore della concentrazione in ingresso (efficienze di rimozione “negative”); questo è dovuto alla degradazione e deconiugazione di altri metaboliti della Cannabis meno stabili rispetto al THC-COOH (Boleda *et al.*, 2007; Zuccato *et al.*, 2008).

È importante evidenziare che elevati valori di rimozione delle sostanze d’abuso non sono indice della completa rimozione di tali composti, in quanto la quota parte non rimossa potrebbe essere presente nei fanghi di supero (Boleda *et al.*, 2007).

6. ATTIVITÀ SPERIMENTALE

6.1 – Obiettivi

Oggetto della presente attività sperimentale è lo studio del destino e del comportamento di alcuni microinquinanti organici emergenti nelle acque reflue, con particolare riferimento alle due famiglie di composti considerate di maggiore e più recente interesse: gli Interferenti Endocrini (IE) e le sostanze ad uso terapeutico – d'abuso. Nel corso della sperimentazione sono stati monitorati, in considerazione della loro sempre più frequente presenza nelle acque reflue urbane:

- ✓ interferenti endocrini:
 - 4-Nonilfenolo (4-NP) e Bisfenolo A (BPA) per la classe degli Alchilfenoli e Fenoli sostituiti;
 - Estrone (E1), 17 β -Estradiolo (E2) e 17 α -Etinilstradiolo (EE2) per la classe degli Ormoni steroidei (naturali e sintetici);
- ✓ sostanze ad uso terapeutico - d'abuso:
 - Benzoilecgonina (BEG) per la classe della cocaina e dei suoi metaboliti;
 - Amfetamina (AM) e Metamfetamina (MET) per la classe degli stimolanti tipo amfetamine;
 - 11-nor-9carboxy- Δ^9 -THC (THC-COOH) per la classe dei derivati della cannabis.

In particolare l'attività sperimentale ha avuto l'obiettivo di individuare la presenza dei microinquinanti suddetti nelle acque reflue civili e le potenzialità di rimozione in un impianto di depurazione, nonché di individuare i processi di rimozione attraverso:

- ✓ una sperimentazione in scala reale, finalizzata alla verifica della presenza dei microinquinanti organici emergenti nelle acque reflue collettate da una rete fognaria afferente ad un impianto di depurazione convenzionale di piccola capacità e, di conseguenza, nei reflui ad esso recapitati. Inoltre, è stato valutato il destino di questi composti nelle diverse sezioni dell'impianto, nonché le efficienze di rimozioni conseguibili;
- ✓ una sperimentazione in scala di laboratorio con l'obiettivo di individuare quali processi contribuiscono alla rimozione dei composti analizzati dalle acque reflue in una vasca a fanghi attivi simulata in reattori batch. In particolare sono stati studiati processi di rimozione di tipo chimico-fisico (adsorbimento ai fiocchi di fango), di tipo biologico (biodegradazione) e una loro combinazione (bioadsorbimento).

6.2 – Procedura analitica per la determinazione degli interferenti endocrini

Per l'estrazione degli analiti dalla fase liquida è stato applicato il metodo di Liu *et al.* (2004).

Per lo svolgimento delle prove sperimentali e per l'estrazione e determinazione degli analiti sono stati impiegati standard analitici (Estrone, 17 β -Estradiolo, 17 α -Etinilstradiolo, 4-Nonilfenolo, Bisfenolo A), reagenti derivatizzanti (BSTFA (1% TMCS) e piridina) e standard interni (Bisfenolo A-d16, Estradiolo-d3), tutti acquistati presso Sigma Aldrich.

I campioni da sottoporre a lettura ottenuti durante le fasi della sperimentazione (sia a scala reale che a scala di laboratorio) sono stati filtrati utilizzando filtri in fibra di vetro MNGF-3 da 1,2 μ m (Macherey-Nagel) per separare i solidi dalla fase liquida. Al filtrato è stato aggiunto Azoruro di sodio in quantità tale da ottenere un pH pari ad 8, al fine di impedire cambiamenti nella composizione dei campioni dovuti all'instaurarsi di fenomeni degradativi. I campioni liquidi sono stati sottoposti ad estrazione in fase solida utilizzando cartucce del tipo SupelTM Select HLB SPE (200 mg, 6 ml) e a successiva eluizione. L'eluato raccolto è stato fatto evaporare fino ad un volume finale di 1 ml utilizzando un flusso di azoto. A questo sono stati aggiunti, come standard interni, 50 ng di Bisfenolo A-d16 e 50 ng di Estradiolo-d3; la miscela è fatta evaporare fino a secchezza del campione utilizzando un flusso di azoto. I residui secchi sono stati derivatizzati aggiungendo 50 μ l di piridina e 50 μ l di BSTFA (1% TMCS); il processo di derivatizzazione è stato portato a termine inserendo le vials all'interno di un bagno termostatico a 65 \pm 5°C per 30 minuti. Le soluzioni così

derivatizzate sono state portate a temperatura ambiente e analizzate utilizzando un gas-cromatografo a spettrometria di massa del tipo HP 5973 della Agilent Technologies. I dati sono stati acquisiti in full scan mode (da 50 a 500 m/Z) per le analisi quantitative e in Selected Ion Monitoring (SIM) mode per le analisi qualitative.

6.3 – Procedura analitica per la determinazione delle sostanze ad uso terapeutico - d'abuso

Per l'estrazione degli analiti dalla fase liquida è stato applicato il metodo di Castiglioni *et al.* (2006) modificato secondo quanto riportato da Saito *et al.* (2007). Per lo svolgimento delle prove sperimentali e per l'estrazione e determinazione degli analiti sono stati impiegati standard analitici (Benzoilecgonina, Amfetamina, Metamfetamina, 11nor-9carboxy- Δ^9 -THC), reagenti derivatizzanti (MSTFA) e standard interni (Benzoilecgonina-d3, Amfetamina-d6, Metamfetamina-d9, 11nor-9carboxy- Δ^9 -THC-d3), tutti acquistati presso Chemical Research 2000.

I campioni sono stati filtrati utilizzando filtri in fibra di vetro MNGF-3 da 1,2 μm (Macherey-Nagel) per separare i solidi dalla fase liquida. Al filtrato è stato aggiunto Azoruro di sodio in quantità tale da ottenere un pH pari ad 8, al fine di impedire cambiamenti nella composizione dei campioni dovuti all'instaurarsi di fenomeni degradativi. Ai campioni sono stati aggiunti, come standard interni, 100 ng di Benzoilecgonina-d3, 100 ng di Amfetamina-d6, 100 ng di Metamfetamina-d9 e 100 ng di 11nor-9carboxy- Δ^9 -THC-d3. I campioni liquidi sono stati sottoposti ad estrazione in fase solida utilizzando cartucce del tipo SupelTM Select HLB SPE (200 mg, 6 ml) e a successiva eluizione. L'eluato raccolto è stato fatto evaporare fino a secchezza utilizzando un flusso di azoto. I residui secchi sono stati solubilizzati aggiungendo 100 μl di acetato di etile e 100 μl di MSTFA; il processo di derivatizzazione viene portato a termine inserendo le vials all'interno di un bagno termostatico a $65 \pm 5^\circ\text{C}$ per 60 minuti. Le soluzioni così derivatizzate sono state portate a temperatura ambiente e analizzate utilizzando un gas-cromatografo a spettrometria di massa del tipo HP 5973 della Agilent Technologies. I dati sono stati acquisiti in full scan mode (da 40 a 500 m/Z) per le analisi quantitative e in Selected Ion Monitoring (SIM) mode per le analisi qualitative.

6.4 – Sperimentazione in scala reale

6.4.1 – Metodologia

L'attività sperimentale finalizzata all'individuazione dei microinquinanti organici emergenti in rete fognaria e nell'impianto di depurazione oggetto dello studio è stata articolata nelle seguenti fasi:

- FASE I – INDIVIDUAZIONE DELL'IMPIANTO DI DEPURAZIONE E DEI SOTTOBACINI. L'impianto di depurazione oggetto dello studio è un impianto di piccola capacità a servizio di acque reflue civili (cfr. Capitolo 4, § 4.5). Per l'individuazione dei sottobacini ci si è avvalsi delle informazioni cartografiche inerenti la rete fognaria esistente e funzionante; in particolare è stata studiata l'estensione della rete fognaria afferente all'impianto, nonché la direzione di scolo delle condotte che danno origine a differenti carichi inquinanti. Si è proceduto dunque con una modellizzazione dei sottobacini attraverso l'elaborazione di tavole e mappe;
- FASE II – INDAGINI PRELIMINARI. Lo studio preliminare dei sottobacini recapitanti all'impianto di depurazione individuato è di fondamentale importanza per capire il contesto urbano in cui l'impianto è inserito. In particolare i parametri di interesse sono: dimensioni, popolazione servita, tipo di fognatura (mista o separata), attività non residenziali operanti nel territorio (numero, tipo e ubicazione della loro sede operativa), precipitazioni che insistono sul sottobacino, uso del suolo, orografia, caratteristiche del suolo, tempi di corrivazione, caratteristiche delle tubazioni. Tali indagini preliminari sono state completate da studi relativi all'impianto di depurazione a servizio dei sottobacini, al fine di ottenere le seguenti informazioni: carico in ingresso e portata nell'arco della giornata e dell'anno, schema di trattamento dei reflui;

- FASE III - ANALISI TERRITORIALE IN RELAZIONE ALLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE PRESENTI. L'analisi territoriale ha avuto lo scopo di individuare le attività commerciali, produttive e agricole/zootecniche presenti all'interno del bacino; in senso più generale l'analisi territoriale vuole essere un valido strumento di analisi per la zona in oggetto in modo tale da riuscire ad individuare le attività che possono potenzialmente generare un refluo contenente un carico inquinante diversificato da quello tipico di un refluo civile. In particolare, dopo aver effettuato le analisi sui campioni di acque reflue campionate in rete fognaria, lo scopo è stato quello di correlare la presenza nelle acque reflue di un determinato tipo di contaminante con le attività commerciali e produttive presenti nel bacino. Inoltre, assegnato un peso a ciascuna attività commerciale e produttiva presente nel bacino, in funzione della quantità annuale di acque di scarico prodotte e della qualità delle stesse, è stata effettuata una valutazione del carico inquinante prodotto da ciascuna attività;
- FASE IV – INDIVIDUAZIONE DEI NODI SIGNIFICATIVI. In seguito all'analisi territoriale, sono stati individuati i punti di campionamento; i punti sono stati scelti in modo che fossero il più possibile rappresentativi del sottobacino individuato. Prima di procedere con il campionamento, sono stati effettuati diversi sopralluoghi al fine di verificare se i punti di campionamento individuati possedessero le caratteristiche idonee per l'installazione di un autocampionatore e di un misuratore di portata;
- FASE V – INDAGINI QUALI-QUANTITATIVE RELATIVE AL TEMPO ASCIUTTO. Sono stati individuati, in funzione della configurazione della rete fognaria e della localizzazione delle attività non residenziali, punti significativi in cui prelevare campioni di acque reflue. La frequenza di campionamento è stata definita in relazione alle risultanze dell'indagine preliminare e in funzione delle caratteristiche specifiche del bacino;
- FASE VI – INDAGINI QUALI-QUANTITATIVE RELATIVE AL TEMPO DI PIOGGIA. Durante il tempo di pioggia sono stati effettuati campionamenti in punti significativi della rete fognaria, coincidenti con quelli individuati per la caratterizzazione in tempo asciutto, al fine di verificare come la qualità delle acque di rifiuto è influenzata dai fattori portata e diluizione. Durante il tempo di pioggia, oltre alla caratterizzazione dei reflui in ingresso e in uscita dagli impianti, sono state caratterizzate le acque sfiorate dallo scolmatore perché eccedenti la portata di refluo trattabile nell'impianto stesso.
- FASE VII – VALUTAZIONI SULLA VARIABILITÀ DEI REFLUI. La qualità dei reflui collettati in fognatura varia in funzione sia della piovosità del periodo considerato, sia della tipologia di zona (a vocazione turistica, residenziale, commerciale) che della mutabilità della popolazione fluttuante. Lo scopo quindi è stato quello di effettuare un confronto tra i risultati ottenuti in tempo asciutto con quelli ottenuti in tempo di pioggia e stabilire quali sono i parametri che maggiormente influenzano questa variabilità.
- FASE VIII – VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI SUGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE. Sono state verificate le efficienze di rimozione sia dei contaminanti convenzionali che dei contaminanti specifici in funzione dei limiti allo scarico imposti dal Decreto Legislativo 152/2006. In particolare per i contaminanti specifici sono state valutate le migliori condizioni operative per ottenere le maggiori rese di abbattimento. Per quanto attiene agli impatti che la fluttuazione quantitativa e qualitativa può avere sull'impianto di depurazione relativamente ai microinquinanti organici e inorganici è stato studiato il loro destino all'interno dell'impianto di depurazione (fenomeni di trasformazione, accumulo, biodegradazione), il loro impatto sulle prestazioni delle singole unità di trattamento e sulle prestazioni globali dell'impianto, nonché il loro impatto sulla qualità dei fanghi che attualmente dovrebbero essere destinati al riutilizzo in campo agricolo.

6.4.2 – Rete fognaria

6.2.2.1 – Campionamento in rete fognaria

I punti di prelievo in rete fognaria (Figura 6.1) sono stati individuati in seguito all'analisi territoriale in modo che fossero il più possibile rappresentativi dei sottobacini individuati al fine non solo di caratterizzare

le acque reflue, ma anche di correlarne le caratteristiche qualitative con le attività produttive e commerciali presenti.

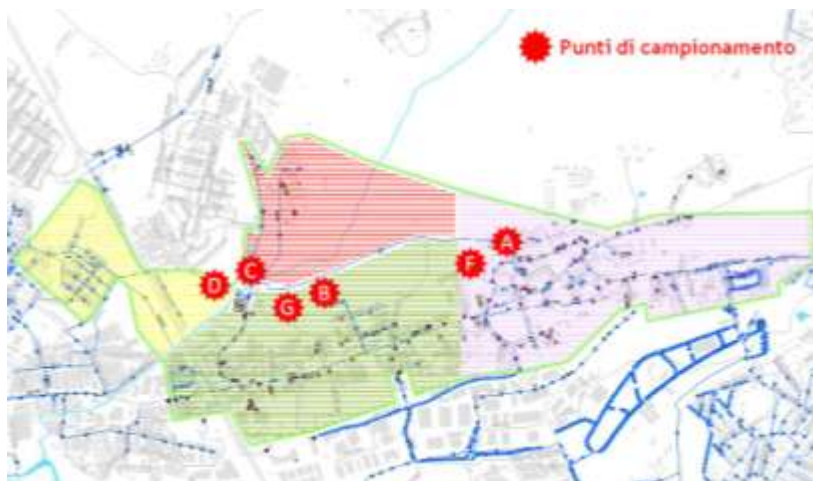


Figura 6.1 – Punti di campionamento in rete fognaria

In ciascun sottobacino, è stato effettuato un campionamento puntuale delle acque reflue; non è stato possibile studiare l'andamento giornaliero dei parametri caratteristici delle acque reflue per la particolare configurazione in essere della rete fognaria. Questa, infatti, è costituita da condotte flangiate in corrispondenza dei chiusini, che non hanno permesso l'installazione degli autocampionatori.

Durante la campagna di campionamento, inoltre, sono state individuate due condotte secondarie non presenti nella planimetria della rete fognaria utilizzata per definire il bacino: una nel sottobacino A ed una nel sottobacino B. In ognuna di queste condotte è stato prelevato un campione di acque reflue, denominate rispettivamente F e G.

6.4.3 – Impianto di trattamento delle acque reflue

Presso l'impianto di depurazione oggetto dello studio sono stati eseguiti tre campionamenti:

- ✓ ingresso/uscita dall'impianto;
- ✓ ingresso/uscita dalla vasca biologica;
- ✓ ingresso/uscita dal sedimentatore secondario.

6.4.3.1 – Campionamento Ingresso/Uscita impianto

I campioni sono stati prelevati in ingresso (IN) e in uscita (OUT) dall'impianto come riportato in Figura 6.2.

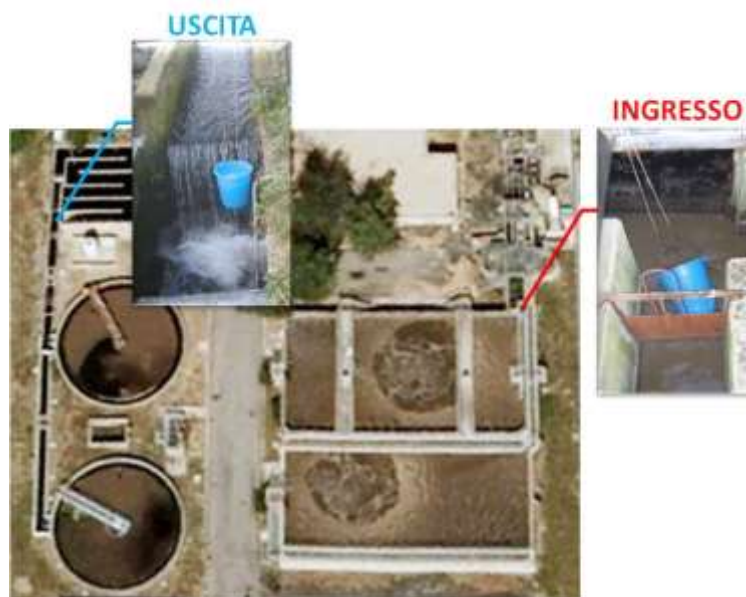


Figura 6.2 – Punti di campionamento ingresso/uscita dall’impianto oggetto dello studio

Il campionamento è stata eseguita manualmente; i campioni sono stati prelevati a cadenza oraria, così come previsti dal programma di campionamento riportato in Tabella 6.1.

I campioni sono stati trasferiti in bottiglie di vetro color ambra, precedentemente lavate con acqua distillata, conservati in frigorifero a 4°C e trasportati in laboratorio per le analisi.

Tabella 6.1 – Programma di campionamento ingresso/uscita dall’impianto oggetto dello studio

Ingresso		Uscita	
ID campione	Ora [h]	ID campione	Ora [h]
C1	08:20	C1	08:30
C2	09:20	C2	09:30
C3	10:20	C3	10:30
C4	11:20	C4	11:30
C5	12:20	C5	12:30
C6	13:20	C6	13:30
C7	14:20	C7	14:30
C8	15:20	C8	15:30

6.4.3.2 – Verifica idrodinamica

La verifica idrodinamica ha lo scopo di determinare il reale comportamento di un bacino attraverso il rilievo e l’analisi della curva di distribuzione dei tempi di ritenzione di un tracciante immesso secondo diverse modalità, in funzione dell’obiettivo della prova. Dall’analisi dei dati, inoltre, è possibile individuare eventuali malfunzionamenti dei bacini e di conseguenza il discostamento del loro comportamento idrodinamico rispetto ai modelli teorici. L’individuazione del comportamento reale del bacino consente, per di più, di correlare il suo funzionamento idrodinamico con la cinetica di abbattimento del carico inquinante, e di conseguenza, il rendimento effettivo del bacino.

La verifica sperimentale del comportamento idrodinamico di un bacino si articola in due fasi:

1. raccolta dei dati in campo, realizzata immettendo una soluzione tracciante, con diverse modalità, al fine di ricostruire la curva di risposta del reattore;
2. elaborazione dei dati ottenuti dalla fase precedente con conseguente individuazione del modello teorico che descrive il comportamento idrodinamico delle vasche.

Le verifiche di funzionalità della vasca a fanghi attivi e del sedimentatore secondario sono state realizzate utilizzando come tracciante il Carbonato di Litio (Li_2CO_3), scelto in funzione delle sue caratteristiche: trascurabile potenziale inquinante, trascurabile presenza naturale nelle acque reflue, elevata inerzia rispetto al processo operato e buona rilevabilità strumentale.

Per quanto riguarda le modalità di esecuzione della prova, la frequenza e la scelta dei punti di campionamento e le equazioni utilizzate per elaborare i dati sperimentali si è fatto riferimento a quanto riportato da Collivignarelli *et al.* (1995). Per entrambi i bacini il Carbonato di Litio è stato immesso con modalità ad impulso e in quantità tale da ottenere una concentrazione dello ione Li^+ in vasca pari ad 1 mg/l. La concentrazione di Litio nei campioni prelevati è stata determinata tramite spettrofotometro ad assorbimento atomico con fiamma aria-acetilene, utilizzando un segnale di assorbanza a 670,8 nm, con limite di rilevabilità inferiore a 2,0 mg/l e superiore a 0,05 mg/l.

I punti di campionamento relativi alla vasca a fanghi attivi sono stati scelti in corrispondenza dell'ingresso, dell'uscita e sul collettore di ricircolo dei fanghi dal sedimentatore. Per seguire l'evoluzione del tracciante (ione Li^+) in modo ottimale si è adottata una frequenza di campionamento di 10' per la prima ora, 15' per le successive tre ore, 30' per le successive quattro ore, 60' per le successive cinque ore e 120' per le ultime otto ore, seguendo il programma di campionamento riportato in Tabella 6.2.

Tabella 6.2 – Programma di campionamento dei reflui nella vasca biologica

Ora [h]	ID Ingresso	ID Uscita	ID Ricircolo
08:50	1 IN	1 OUT	1 RIC
09:00	IMMISSIONE TRACCIANTE		
09:10	2 IN	2 OUT	
09:20		3 OUT	
09:30		4 OUT	
09:40		5 OUT	
09:50		6 OUT	
10:00	7 IN	7 OUT	7 RIC
10:15		8 OUT	
10:30		9 OUT	
10:45		10 OUT	
11:00	11 IN	11 OUT	11 RIC
11:15		12 OUT	
11:30		13 OUT	
11:45		14 OUT	
12:00	15 IN	15 OUT	15 RIC
12:15		16 OUT	
12:30	17 IN	17 OUT	17 RIC
12:45		18 OUT	
13:00	19 IN	19 OUT	19 RIC
13:30		20 OUT	
14:00	21 IN	21 OUT	21 RIC
14:30		22 OUT	
15:00	23 IN	23 OUT	23 RIC
15:30		24 OUT	
16:00		25 OUT	
16:30		26 OUT	
17:00		27 OUT	
18:00		28 OUT	
19:00		29 OUT	
20:00		30 OUT	
21:00		31 OUT	

23:00	32 OUT
01:00	33 OUT
03:00	34 OUT
05:00	35 OUT
07:00	36 OUT

I punti di campionamento relativi al sedimentatore secondario sono stati scelti in corrispondenza dell'ingresso, dell'uscita dell'effluente chiarificato e sul collettore di ricircolo dei fanghi. Per seguire l'evoluzione del tracciante in modo ottimale, si è adottata una frequenza di campionamento di 10' per la prima ora, 15' per le successive due ore, 15' per le ultime cinque ore, seguendo il programma di campionamento riportato in Tabella 6.3.

Tabella 6.3 – Programma di campionamento dei reflui nel sedimentatore secondario

Ora [h]	ID Ingresso	ID Uscita	ID Ricircolo
07:50	1 IN	1 OUT	1 RIC
08:00	IMMISSIONE TRACCIANTE		
08:10	2 IN	2 OUT	
08:20		3 OUT	
08:30		4 OUT	
08:40		5 OUT	
08:50		6 OUT	
09:00	7 IN	7 OUT	7 RIC
09:15		8 OUT	
09:30		9 OUT	
09:45		10 OUT	
10:00	11 IN	11 OUT	11 RIC
10:15		12 OUT	
10:30		13 OUT	
10:45		14 OUT	
11:00	15 IN	15 OUT	15 RIC
11:30		16 OUT	
12:00	17 IN	17 OUT	17 RIC
12:30		18 OUT	
13:00	19 IN	19 OUT	19 RIC
13:30		20 OUT	
14:00	21 IN	21 OUT	21 RIC
14:30		22 OUT	
15:00	23 IN	23 OUT	23 RIC
15:30		24 OUT	

6.4.3.3 – Campionamento Ingresso/Uscita vasca biologica

I campioni sono stati prelevati in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi. L'ingresso alla vasca biologica è costituito dalle acque reflue in ingresso all'impianto e dal ricircolo dei fanghi del sedimentatore secondario (Figura 6.3).

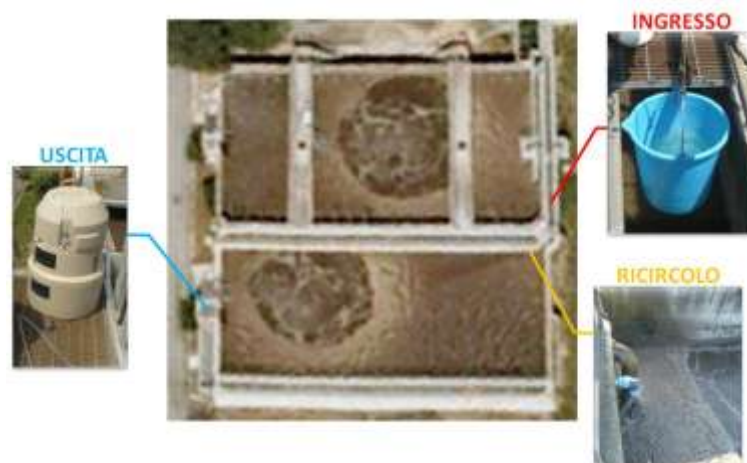


Figura 6.3 – Punti di campionamento ingresso/uscita dalla vasca a fanghi attivi dell’impianto oggetto dello studio

Il campionamento è stato programmato in funzione del tempo di residenza teorico dei reflui in vasca, pari a circa 8 ore. I campioni in ingresso alla vasca biologica, in particolare, sono stati eseguiti manualmente a cadenza oraria, così come previsto dal programma di campionamento riportato in Tabella 6.4.

Tabella 6.4 – Programma di campionamento ingresso/uscita dalla vasca biologica

Ingresso		Uscita		Ricircolo	
ID campione	Ora [h]	ID campione	Ora [h]	ID campione	Ora [h]
1 IN	09:00	23 OUT	15:00	1 RIC	09:00
7 IN	10:00	25 OUT	16:00	7 RIC	10:00
11 IN	11:00	27 OUT	17:00	11 RIC	11:00
15 IN	12:00	28 OUT	18:00	15 RIC	12:00
19 IN	13:00	29 OUT	19:00	19 RIC	13:00
21 IN	14:00	30 OUT	20:00	21 RIC	14:00
23 IN	15:00	31 OUT	21:00	23 RIC	15:00
		32 OUT	23:00		
		33 OUT	01:00		
		34 OUT	03:00		
		35 OUT	05:00		
		36 OUT	07:00		

In uscita dalla vasca biologica, invece, il campionamento è stato effettuato con l’ausilio di un autocampionatore Sigma 900, prodotto e distribuito da Mach. L’intervallo temporale di campionamento dei reflui in uscita dalla vasca biologica (dalle 15:00 alle 7:00) è stato stabilito tenendo conto del tempo di residenza teorico dei reflui in vasca e dell’orario di prelievo dei campioni in ingresso alla vasca. In questo modo è stato possibile effettuare un bilancio di massa sulla vasca a fanghi attivi sia dei principali parametri di caratterizzazione delle acque reflue che dei microinquinanti organici emergenti d’interesse.

6.4.3.4 – Campionamento Ingresso/Uscita sedimentatore secondario

I campioni sono stati prelevati in ingresso e in uscita dal sedimentatore secondario. L’ingresso rappresenta, nello specifico, l’uscita dalla vasca a fanghi attivi. L’uscita è costituita, invece, dal refluo in uscita dal sedimentatore e dal ricircolo dei fanghi alla vasca biologica (Figura 6.4).

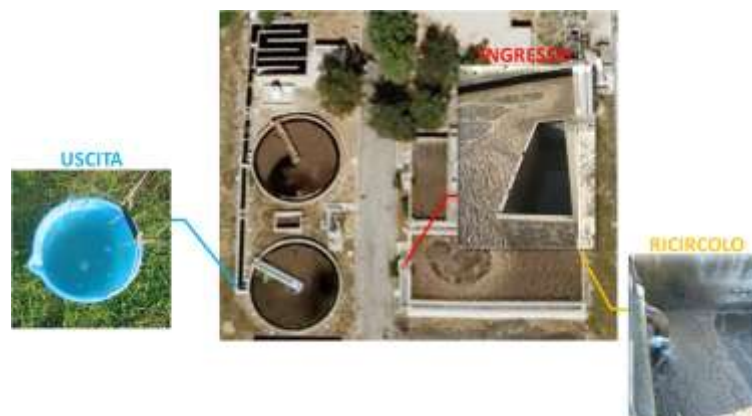


Figura 6.4 – Punti di campionamento ingresso/uscita dal sedimentatore secondario dell’impianto oggetto dello studio

Il campionamento è stato programmato, analogamente al campionamento alla vasca biologica, in funzione del tempo di residenza teorico dei reflui nel sedimentatore, pari a circa 3 ore.

I campioni in uscita dal sedimentatore e sulla linea di ricircolo alla vasca biologica sono stati eseguiti manualmente a cadenza oraria, così come previsto dal programma di campionamento riportato in Tabella 6.5. In ingresso al sedimentatore, invece, si è utilizzato un autocampionatore della stessa tipologia del campionamento effettuato sulla vasca. L’intervallo temporale di campionamento dei reflui in ingresso al sedimentatore (dalle 9:00 alle 15:00) è stato stabilito, anche in questo caso, tenendo conto del tempo di residenza teorico dei reflui in vasca e dell’orario di prelievo dei campioni in ingresso al sedimentatore, così da poter effettuare anche sul sedimentatore un bilancio di massa dei parametri d’interesse.

Tabella 6.5 – Programma di campionamento ingresso/uscita dal sedimentatore secondario

Ingresso		Uscita		Ricircolo	
ID campione	Ora [h]	ID campione	Ora [h]	ID campione	Ora [h]
1 IN	08:00	7 OUT	09:00	1 RIC	09:00
7 IN	09:00	11 OUT	10:00	7 RIC	10:00
11 IN	10:00	15 OUT	11:00	11 RIC	11:00
15 IN	11:00	17 OUT	12:00	15 RIC	12:00
17 IN	12:00	19 OUT	13:00	17 RIC	13:00
19 IN	13:00	21 OUT	14:00	21 RIC	14:00
21 IN	14:00	23 OUT	15:00	23 RIC	15:00

6.4.3.5 – Bilancio di massa

Le efficienze di rimozione a carico della vasca a fanghi attivi e del sedimentatore secondario sono state calcolate utilizzando, rispettivamente, l’Equazione 6.1 e l’Equazione 6.2.

$$E(\%) = \frac{(X_0 - X)}{X_0} \times 100 \quad \text{Equazione 6.1}$$

dove:

$$X_0 = \frac{(X_{\text{Impianto}} \times Q) + (X_R \times Q_R)}{(Q + Q_R)}$$

$$E(\%) = \frac{(X_0 \times Q) - (X \times (Q + Q_R))}{(X \times Q)} \times 100 \quad \text{Equazione 6.2}$$

dove:

- ✓ X_0 = concentrazione in ingresso alla vasca a fanghi attivi;
- ✓ X_R = concentrazione nei fanghi di ricircolo;
- ✓ $X_{\text{Nimpianto}}$ = concentrazione in ingresso all'impianto di depurazione;
- ✓ Q = portata volumetrica in ingresso all'impianto;
- ✓ Q_R = portata volumetrica di ricircolo.

Le concentrazioni in ingresso e in uscita da ciascuna unità di trattamento sono state correlate tra loro, ai fini del calcolo dell'efficienza di rimozione, tenendo conto del tempo di residenza reale, così come determinato a seguito delle prove idrodinamiche.

Il bilancio di massa sulla vasca a fanghi attivi e sul sedimentatore secondario è stato effettuato prendendo in considerazione lo schema riportato in Figura 6.5.

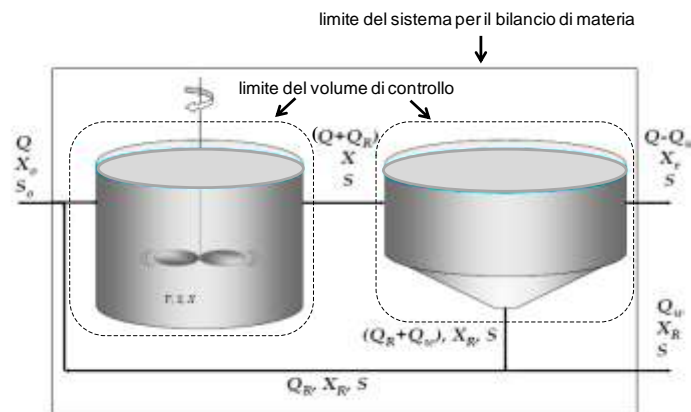


Figura 6.5 – Schema utilizzato per il bilancio di massa

Il bilancio di massa sulla vasca a fanghi attivi e sul sedimentatore secondario sono stati effettuati utilizzando, rispettivamente, l'Equazione 6.3 e l'Equazione 6.4 (Sirini, 2002).

$$V \frac{dX}{dt} = QX_0 - (Q - Q_w)X_e - Q_w X_w \quad \text{Equazione 6.3}$$

$$(Q + Q_R)X = (Q - Q_w)X_e + (Q_R + Q_w)X_R \quad \text{Equazione 6.4}$$

dove:

- ✓ X_0 = concentrazione in ingresso alla vasca a fanghi attivi;
- ✓ X_R = concentrazione nei fanghi di ricircolo;
- ✓ X_e = concentrazione in uscita dal sedimentare secondario;
- ✓ Q = portata volumetrica in ingresso all'impianto;
- ✓ Q_R = portata volumetrica di ricircolo;
- ✓ Q_w = portata volumetrica di spurgo.

Per applicare il bilancio di massa sono state fatte le seguenti assunzioni:

- ✓ la portata volumetrica in ingresso e in uscita dal volume di controllo risulta costante;
- ✓ il volume di liquido racchiuso dal volume di controllo risulta costante e perfettamente miscelato;

- ✓ le reazioni biochimiche che avvengono all'interno del sistema hanno luogo esclusivamente all'interno del reattore biologico, mentre nessuna reazione di tale natura avviene all'interno del sedimentatore secondario;
- ✓ il sedimentatore secondario ha, ai fini del bilancio di massa del reattore, un volume nullo; ciò vuol dire che tale unità svolge la sola funzione di separazione della biomassa dal flusso dei reflui.

6.5 – Sperimentazione in scala di laboratorio

6.5.1 – Tests in batch

Al fine di studiare la cinetica di rimozione dei microinquinanti organici emergenti dalle acque reflue, sono state realizzate prove in batch con fanghi attivi, fanghi inattivi ed una prova in bianco.

Le prove in batch con i fanghi attivi hanno avuto l'obiettivo di valutare la quantità di microinquinanti organici emergenti che viene degradata dai fanghi attivi (cfr. capitolo 5 § 5.5.1).

Le prove batch con i fanghi inattivi hanno avuto lo scopo, invece, di valutare la quota parte di microinquinanti organici emergenti rimossa per adsorbimento (cfr. capitolo 5 § 5.5.1); di conseguenza, attraverso il confronto con i dati delle prove batch con i fanghi attivi, è possibile dedurre la quota parte di microinquinanti organici emergenti che viene realmente degradata e la quota parte che resta adsorbita ai fiocchi di fango.

Le prove batch in bianco, infine, sono state realizzate al fine di quantificare qualsiasi possibile perdita abiotica degli analiti in oggetto.

I tempi di contatto utilizzati per le prove batch sono:

- ✓ ½ h;
- ✓ 1 h;
- ✓ 4 h;
- ✓ 8 h;
- ✓ 24 h;
- ✓ 48 h.

Le prove in batch (fanghi attivi, fanghi inattivi e bianco) sono state realizzate per ogni singolo microinquinante organico emergente oggetto dello studio al fine di determinarne la cinetica di rimozione e di limitare le possibili interferenze che possono avere luogo in presenza di tutte le sostanze.

Le prove in batch, inoltre, (fanghi attivi, fanghi inattivi e bianco) sono state realizzate in parallelo ed in doppio per ciascun tempo di contatto scelto al fine di assicurare le medesime condizioni operative e ambientali.

6.5.1.2 – Tests in batch con fanghi attivi

Una aliquota di 300 ml di fanghi attivi, prelevati presso l'impianto di depurazione oggetto dello studio, è stata inserita in una becker di volume totale pari a 600 ml. A questi sono stati aggiunti 50 ml di soluzione contaminata da un singolo analita al fine di ottenere una concentrazione nominale nella miscela pari a 1000 ng/l, 2 ml di NH_4Cl e 2 ml di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ come nutrienti per la biomassa, 20 ml di soluzione di Glutammato di Sodio e 26 ml di acqua di rete come complemento ai 400 ml totali della miscela.

I batch sono stati rivestiti lateralmente con fogli in alluminio al fine di prevenire possibili fenomeni di fotodegradazione degli analiti oggetto dello studio. Successivamente sono stati posti su una piastra agitante riscaldante regolata in modo tale da garantire una concentrazione di ossigeno disciolto non limitante per i processi biologici ($> 2 \text{ mg/l}$) ed una temperatura compresa nell'intervallo $22 \pm 3^\circ\text{C}$ al fine di consentire alla biomassa le migliori condizioni operative. La quantità di ossigeno disciolto e la temperatura della miscela sono stati monitorati a prefissati intervalli di tempo.

Una aliquota di campione omogeneizzato (20 ml) è stata prelevata dopo 5 minuti di tempo di contatto al fine di caratterizzare la miscela in ingresso in termini di SST, SSV, COD, N-NH_4^+ , N-NO_2^- , N-NO_3^- e metalli.

Trascorso il tempo di contatto stabilito, quota parte della miscela è stata caratterizzata in termini di pH, SST e SSV mentre la restante parte è stata filtrata con filtri in fibra di vetro MNGF-3 da 1,2 μm (Macherey-Nagel). Il filtrato è stato conservato in frigorifero a 4°C in bottiglie color ambra e successivamente analizzato in termini dell'analita di interesse, COD, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ e metalli.

6.5.1.3 – Tests in batch con fanghi inattivi

Una aliquota di 300 ml di fanghi attivi, prelevati presso l'impianto di depurazione oggetto dello studio, è stata inserita in una becker di volume pari a 600 ml. A questi sono stati aggiunti 0,8 g di Azoturo di sodio (Taewoo *et al.*, 2007) al fine di inibire i processi biologici a carico della biomassa e tale che i fiocchi di fango svolgessero la sola funzione di materiale adsorbente. Trascorsi 30 minuti, sono stati aggiunti 50 ml di soluzione contaminata da un singolo analita al fine di ottenere una concentrazione nominale nella miscela pari a 1000 ng/l, 2 ml di NH₄Cl e 2 ml di NaH₂PO₄·2H₂O come nutrienti per la biomassa, 20 ml di soluzione di Glutammato di Sodio e 26 ml di acqua di rete come complemento ai 400 ml totali della miscela.

I batch sono stati rivestiti lateralmente con fogli in alluminio al fine di prevenire possibili fenomeni di fotodegradazione degli analiti oggetto dello studio. Successivamente sono stati posti su una piastra agitante riscaldante nelle stesse condizioni operative dei batch con i fanghi attivi. La quantità di ossigeno disciolto è stata monitorata nel tempo ad intervalli regolari al fine di verificare che nessun fenomeno degradativo si sia innescato all'interno della miscela.

Una aliquota di campione omogeneizzato (20 ml) è stata prelevata dopo 5 minuti di tempo di contatto al fine di caratterizzare la miscela in ingresso in termini di SST, SSV, COD, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ e metalli.

Trascorso il tempo di contatto stabilito, quota parte della miscela è stata caratterizzata in termini di pH, SST e SSV mentre la restante parte è stata filtrata con filtri in fibra di vetro MNGF-3 da 1,2 μm (Macherey-Nagel). Il filtrato è stato conservato in frigorifero a 4°C in bottiglie color ambra e successivamente analizzato in termini dell'analita di interesse, COD, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ e metalli.

6.5.1.4 – Bianco

Le prove batch in bianco sono state realizzate al fine di quantificare qualsiasi possibile perdita abiotica degli analiti in oggetto (volatilizzazione, adsorbimento alle pareti dei reattori, ecc.).

Una aliquota di 300 ml di acqua distillata è stata inserita in una becker di volume pari a 600 ml. A questi sono stati aggiunti 50 ml di soluzione contaminata da un singolo analita al fine di ottenere una concentrazione nominale nella miscela pari a 1000 ng/l, 2 ml di NH₄Cl e 2 ml di NaH₂PO₄·2H₂O come nutrienti per la biomassa e 46 ml di acqua di rete come complemento ai 400 ml totali della miscela.

I batch sono stati rivestiti lateralmente con fogli in alluminio al fine di prevenire possibili fenomeni di fotodegradazione degli analiti oggetto dello studio. Successivamente sono stati posti su una piastra agitante riscaldante nelle stesse condizioni operative dei batch con i fanghi attivi.

Una aliquota di campione omogeneizzato (20 ml) è stata prelevata dopo 5 minuti di tempo di contatto al fine di caratterizzare la miscela in ingresso in termini di COD, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻.

Trascorso il tempo di contatto stabilito, la soluzione è stata caratterizzata in termini di pH e conservata in frigorifero a 4°C in bottiglie color ambra e successivamente analizzata in termini dell'analita di interesse, COD, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ e metalli.

6.5.2 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa

Le efficienze di rimozione in massa calcolate per le prove in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi sono state calcolate utilizzando rispettivamente l'Equazione 6.5, l'Equazione 6.6 e l'Equazione 6.7:

$$E(\%)_{VOLATILIZZAZIONE} = \frac{M(IN) - M(VOLATILIZZATO)}{M(IN)} \times 100 \quad \text{Equazione 6.5}$$

dove:

- ✓ $M(IN)$ = massa di analita in ingresso al sistema;
- ✓ $M(VOLATILIZZATO) = M(IN) - M(RESIDUO_BIANCO)$;
- ✓ $M(RESIDUO_BIANCO)$ = massa di analita residua al termine delle prove batch in bianco.

$$E(\%)_{ADSORBIMENTO} = \frac{M(IN) - M(ADSORBITO)}{M(IN)} \times 100 \quad \text{Equazione 6.6}$$

dove:

- ✓ $M(IN)$ = massa di analita in ingresso al sistema;
- ✓ $M(ADSORBITO) = M(IN) - M(VOLATILIZZATO) - M(RESIDUO_F.I.)$;
- ✓ $M(RESIDUO_F.I.)$ = massa di analita residua al termine delle prove batch con i fanghi inattivi.

$$E(\%)_{DEGRADAZIONE} = \frac{M(IN) - M(DEGRADATO)}{M(IN)} \times 100 \quad \text{Equazione 6.7}$$

dove:

- ✓ $M(IN)$ = massa di analita in ingresso al sistema;
- ✓ $M(DEGRADATO) = M(IN) - M(VOLATILIZZATO) - M(ADSORBITO) - M(RESIDUO_F.A.)$;
- ✓ $M(RESIDUO_F.A.)$ = massa di analita residua al termine delle prove batch con i fanghi attivi.

La massa di ciascun analita (ng) adsorbita per quantità di Solidi Sospesi Totali (kg) presenti nella miscela al termine delle prove batch è stata valutata con l'Equazione 6.8:

$$q\left(\frac{ng}{kg}\right) = \frac{M_{ADSORBITO}}{SST_{OUT} \cdot V_{OUT}} \quad \text{Equazione 6.8}$$

dove:

- ✓ $M(ADSORBITO)$ = massa di analita adsorbita valutata come riportato per l'Equazione 6.6;
- ✓ SST_{OUT} = concentrazione di Solidi Sospesi Totali al termine delle prove batch con i fanghi inattivi;
- ✓ V_{OUT} = volume della miscela al termine delle prove batch con i fanghi inattivi.

Il K_D (l/kgSST), utilizzato per quantificare l'adsorbimento degli analiti ed il K_{OM} (l/kgSSV), che correla il valore del K_D con la sostanza organica presente nel mezzo adsorbente, sono stati calcolati in accordo a quanto riportato nel capitolo 5 § 5.5.1.1.

7. RISULTATI E DISCUSSIONE – SPERIMENTAZIONE IN SCALA REALE

7.1 – Caratterizzazione del bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

La sperimentazione in scala reale ha previsto lo svolgimento di una serie di attività di seguito descritte.

FASE I – INDIVIDUAZIONE DELL'IMPIANTO DI DEPURAZIONE E DEI SOTTOBACINI

L'impianto di depurazione oggetto dello studio è a servizio di zone a tipologia di utenza civile, e commerciale/produttiva.

La scelta di lavorare su un impianto di piccola capacità, a cui vengono recapitate acque reflue di natura civile, è scaturita dall'ipotesi di poter relazionare gli inquinanti, sia in termini di macrodescrittori che di inquinanti specifici, con le attività produttive e commerciali presenti nei bacini fognari individuati; essendo notevoli le variabili coinvolte, analizzare un impianto di piccola capacità, e quindi con sottobacini fognari scolanti relativamente piccoli, rende potenzialmente più diretta e più precisa l'attività di correlazione dei dati.

L'individuazione dei sottobacini afferenti all'impianto di depurazione è stata effettuata a partire sia dallo studio della rete fognaria che dai dati in possesso del Gestore del servizio. In particolare, sono state raccolte tutte le informazioni cartografiche in possesso del Gestore del servizio, inerenti le planimetrie delle reti fognarie recapitanti le acque reflue ai due impianti; sono state consultate anche tutte le successive cartografie riportanti successive modifiche rispetto al progetto originale (integrazione e/o eliminazione di tratti di collettori) delle reti fognarie. Successivamente sono state reperite presso il gestore o mediante ispezioni su campo informazioni relative all'estensione e definizione della rete fognaria afferente all'impianto, alla definizione della direzione di scolo delle condotte, alla revisione dei tronchi funzionanti, non funzionanti o eliminati, all'individuazione della rete idrografica presente all'interno del bacino (fiumi, fossi e canali).

FASE II – INDAGINI PRELIMINARI

Lo studio preliminare dei sottobacini recapitanti all'impianto di depurazione oggetto dello studio è stato di fondamentale importanza per comprendere il contesto urbano in cui gli impianti stessi sono inseriti. Le fonti utilizzate per la raccolta delle informazioni relative al tipo di utenza sono state le seguenti:

- ✓ Camera di Commercio: sono state censite tutte le attività produttive, industriali e commerciali presenti nei sottobacini iscritte presso la Camera di Commercio, con l'obiettivo di avere un'indicazione sia della distribuzione spaziale di queste ultime all'interno dei bacini che sulla tipologia delle utenze non domestiche recapitanti in rete fognaria. Le attività produttive, industriali e commerciali censite sono state divise in 29 categorie, così come presenti presso il registro Infoimprese come mostrato in Figura 7.1. La categoria maggiormente presente nel bacino è quella degli "Alberghi e ristoranti", con 50 utenze presenti nel bacino. Tutte le altre categorie vanno da un minimo di 1 unità ad un massimo di circa 20 unità. È possibile dunque ipotizzare che le acque reflue possano presentare elevate concentrazioni di oli e grassi, derivanti proprio dalle attività "Alberghi e ristoranti".
- ✓ Provincia di Roma: presso la Provincia di Roma, la quale detiene la responsabilità al rilascio dell'autorizzazione per lo scarico in corpo idrico superficiale, sono state raccolte le informazioni relative alle attività produttive, industriali e commerciali, che recapitano direttamente in corpo idrico superficiale; come mostrato in Figura 7.2 tutte le informazioni raccolte sono state catalogate rispettando la modalità utilizzata per i dati della Camera di Commercio. Dall'analisi del grafico si può notare che il maggior numero di utenze autorizzate allo scarico diretto in corpo idrico superficiale appartiene alla categoria "Altri servizi" a cui, secondo la classificazione della Provincia di Roma, appartengono uffici, civili abitazioni, mense aziendali, magazzini, commercio in genere, depositi e bar.
- ✓ Comune di Roma: le autorizzazioni per lo scarico di acque reflue in rete fognaria sono di competenza comunale; il Comune non ha messo a disposizione l'archivio cartaceo di cui è in possesso, quindi non è stato possibile verificare il numero di utenze che possiedono la regolare autorizzazione allo scarico in rete fognaria.

- ✓ Gestore del servizio: per sopperire alla carenza di informazioni relative alle autorizzazioni allo scarico in rete fognaria di competenza comunale, sono stati utilizzati i dati in possesso del Gestore del servizio relativi agli allacci alla rete idrica, per ottenere l'elenco delle utenze non domestiche che potenzialmente potrebbero scaricare in rete fognaria, per entrambi i bacini oggetti dello studio.

I dati raccolti presso la Camera di Commercio, la Provincia di Roma e il Gestore del servizio sono stati incrociati tra di loro per ottenere un unico elenco delle attività produttive, industriali e commerciali presenti nei sottobacini oggetto dello studio.

I dati così raccolti sono stati suddivisi in 13 categorie, individuate in modo tale da rappresentare tutte le attività produttive, commerciali e industriali presenti nei sottobacini di studio:

1. Alimentare;
2. Altro (non definiti, produzione capi di abbigliamento, prodotti chimici e petroliferi, termoidraulica, produzione di pitture e vernici, elettricisti, industria del tabacco);
3. Apparecchiature elettriche ed elettroniche;
4. Assimilabile a domestico (uffici, magazzini, commercio, scuole, laboratori di sartoria);
5. Attività agricole e zootecniche;
6. Centri sportivi;
7. Centro estetico;
8. Edilizia;
9. Lavorazione e commercio legno;
10. Officine meccaniche;
11. Produzione e lavorazione metalli;
12. Sanità;
13. Stampa ed editoria.

La suddivisione in categorie è stata effettuata al fine di correlare la potenziale presenza di uno specifico contaminante, non caratteristico di un tipico refluvo civile, con le attività produttive, industriali e commerciali presenti nel bacino.

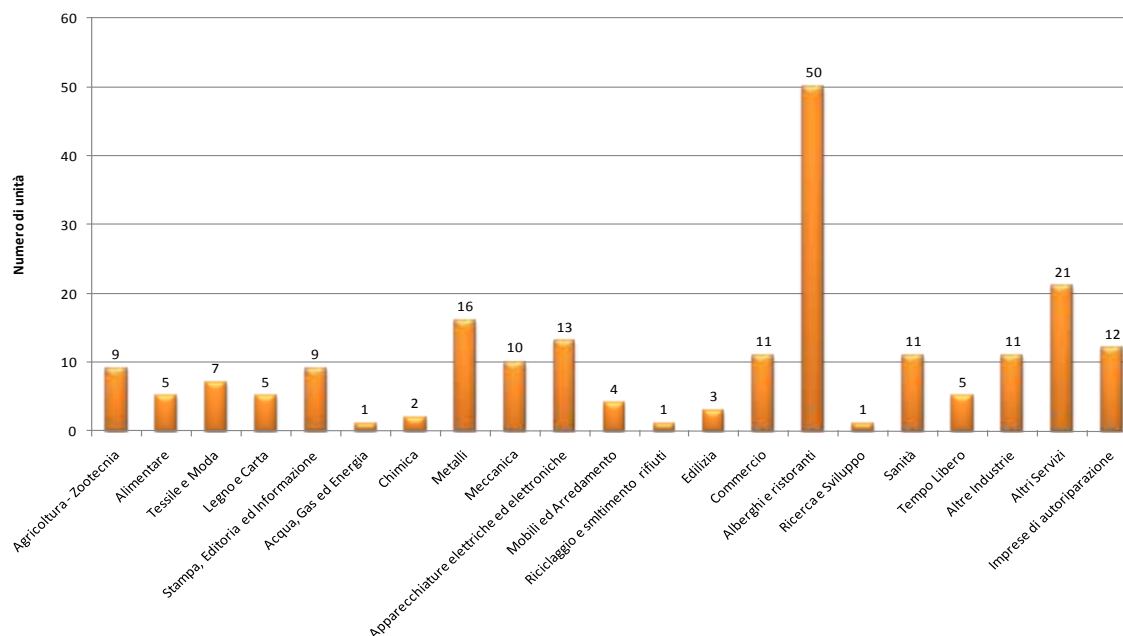


Figura 7.1 – Attività produttive, industriali e commerciali presenti nel bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio iscritte presso la Camera di Commercio

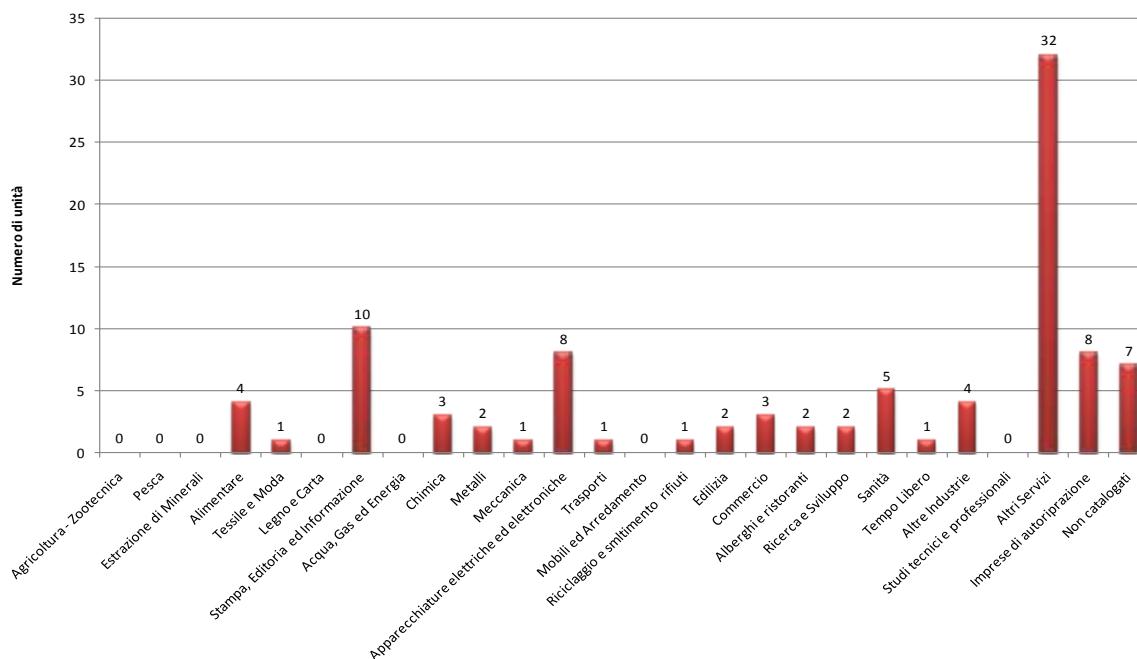


Figura 7.2 – Attività produttive, industriali e commerciali presenti nel bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio autorizzate dalla Provincia di Roma

FASE III - ANALISI TERRITORIALE IN RELAZIONE ALLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE PRESENTI

L’analisi territoriale ha avuto lo scopo di censire tutte le attività produttive presenti nei sottobacini; il software ArcGis ha permesso non solo di graficare la localizzazione delle utenze individuate attraverso le indagini preliminari (Figura 7.3), ma anche di archiviare tutti i dati ad esse associati, al fine di creare un database informatico.

Dallo studio della distribuzione spaziale delle utenze non domestiche all’interno del bacino fognario afferente all’impianto di depurazione emerge una maggiore densità spaziale di tali utenze nella zona Est del bacino. Le utenze domestiche censite non sono state riportate sulla mappa, perché non responsabili di un eventuale scostamento del refluo recapitato all’impianto rispetto ad un tipico refluo urbano.

Sulla base della distribuzione spaziale delle utenze e delle risultanze emerse dall’analisi della rete fognaria afferente all’impianto di depurazione oggetto dello studio, è stato possibile suddividere il bacino in 4 sottobacini (Figura 7.4) considerati al loro interno omogenei dal punto di vista delle utenze e conseguentemente del tipo di refluo immesso in fognatura; tale suddivisione è stata realizzata con l’obiettivo di correlare i dati del carico inquinante nel refluo, determinato mediante campionamenti puntuali in nodi significativi, con le attività produttive, commerciali e industriali presenti in ciascuno sottobacino.

Nelle Figure 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8 è riportato il numero di utenze non domestiche per ciascun sottobacino individuato. In particolare è possibile notare che il maggior numero di utenze presenti nei sottobacini A e B appartengono alla categoria “Assimilabile a domestico” (pari rispettivamente al 29% e al 35%). Per la Zona A, la seconda categoria più frequente, è “Alimentare” (21%), mentre per la Zona B è la categoria “Apparecchiature elettriche ed elettroniche” (18%).

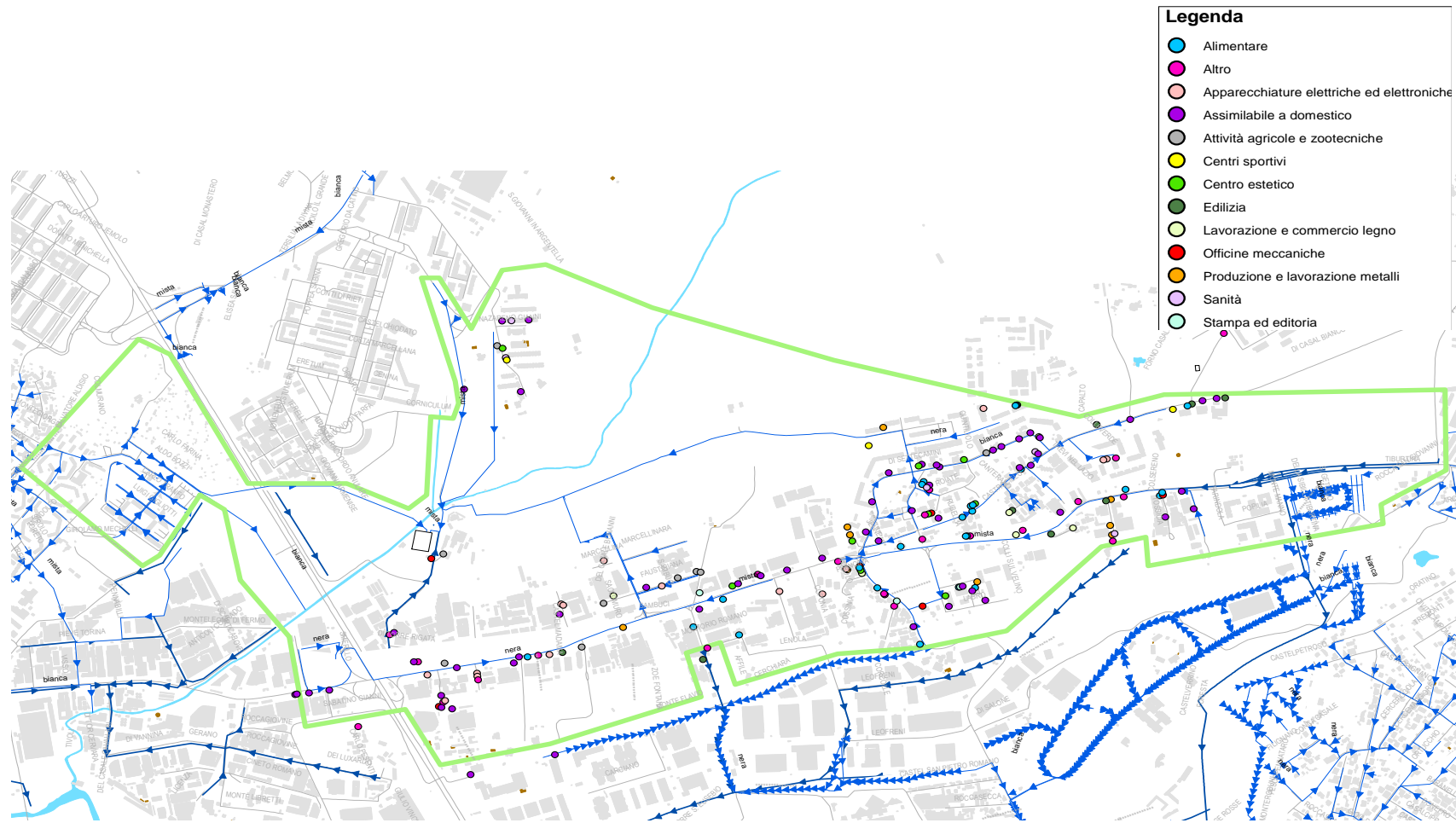


Figura 7.3 – Distribuzione spaziale delle utenze non domestiche nel bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio

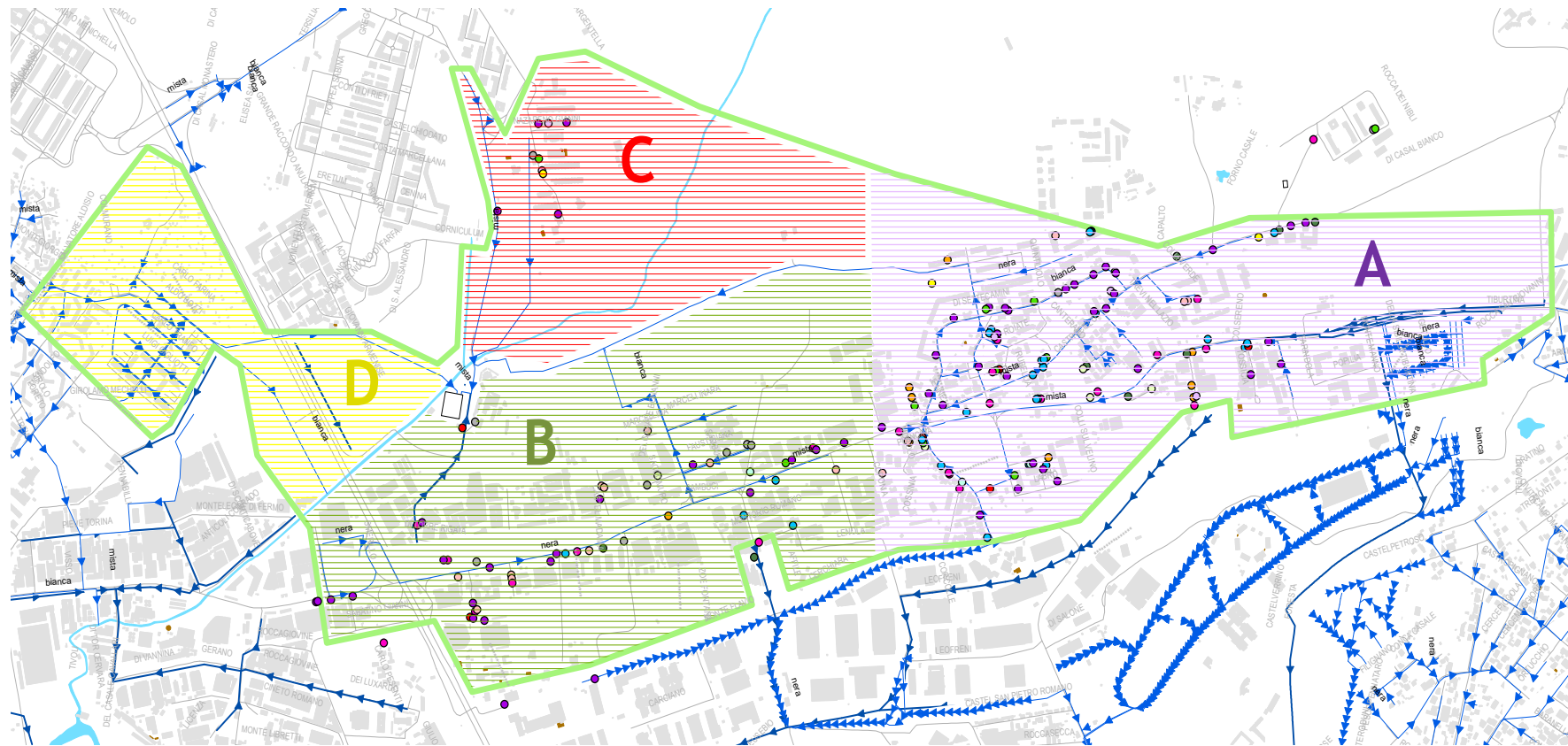


Figura 7.4 – Suddivisione del bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio in quattro sottobacini

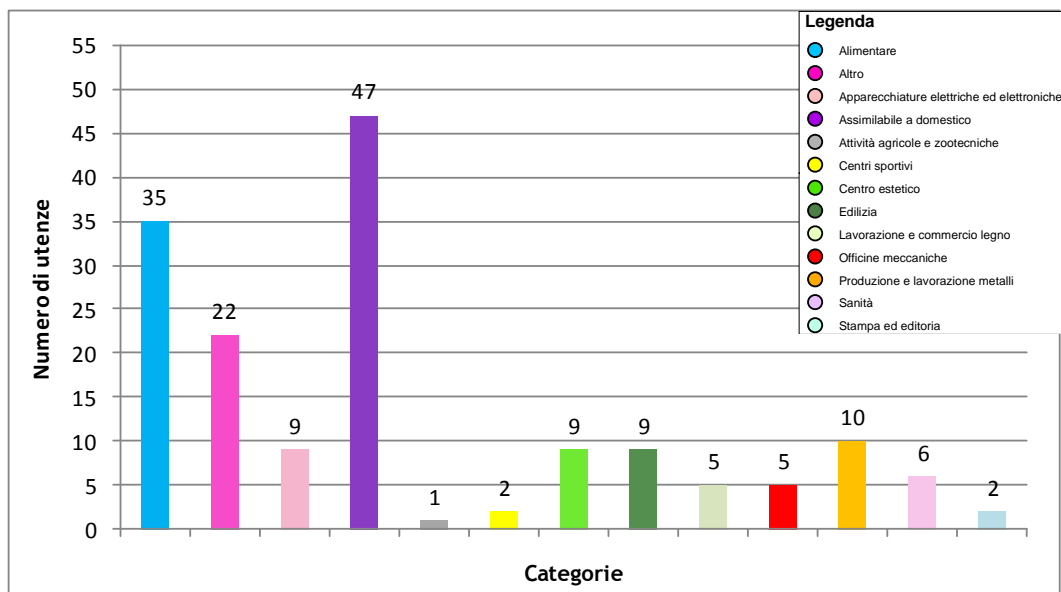


Figura 7.5 – Numero di utenze per ciascuna categoria nel sottobacino A del bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

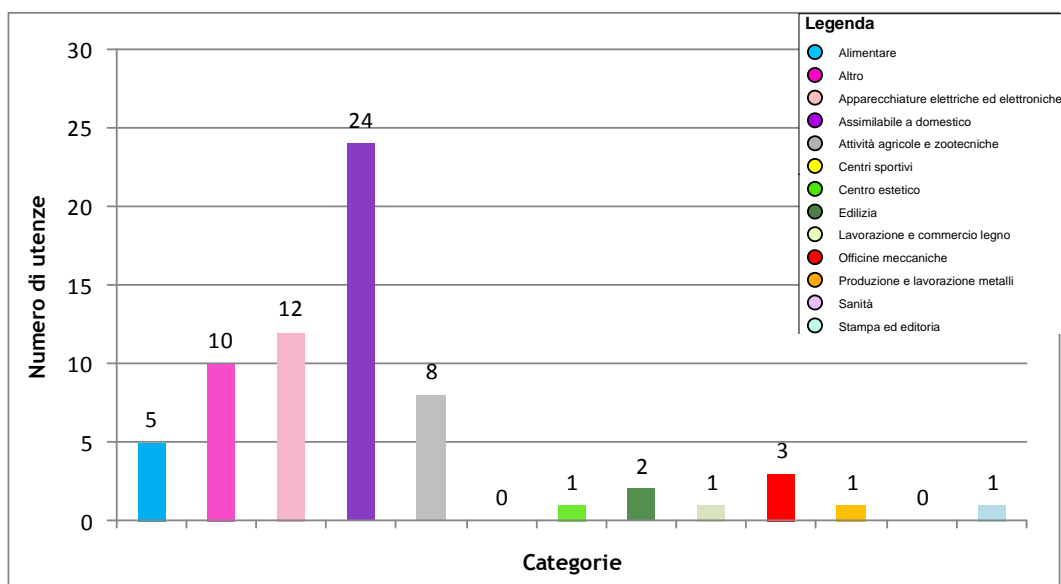


Figura 7.6 – Numero di utenze per ciascuna categoria nel sottobacino B del bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

I due sottobacini C e D invece sono prevalentemente a vocazione civile, con solo 13 utenze non domestiche per il sottobacino C e 3 utenze per il sottobacino D.

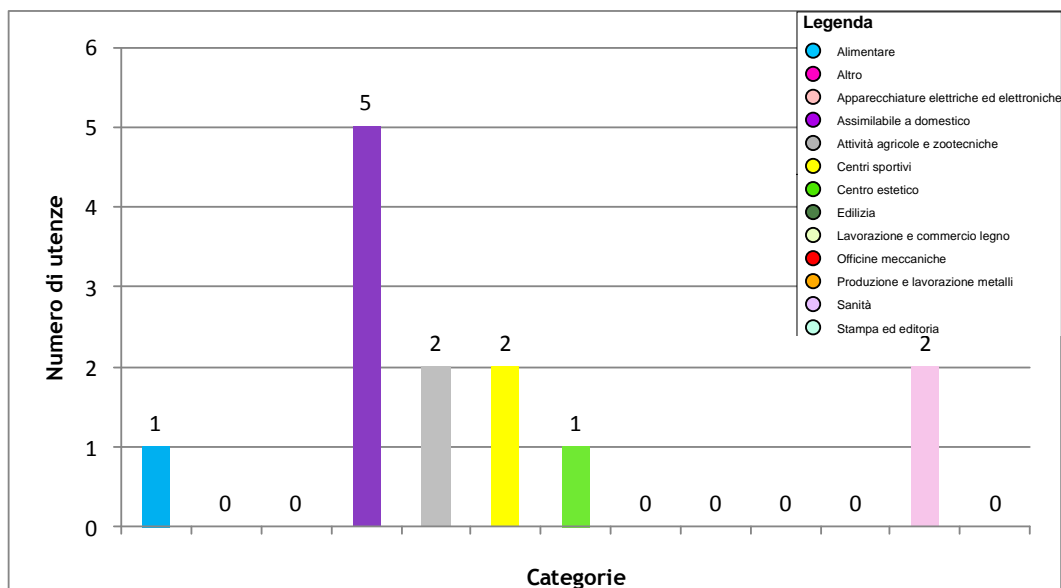


Figura 7.7 – Numero di utenze per ciascuna categoria nel sottobacino C del bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio

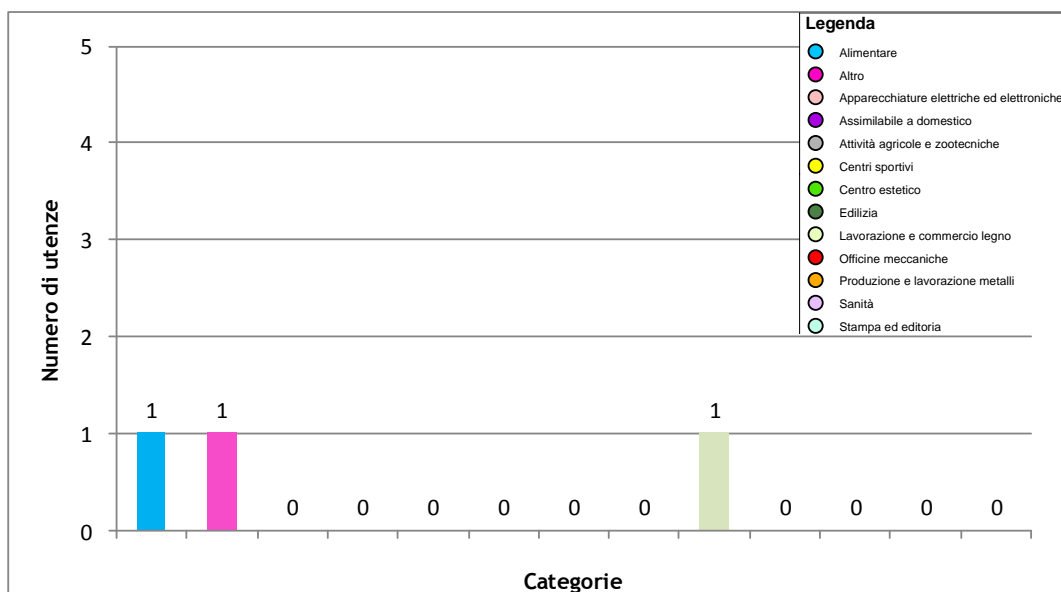


Figura 7.8 – Numero di utenze per ciascuna categoria nel sottobacino D del bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio

FASE IV – INDIVIDUAZIONE DEI NODI SIGNIFICATIVI

In seguito all’analisi territoriale, sono stati individuati i possibili punti di campionamento (punto A per il sottobacino A, punto B per il sottobacino B, punto C per il sottobacino C e punto D per il sottobacino D, come mostrato in Figura 7.9) in modo tale che il refluo campionato fosse il più possibile rappresentativo del sottobacino oggetto di analisi.

Preliminarmente sono stati effettuati diversi sopralluoghi al fine di verificare se i possibili punti di campionamento individuati possedessero le caratteristiche idonee per l’installazione di un autocampionatore e di un misuratore di portata.

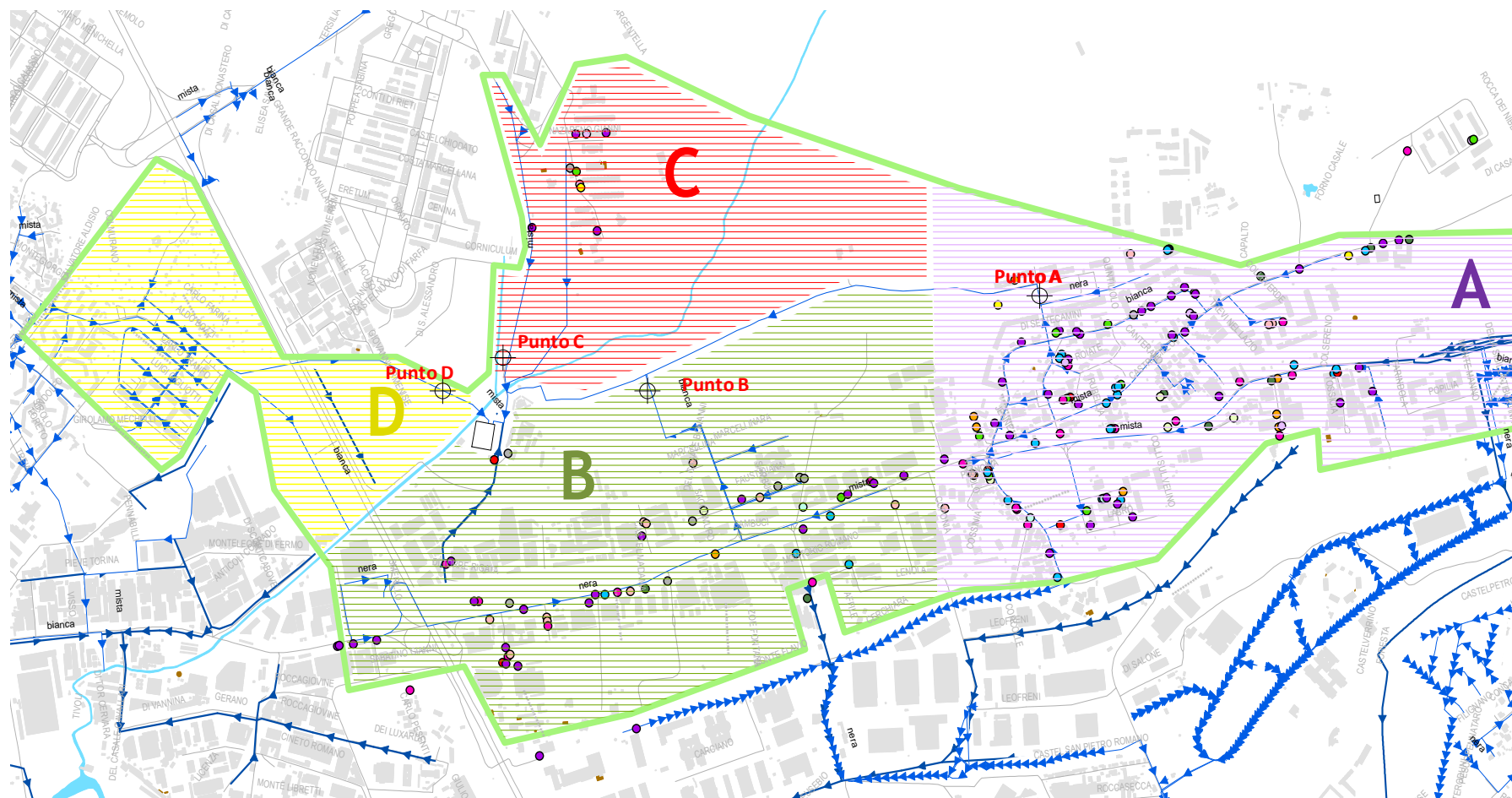


Figura 7.9 – Nodi significativi individuati nel bacino dell’impianto di depurazione oggetto dello studio

FASE V – INDAGINI QUALI-QUANTITATIVE RELATIVE AL TEMPO ASCIUTTO

È stata effettuata una stima quantitativa dei reflui recapitati in rete fognaria, mediante l'utilizzo dei dati relativi ai consumi idrici delle utenze non domestiche individuate moltiplicati per un coefficiente di afflusso in fogna pari a 0,8. Si sono ottenuti quindi i m³/y di reflui collettati agli impianti e di conseguenza i m³/d che l'impianto tratta (Tabelle 7.1 e 7.2).

In Tabella 7.1 è riportato un resoconto dei calcoli effettuati; dalla stima è emerso che il bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio è composto per il 61% da utenze domestiche e per il 39% da utenze non domestiche.

La caratterizzazione delle acque reflue ha permesso di stabilire l'incidenza dello scarico delle utenze non domestiche sulla qualità delle acque reflue stesse.

Tabella 7.1 – Stima della quantità di acque reflue prodotte nel bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

	Utenze NON domestiche	Utenze domestiche	Totale
Numero utenze	251	394	645
Reflui annui "prodotti" (m ³ /y)	207.320	644.633,60	851.953,6
Reflui giornalieri "prodotti" (m ³ /d)	568	1.766,12	2.344,12

Dai dati in Tabella 7.2, invece, è possibile notare come la quantità di acque reflue stimate e collettate giornalmente in rete fognaria ecceda di circa il 22% la capacità massima di trattamento dell'impianto di depurazione oggetto dello studio e dichiarate dal Gestore.

Tabella 7.2 – Confronto tra la quantità stimata di acque reflue prodotte e la capacità massima di trattamento dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Quantità stimata (m ³ /d)	Capacità massima di trattamento (m ³ /d)
2.334,12	1.800

7.1.1 – Analisi quantitativa: considerazioni preliminari

In riferimento alle considerazioni emerse dall'analisi territoriale e a quelle riportate nel paragrafo precedente, vengono qui riportate valutazioni preliminari riguardanti la correlazione tra frequenza di ciascuna categoria di utenza presente in ogni sottobacino e la corrispondente quantità di acque reflue scaricate in rete fognaria.

In base alla stima della quantità di acque reflue scaricate in ciascun sottobacino, per ogni categoria presente nei sottobacini, è stata calcolata la percentuale con la quale ciascuna di esse contribuisce potenzialmente allo scarico rispetto alla quantità totale di acque reflue prodotte all'interno del sottobacino stesso, come mostrato in Tabella 7.3.

La categoria "Assimilabile a domestico" è la più numerosa (numero di utenze pari a 47) e contribuisce in maggior percentuale allo scarico in rete fognaria; in particolare la percentuale di liquami derivanti da questa categoria è pari al 70,63%. La categoria "Alimentare", sebbene presenti un numero di utenze pari a 35 (seconda categoria più numerosa), contribuisce solo con il 5,87% rispetto alla totalità degli scarichi del sottobacino. Per quanto riguarda invece la categoria "Altro", anche se presente in numero inferiore rispetto alla categoria "Alimentare" contribuisce con circa il 13%.

Secondo quanto emerso dalle correlazioni preliminari, il refluo collettato nel sottobacino A del bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio, dovrebbe presentare caratteristiche in linea con un tipico refluo urbano, sebbene l'analisi territoriale abbia evidenziato una elevata distribuzione spaziale delle attività commerciali, produttive ed industriali proprio in questo sottobacino.

Tabella 7.3 – Stima della quantità di acque reflue scaricate da ciascuna categoria presente nel sottobacino A

Categoria	Portata (m³/y)	%	N° di utenze non domestiche
Alimentare	4.972,00	5,87	35
Altro	10.495,20	12,39	22
Apparecchiature elettriche ed elettroniche	651,20	0,77	9
Assimilabile a domestico	59.852,80	70,63	47
Attività agricole e zootecniche	0	0	1
Centri sportivi	5.888,80	6,95	2
Centro estetico	0	0	9
Edilizia	1.428,00	1,69	9
Lavorazione e commercio legno	404,80	0,48	5
Officine meccaniche	372,80	0,44	5
Produzione e lavorazione metalli	666,40	0,79	10
Sanità	4,80	0,01	6
Stampa ed editoria	0	0	2
TOTALE	84.737,60	100	157

Per il sottobacino B si riportano in Tabella 7.4 i valori di portata stimati (m³/y), la percentuale relativa a ciascuna categoria e il numero di utenze non domestiche presenti nel sottobacino B.

Tabella 7.4 – Stima della quantità di acque reflue scaricate da ciascuna categoria presente nel sottobacino B

Categoria	Portata (m³/y)	%	N° di utenze non domestiche
Alimentare	8.661,60	4,78	5
Altro	5.262,40	2,91	10
Apparecchiature elettriche ed elettroniche	84.027,20	46,39	12
Assimilabile a domestico	67.369,60	37,19	24
Attività agricole e zootecniche	5.184,00	2,86	8
Centri sportivi	0	0	0
Centro estetico	586,40	0,32	1
Edilizia	1.067,20	0,59	2
Lavorazione e commercio legno	905,60	0,50	1
Officine meccaniche	2.226,40	1,23	3
Produzione e lavorazione metalli	5.275,20	2,91	1
Sanità	0	0	0
Stampa ed editoria	584,00	0,32	1
TOTALE	181.149,60	100	68

Le utenze appartenenti alla categoria delle “Apparecchiature elettriche ed elettroniche”, pur contando un numero di dodici unità (la metà delle attività maggiormente presenti nel sottobacino che fanno parte della categoria “Assimilabile a domestico”) recapitano quasi il 50% delle acque reflue dalla zona B. Questo potrebbe avere riscontro nella caratterizzazione qualitativa delle acque reflue, le quali potrebbero contenere alcuni residui delle lavorazioni.

La Tabella 7.5 riassume le informazioni raccolte e desunte per quanto riguarda il sottobacino C.

Tabella 7.5 – Stima della quantità di acque reflue scaricate da ciascuna categoria presente nel sottobacino C

Categoria	Portata (m³/y)	%	N° di utenze non domestiche
Alimentare	0	0	1
Altro	0	0	0
Apparecchiature elettriche ed elettroniche	0	0	0
Assimilabile a domestico	5.370,40	100	5
Attività agricole e zootecniche	0	0	2
Centri sportivi	0	0	2
Centro estetico	0	0	1
Edilizia	0	0	0
Lavorazione e commercio legno	0	0	0
Officine meccaniche	0	0	0
Produzione e lavorazione metalli	0	0	0
Sanità	0	0	2
Stampa ed editoria	0	0	0
TOTALE	5.370,40	100	13

Dall'analisi dei dati è emerso come la totalità dei reflui in arrivo al nodo C provenga dalla categoria "Assimilabile a domestico". La composizione qualitativa dei reflui campionabili in questo punto potrebbe essere caratterizzata da elevate concentrazioni di oli, grassi e tensioattivi, in funzione delle attività commerciali, produttive ed industriali raggruppate sotto la categoria "Assimilabile a domestico".

Le portate stimate, la percentuale relativa ad ogni categoria ed il numero di utenze non domestiche presenti nel sottobacino D sono riportati in Tabella 7.6.

Tabella 7.6 – Stima della quantità di acque reflue scaricate da ciascuna categoria presente nel sottobacino D

Categoria	Portata (m³/y)	%	N° di utenze non domestiche
Alimentare	132,80	68,59	1
Altro	24,80	12,81	1
Apparecchiature elettriche ed elettroniche	0	0	0
Assimilabile a domestico	0	0	0
Attività agricole e zootecniche	0	0	0
Centri sportivi	0	0	0
Centro estetico	0	0	0
Edilizia	0	0	0
Lavorazione e commercio legno	36,00	18,60	1
Officine meccaniche	0	0	0
Produzione e lavorazione metalli	0	0	0
Sanità	0	0	0
Stampa ed editoria	0	0	0
TOTALE	193,60	100	3

Il numero di attività commerciali, produttive ed industriali presenti in questo sottobacino è costituito da sole tre unità. La zona D è a vocazione prevalentemente domestica; la maggiore quantità convogliata nella rete fognaria per le utenze non domestiche della zona D proviene dalla categoria "Alimentare" (68,59%); le categorie "Lavorazione e commercio legno" (18,59%) e "Altro" (12,81%) producono il restante 31,4% di refluo recapitato al nodo D. Anche in questo caso le caratteristiche qualitative delle acque reflue non dovrebbero discostarsi dalla composizione tipica di un refluo urbano domestico.

7.2 – Rete fognaria

7.2.1 – Caratterizzazione delle acque reflue

In ciascun punto rappresentativo dei quattro sottobacini dell'impianto di depurazione oggetto dello studio è stato effettuato un campionamento puntuale delle acque reflue ai fini della caratterizzazione; non è stato possibile effettuare un campionamento sulle 24 ore per la particolare configurazione della rete fognaria, costituita da condotte flangiate in corrispondenza dei chiusini; data questa particolare tecnica realizzativa non è stato possibile effettuare l'installazione di autocampionatori per un monitoraggio giornaliero delle acque reflue.

Durante la campagna di campionamento, inoltre, sono state individuate altre due condotte secondarie, una nel sottobacino A ed una nel sottobacino B non presenti nella cartografia esistente. In ognuna di queste condotte (denominate rispettivamente F e G) è stato prelevato un campione di acque reflue.

In Tabella 7.7 sono riportati i risultati della caratterizzazione delle acque reflue.

Per l'interpretazione dei dati della caratterizzazione delle acque reflue si è fatto riferimento alla composizione tipica dei reflui domestici non trattati (cfr. Tabella 3.6 – Metcalf & Eddy, 2006), al fine di classificare le acque reflue recapitate in rete fognaria in funzione del carico inquinante.

Tabella 7.7 – Caratterizzazione delle acque reflue prelevate nei diversi punti della rete fognaria del bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

	Punti di Campionamento					
	A	F	B	G	C	D
Azoto ammoniacale – mg/l	74,1	57,8	110,1	27,1	34,5	29,2
Azoto nitrico – mg/l N	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,2
BOD ₅ – mg/l O ₂	263	201	398	15	76	207
COD - mg/l O ₂	541	427	893	73	170	452
BOD ₅ /COD	0,48	0,47	0,44	0,2	0,45	0,46
pH	8,1	8,1	8,5	7,9	8	7,7
Conducibilità elettrica a 20°C	1045	978	1147	1827	848	936
Fenoli volatili (come indice fenolo)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fenoli totali – mg/l	3,93	3,31	3,64	0,69	1,23	2,87
Fosforo totale – mg/l P	8,2	6,9	9,3	5,9	3,3	4,4
Grassi e oli animali e vegetali – mg/l	< 0,05	1,46	4,04	0,26	0,5	17,48
Oli minerali – mg/l	< 0,05	0,62	1,76	0,18	0,27	2,44
Solventi aromatici – mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Tensioattivi anionici – mg/l	3,16	2,9	1,4	< 0,1	3,81	1,2
Alluminio – mg/l Al	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Arsenico – µg/l As	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cadmio – mg/l Cd	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cromo totale – mg/l Cr	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Ferro – mg/l Fe	0,12	0,169	0,826	0,826	0,0291	0,0637
Manganese – mg/l Mn	3,66	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Mercurio – mg/l Hg	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Nichel – mg/l Ni	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Piombo – mg/l Pb	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Rame – mg/l Cu	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Zinco – mg/l Zn	0,06	0,18	0,06	0,06	0,09	< 0,05

In Figura 7.10 sono riportati i valori di BOD₅ e COD nei punti di campionamento della rete fognaria, in base ai quali è possibile classificare i punti A, F e D come reflui con un medio carico inquinante; per il punto C ricadente in un sottobacino a prevalente vocazione civile, il BOD₅ e il COD sono rispettivamente pari a 76

e 170 mg/l, in linea con i valori di un refluo a basso carico. I valori massimi, tipici di un refluo a medio-alto carico ($BOD_5 = 398$ mg/l e $COD = 893$ mg/l), sono stati rilevati nelle acque reflue prelevate nel punto B.

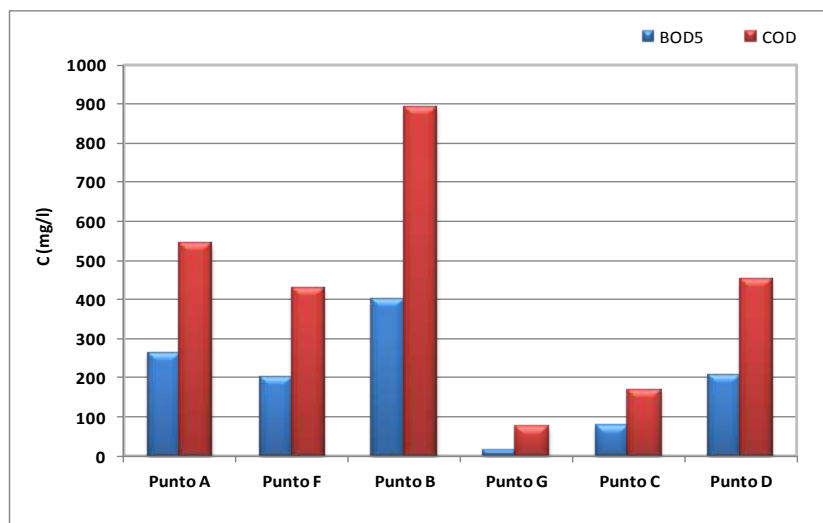


Figura 7.10 – BOD₅ e COD nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

Per tutti i punti di campionamento, tranne che per il punto G, il rapporto BOD₅/COD, che definisce la biodegradabilità del refluo, rientra nell'intervallo tipico dei reflui non trattati (0,3-0,8), con valore medio pari a 0,45. Il rapporto BOD₅/COD più elevato è stato ottenuto per il punto A del sottobacino A (0,48), nel quale sono presenti la maggior parte delle attività commerciali, industriali e produttive del bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio (cfr. § 7.1 – FASE III). Il rapporto BOD₅/COD calcolato per le acque reflue campionate nel sottobacino B (pari a 0,44), caratterizzato dalla presenza di attività produttive, industriali e produttive, è paragonabile al rapporto BOD₅/COD ottenuto per le acque reflue prelevate nei sottobacini C e D (rispettivamente pari a 0,45 e 0,46) a vocazione prevalentemente civile. Ne consegue che nel punto B del sottobacino B vengono convogliate acque reflue aventi caratteristiche qualitative in linea con quelle di un tipico refluo urbano. Per il punto G, infine, si è ottenuto il più basso valore del rapporto BOD₅/COD (0,2), ad indicare la presenza nelle acque reflue di sostanze non completamente trattabili biologicamente.

In Figura 7.11 è riportata la concentrazione di $N-NH_4^+$ e $N-NO_3^-$ nelle acque reflue campionate nei punti della rete fognaria. Per le acque reflue campionate nei punti A, F e B, i valori della concentrazione permettono di classificare i reflui ad alto carico, mentre per i punti G, C e D a medio carico. In particolare, il punto B presenta la concentrazione maggiore di azoto ammoniacale ($N-NH_4^+$), pari a 110 mg/l.

Il pH nei campioni di acque reflue analizzate è pressoché costante e circa pari ad 8 (Figura 7.12).

I valori della conducibilità elettrica delle acque reflue prelevate nei diversi punti della rete fognaria sono variabili in funzione del punto di campionamento e di conseguenza del sottobacino di riferimento, come è possibile osservare in Figura 7.13. In particolare, per i punti A ed F, entrambi nel sottobacino A, la conducibilità delle acque reflue è pari a circa 1000 $\mu S/cm$. Le acque reflue prelevate nei punti B e G, individuati entrambi nel sottobacino B, presentano una conducibilità elettrica variabile: nel punto B, la conducibilità elettrica è pari a 1100 $\mu S/cm$ mentre nel punto G è pari a circa 1800 $\mu S/cm$. Infine, nei punti C e D, ricadenti rispettivamente nel sottobacino C e D, la conducibilità elettrica è pari a circa 900 $\mu S/cm$.

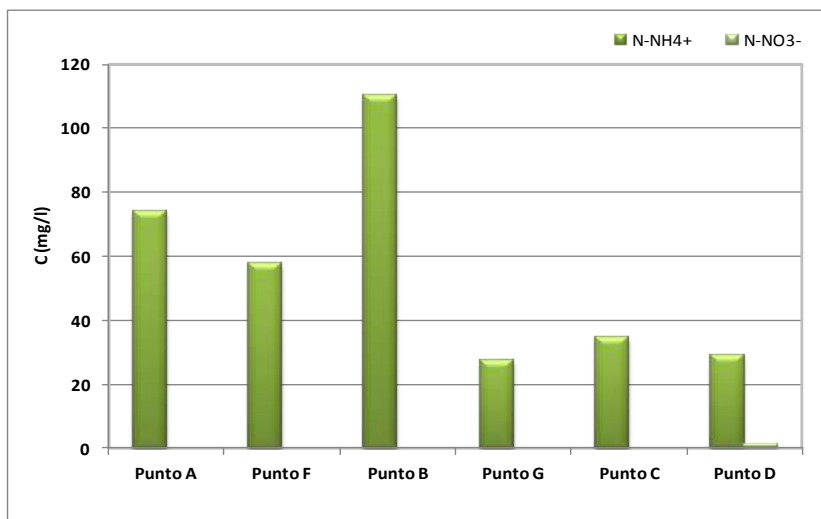


Figura 7.11 – Concentrazioni di $N-NH_4^+$ e $N-NO_3^-$ nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

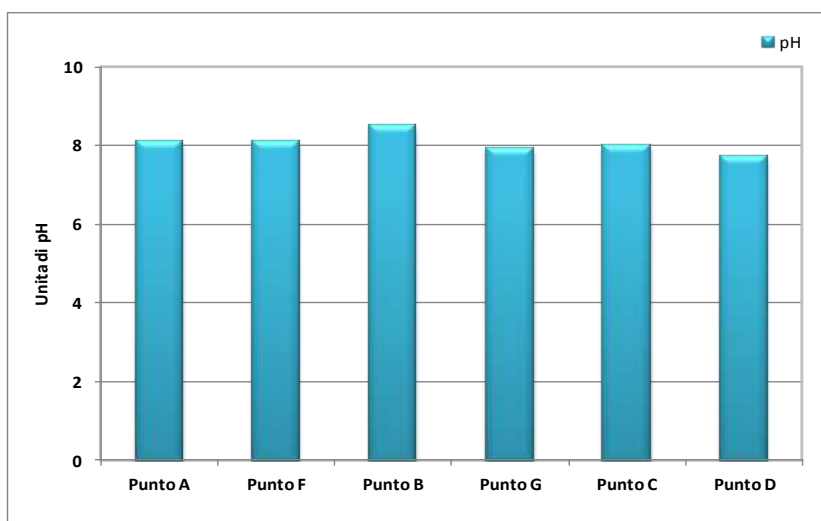


Figura 7.12 – pH delle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

La concentrazione dei Fenoli totali nelle acque reflue prelevate nei diversi punti della rete fognaria è riportata in Figura 7.14. Dal grafico in figura è possibile notare come nei punti A, F e B, ricadenti rispettivamente nei sottobacini A e B, la concentrazione sia di circa 4 mg/l. La presenza di questi composti nelle acque reflue prelevate nei sottobacini A e B è imputabile alla presenza di attività produttive ed industriali. In particolare, i composti fenolici sono sostanze organiche frequentemente presenti nei tessuti vegetali ed in particolare nelle foglie, nei fiori, nelle radici e nei frutti della piante. Per questo motivo una elevata frazione di questi composti si ritrova nei reflui delle industrie agro-alimentari (olearie, vinicole, ecc.).

Nelle acque reflue prelevate nel punto G del sottobacino B, invece, la concentrazione dei Fenoli totali è di circa 0,7 mg/l mentre nelle acque reflue prelevate nei sottobacini C e D è pari rispettivamente a 1,23 mg/l e 2,87 mg/l. Le concentrazioni dei Fenoli totali più basse (punti C e D) confermano l'analisi territoriale effettuata sui sottobacini, confermando la vocazione prevalentemente civile dei sottobacini C e D.

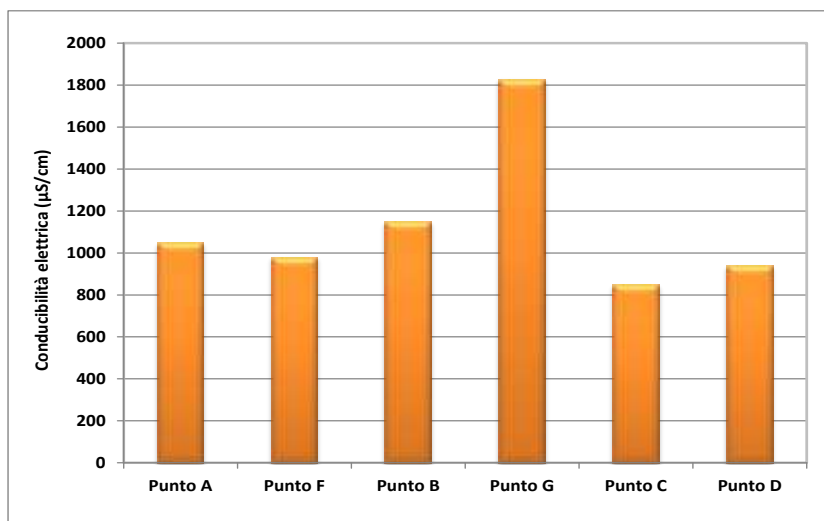


Figura 7.13 – Conducibilità elettrica delle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

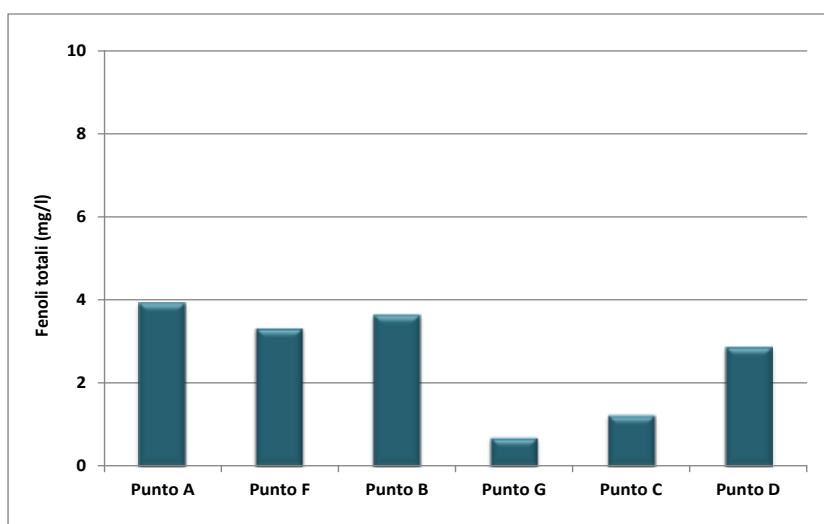


Figura 7.14 – Concentrazione dei Fenoli totali nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

Nel grafico di Figura 7.15 è riportata la concentrazione di Fosforo totale nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria. Dal grafico si evince che la concentrazione di Fosforo totale è variabile da un minimo di circa 3 mg/l nelle acque reflue prelevate nel sottobacino C ad un massimo di circa 9 mg/l nelle acque reflue prelevate nel punto B del sottobacino B.

In particolare, le acque reflue campionate nei punti A, F e G presentano un carico di Fosforo totale medio rispetto alla composizione tipica di reflui domestici non trattati (cfr. Capitolo 3, Tabella 3.6), con valori rispettivamente pari a 8,2 mg/l, 6,9 mg/l e 5,9 mg/l. Le acque reflue prelevate nel punto B del sottobacino B, invece, presentano un carico di Fosforo totale medio-alto, mentre nei punti C e D dei sottobacini C e D, il carico di Fosforo totale è basso rispetto alla composizione tipica di reflui domestici non trattati (cfr. Capitolo 3, Tabella 3.6). Anche la concentrazione di Fosforo totale conferma quanto emerso dall'analisi territoriale del bacino dell'impianto di depurazione oggetto dello studio.

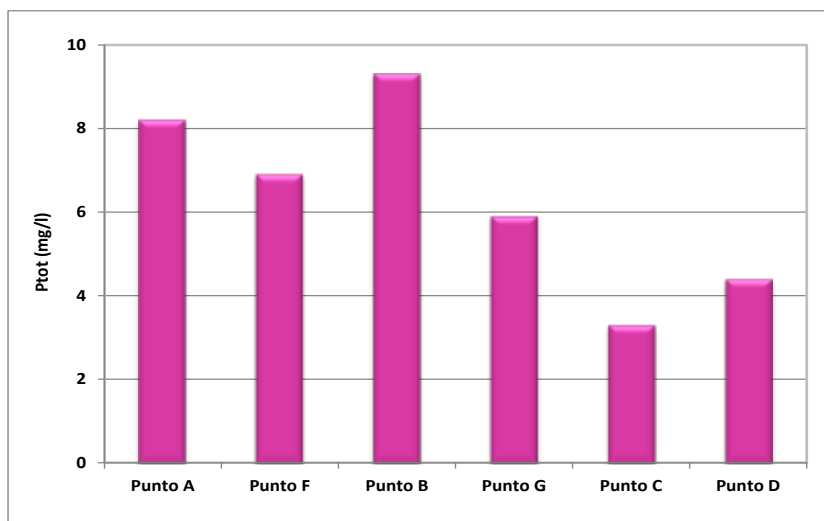


Figura 7.15 – Concentrazione di Fosforo totale nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

La concentrazione di Grassi e oli animali e vegetali e Oli minerali nelle acque reflue prelevate nei diversi punti della rete fognaria è riportata nel grafico di Figura 7.16. In particolare, la concentrazione massima (circa 18 mg/l) di Grassi e oli animali e vegetali è stata riscontrata nelle acque reflue prelevate nel sottobacino D a prevalente vocazione civile.

Nei restanti punti di campionamento, la concentrazione di Grassi e oli animali e vegetali è compresa tra 0,26 mg/l nel punto G e 4 mg/l nel punto B.

La concentrazione massima di Oli minerali è stata riscontrata nelle acque reflue prelevate nel punto B e nel punto D, con valore di circa 2 mg/l. Negli altri punti di campionamento, la concentrazione è risultata inferiore ad 1 mg/l per i punti F, G e C e al di sotto del limite di rilevabilità per il punto A.

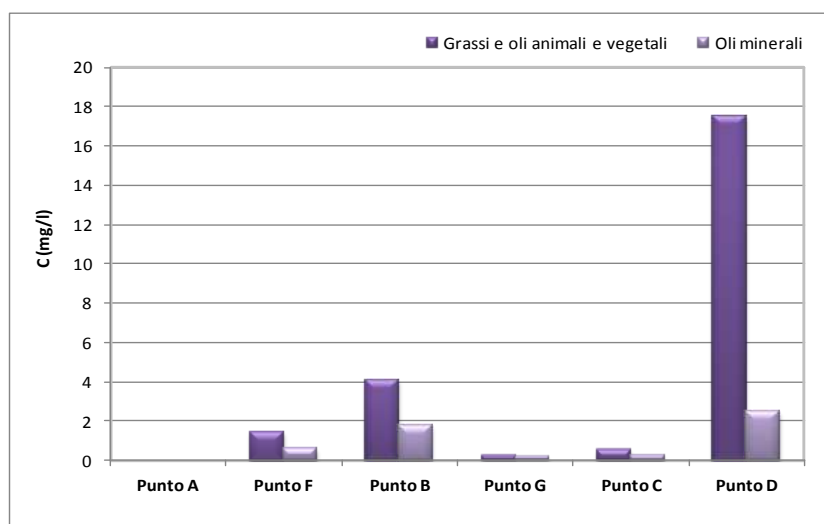


Figura 7.16 – Concentrazione di Grassi e oli animali e vegetali e Oli minerali nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

Le concentrazioni di Tensioattivi anionici (Figura 7.17) sono risultate significative nelle acque reflue prelevate nel punto C (circa 3,8 mg/l) e nei punti A ed F (rispettivamente pari a circa 3 mg/l). Negli altri

punti di campionamento sono state misurate concentrazioni di circa 1 mg/l, punti B e D, e nel caso del punto G, inferiori al limite di rilevabilità.

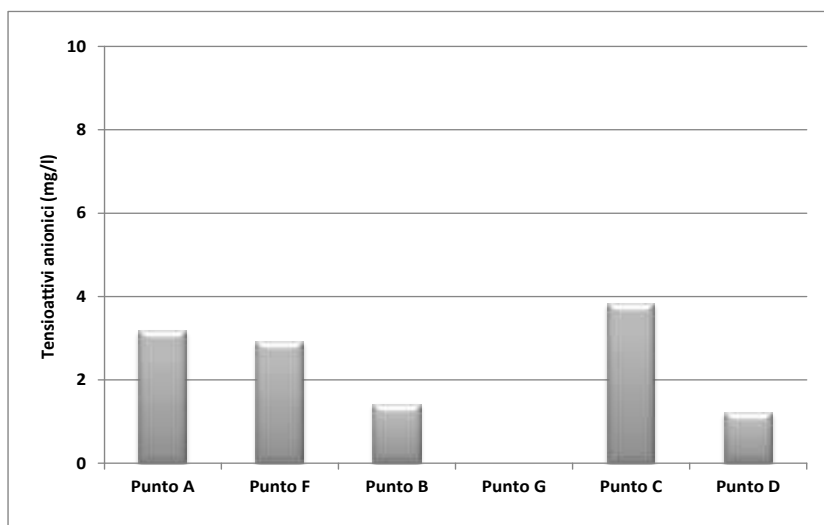


Figura 7.17 – Concentrazione di Tensioattivi anionici nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

I metalli (Figura 7.18) presenti in concentrazioni maggiori sono il ferro, con concentrazione massima pari a 0,17 mg/l nel punto C, il manganese, il cui valore massimo è di 3,66 mg/l nel punto A e lo zinco, per il quale la concentrazione è pari a 0,18 mg/l nel punto di campionamento F. Gli altri metalli sono assenti o in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità. In base all'analisi dei dati si può affermare, inoltre, che nei punti A e B vengono recapitate acque reflue con caratteristiche più vicine a quelle di un tipico refluo misto, mentre nei punti C e D acque reflue con caratteristiche più vicine a quelle di un refluo di tipo civile.

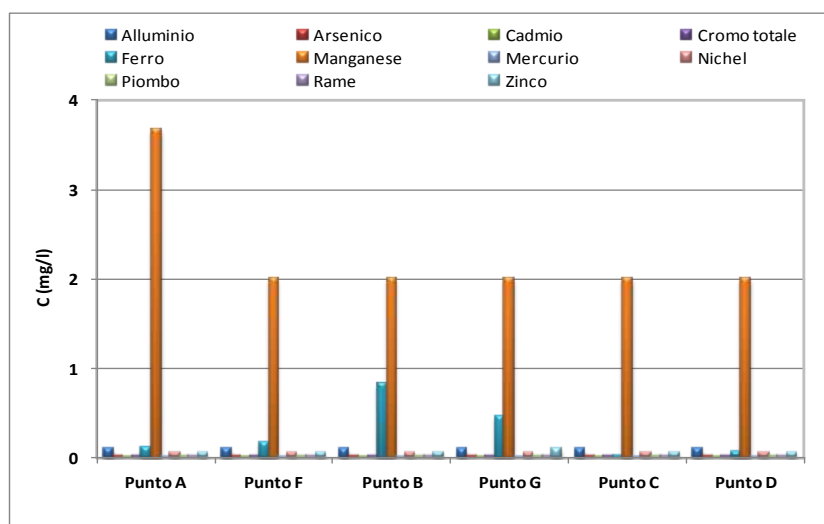


Figura 7.18 – Concentrazione di Metalli pesanti nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

7.2.2 – Interferenti Endocrini

In Tabella 7.8 si riportano le concentrazioni degli Interferenti Endocrini di interesse misurate nelle acque reflue prelevate nei diversi punti della rete fognaria. I valori rappresentano la media di due letture effettuate al GC/MS.

Per la particolare configurazione della rete fognaria (chiusini flangiati) non è stato possibile installare auto campionatori per monitorare l'andamento degli analiti di interesse nel tempo.

Le concentrazioni riportate in Tabella 7.8, quindi, sono riferite ad un campionamento manuale e di conseguenza devono essere considerate come dati puntuali.

Tabella 7.8 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini (ng/l) nei diversi punti della rete fognaria

Interferenti Endocrini (ng/l)	Punti di Campionamento					
	A	F	B	G	C	D
4-Nonilfenolo (4-NP)	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	11,77 ⁽³⁾	39,77 ⁽³⁾	48,80 ⁽³⁾
Bisfenolo A (BPA)	362,10	88,74	5051,08	603,17	150,95	337,49
Estrone (E1)	119,28	32,67	55,89	90,17	23,85	50,09
17β-Estradiolo (E2)	24,70	6,02	7,54	< LOD ⁽¹⁾	2,74	10,57
17α-Etinilestradiolo (EE2)	1405,20	589,17	427,63	232,79	732,26	4015,08

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

I valori di 4-Nonilfenolo (Figura 7.19) sono risultati tutti inferiori al limite di quantificazione del metodo (LOQ), e nel caso dei punti A, B e F anche inferiori al limite di rilevabilità (LOD).

Le concentrazioni misurate nei campioni di acque reflue prelevati dai punti di campionamento G, C e D sono risultate comprese tra il limite di rilevabilità (LOD) e il limite di quantificazione (LOQ); pertanto i valori riportati in Tabella 7.8 e graficati in Figura 7.19 sono rappresentativi solo della presenza del 4-NP nelle acque reflue ma non della sua quantità.

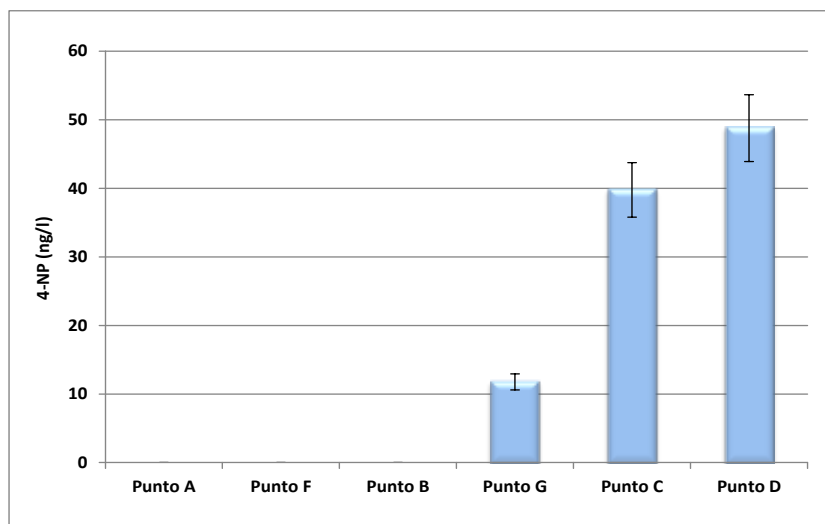


Figura 7.19 – Concentrazione di 4-Nonilfenolo nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

La presenza del 4-NP nei campioni di acque reflue prelevati nei punti C e D, ricadenti nei sottobacini C e D a prevalente vocazione civile, risulta non in linea con quanto emerso dall'analisi territoriale, poiché tra le principali fonti di rilascio del 4-NP vi è la cessione all'ambiente acquatico durante la produzione industriale

di Alchilfenoli (AP) e Alchilfenoli Polietossilati (APEO) (cfr. Capitolo 5 § 5.3.1). Di conseguenza, la presenza del 4-NP sarebbe dovuta essere più significativa nelle acque reflue prelevate nei punti di campionamento ricadenti nei sottobacini A e B.

Il Bisfenolo A (Figura 7.20) è stato individuato in tutti i campioni di acque reflue prelevati in rete fognaria, in un range di concentrazioni che va da un minimo di circa 90 ng/l ad un massimo di circa 5000 ng/l. In particolare, la concentrazione massima è stata misurata nel campione prelevato nel punto di campionamento B del sottobacino B. Nei campioni di acque reflue prelevate nei punti C e D ricadenti nei sottobacini a prevalente vocazione civile, le concentrazioni misurate sono rispettivamente pari a 150 ng/l e 350 ng/l.

La presenza del BPA nelle acque reflue campionate è imputabile sia allo scarico “diretto” delle attività produttive e industriali (sottobacino A e B) e sia allo scarico “indiretto” derivante dalla lisciviazione dal prodotto finale contenente BPA, ipotizzabile nei sottobacini C e D (cfr. Capitolo 5 § 5.3.1).

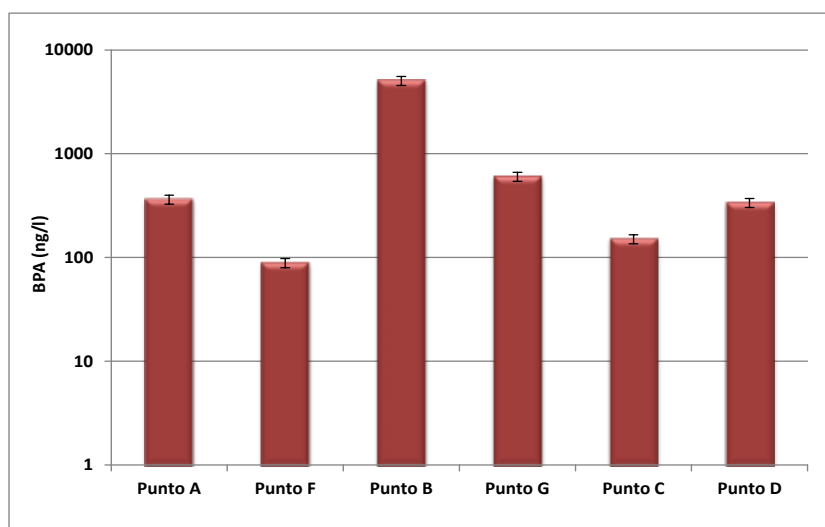


Figura 7.20 – Concentrazione di Bisfenolo A nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

Gli ormoni naturali, Estrone e 17 β -estradiolo, sono stati riscontrati in concentrazioni variabili nei diversi punti di campionamento della rete (Figure 7.21 e 7.22).

In particolare, l’estrone è stato misurato in un range di concentrazioni che va da un minimo di circa 24 ng/l (acque reflue prelevate nel punto C) ad un massimo di circa 120 ng/l (punto A). Dall’analisi dei dati, è possibile inoltre osservare come le concentrazioni maggiori di estrone siano state rilevate nel sottobacino A (punto A) e nel sottobacino B (punto G); questi valori sono in linea con quanto emerso dall’analisi territoriale, secondo la quale i sottobacini A e B sono a vocazione mista, civile e commerciale.

Per quanto riguarda il 17 β -estradiolo, le concentrazioni misurate nei campioni di acque reflue sono risultate variabili in un range di pochi ng/l fino ad un massimo di 25 ng/l. Quest’ultimo valore è stato rilevato nel campione di acque reflue prelevato nel punto di campionamento A del sottobacino A.

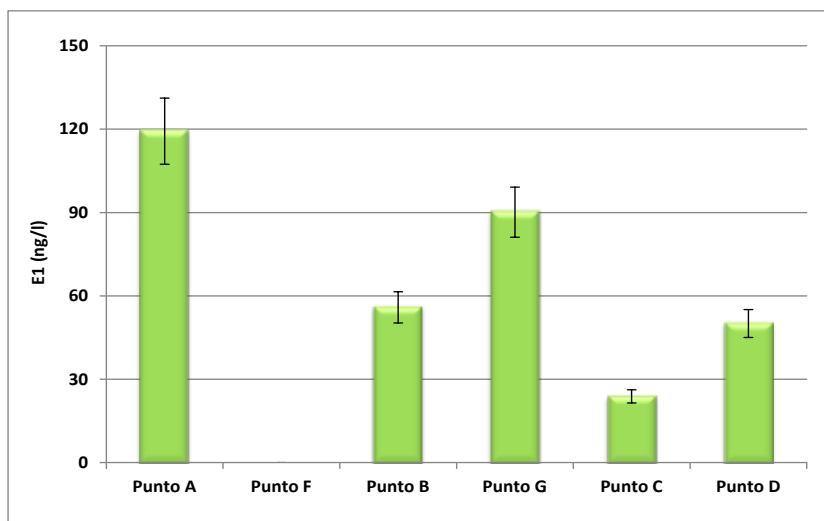


Figura 7.21 – Concentrazione di Estrone nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

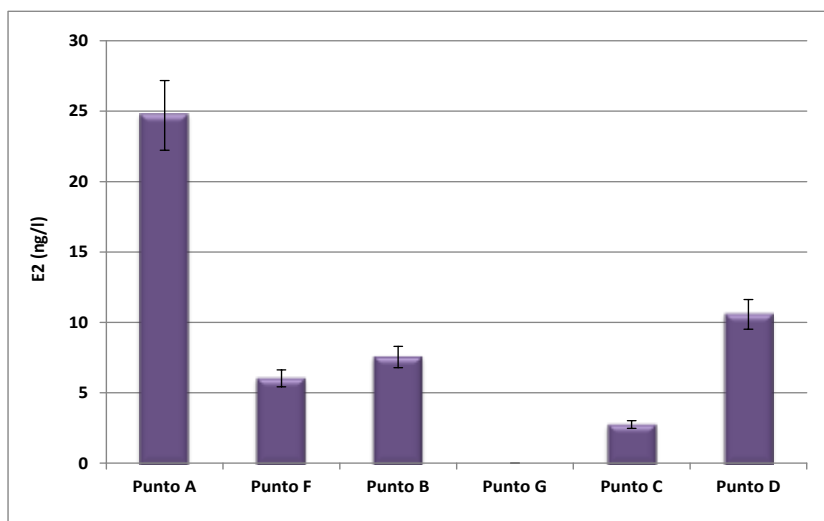


Figura 7.22 – Concentrazione di 17β-Estradiolo nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

L'ormone sintetico 17α-Etinilstradiolo è stato rilevato, invece, a concentrazioni maggiori rispetto agli ormoni naturali in tutti i punti di campionamento e in particolar modo nel punto di campionamento A (1405 ng/l) e nel punto di campionamento D (4015 ng/l), come riportato nel grafico di Figura 7.23.

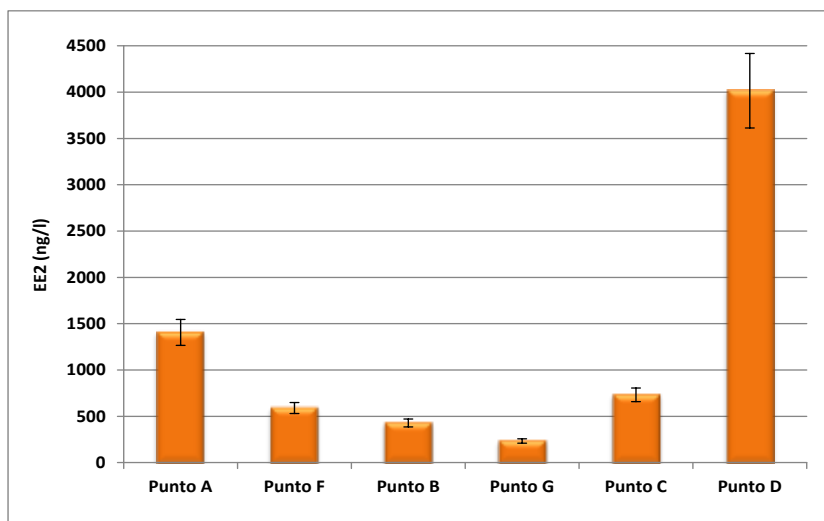


Figura 7.23 – Concentrazione di 17α-Etinilestradiolo nelle acque reflue prelevate nei diversi punti di campionamento della rete fognaria

Le analisi sui campioni di acque reflue hanno evidenziato come la concentrazione maggiore di EE2 sia stata misurata nel sottobacino D, a vocazione esclusivamente civile.

Al fine di valutare le caratteristiche qualitative “d’insieme” delle acque reflue prodotte in ciascun sottobacino, nelle Figure 7.24, 7.25 e 7.26 sono state riportate le concentrazioni degli Interferenti Endocrini oggetto dello studio per ciascun punto di campionamento. I grafici sono stati abbinati in funzione dell’appartenenza ad un sottobacino (Figure 7.24 e 7.25) e in funzione della vocazione prevalentemente civile che caratterizza i sottobacini C e D (Figura 7.26).

In Figura 7.24 sono riportate le concentrazioni degli Interferenti Endocrini oggetto dello studio misurate nei punti di campionamento A ed F, appartenenti al sottobacino A. Dai grafici si evince che fatta eccezione per l’Estrone che non è stato rilevato nel punto F, si mantengono le proporzioni tra BPA, E2 ed EE2 nei due punti di campionamento, anche se in A le concentrazioni sono di un ordine di grandezza superiore rispetto ad F. È possibile affermare, di conseguenza, che le caratteristiche qualitative della acque reflue prodotte nel sottobacino A, pur prelevando campioni in punti diversi della rete fognaria, sono pressoché omogenee in termini di Interferenti Endocrini.

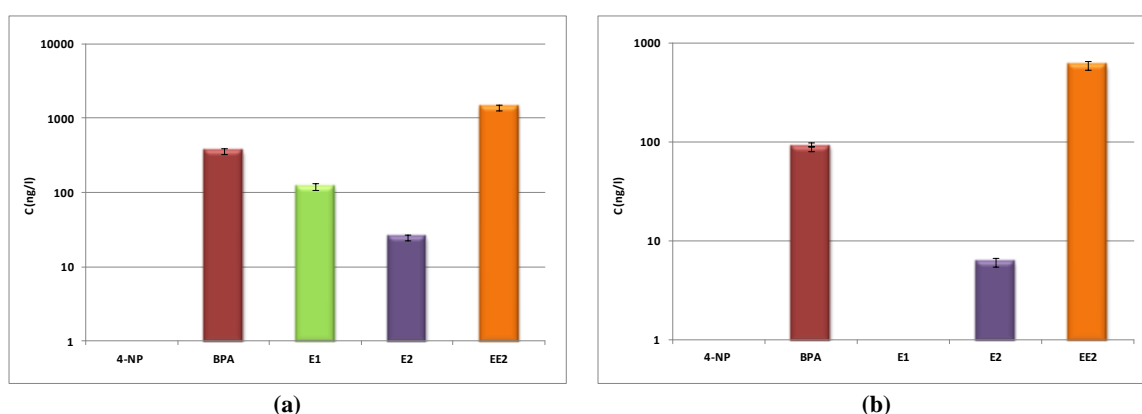


Figura 7.24 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue prelevate nei punti di campionamento A (a) ed F (b) della rete fognaria del sottobacino A

Per quanto riguarda i punti di campionamento B ed G, dal grafico di Figura 7.25 è possibile notare che anche nel sottobacino B si mantiene la proporzione tra BPA, E1 ed EE2, anche se con diverso ordine di

grandezza (maggiore per B). Anche in questo caso, dunque, le caratteristiche qualitative delle acque reflue appaiono omogenee in termini di contenuto di Interferenti Endocrini.

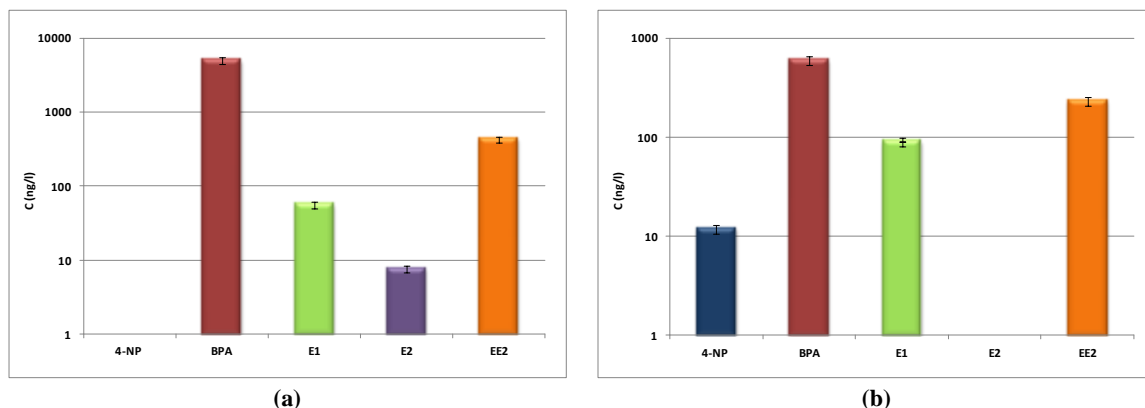


Figura 7.25 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue prelevate nei punti di campionamento B (a) e G (b) della rete fognaria del sottobacino B

Nei punti di campionamento C e D, appartenenti rispettivamente ai sottobacini C e D, come mostrato in Figura 7.26, si osserva la proporzionalità tra gli Interferenti Endocrini misurati, come precedentemente osservato anche per i sottobacini A e B.

Si potrebbe ipotizzare, di conseguenza, che sottobacini caratterizzati da una stessa tipologia di utenze, generano un refluo con caratteristiche qualitative simili in termini di Interferenti Endocrini.

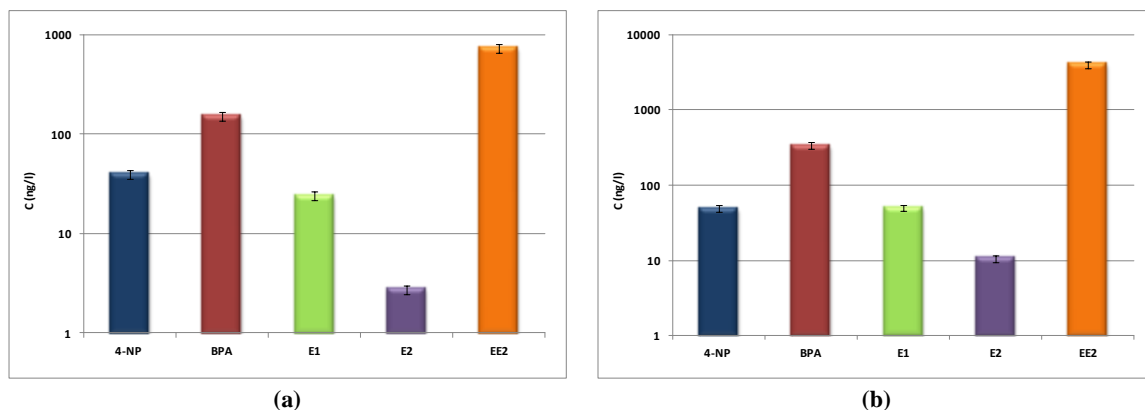


Figura 7.26 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue prelevate nei punti di campionamento C (a) e D (b) appartenenti, rispettivamente, alla rete fognaria dei sottobacini C e D

7.3 – Campionamento Ingresso/Uscita impianto di trattamento delle acque reflue

In seguito al campionamento in rete fognaria, è stata effettuata una campagna di caratterizzazione delle acque reflue in ingresso e in uscita dall'impianto di depurazione, comprendente sia i classici parametri macrodescrittori (pH, SST, SSV, COD, BOD₅, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ e metalli) che gli Interferenti Endocrini oggetto dello studio.

Il campionamento è stato realizzato manualmente in quanto non è stato possibile installare un autocampionatore né in corrispondenza dell'ingresso all'impianto, né in corrispondenza dell'uscita dell'effluente depurato. I campioni, pertanto, sono stati prelevati dalle ore 8,20 alle ore 15,30 in concomitanza con l'orario di gestione e manutenzione dell'impianto da parte del personale addetto.

Per tale ragione non è stato possibile valutare le efficienze di rimozione degli analiti di interesse in quanto

i campioni prelevati in uscita non sono correlabili, in funzione del tempo di residenza idraulica teorico, con i campioni prelevati in ingresso.

I campioni, subito dopo essere stati prelevati, sono stati trasferiti in bottiglie di vetro color ambra, conservati in frigorifero a 4°C e successivamente trasferiti in laboratorio per le analisi.

7.3.1 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso all'impianto

In Tabella 7.9 sono riportati i risultati della caratterizzazione delle acque reflue in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio.

Tabella 7.9 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

ID campione	C1 08:20	C2 09:20	C3 10:20	C4 11:20	C5 12:20	C6 13:20	C7 14:20	C8 15:20
pH	6,95	7,70	7,50	7,40	7,23	7,40	7,30	7,10
SST [mg/l]	1396	165,3	692	336	376	209	414,7	450
SSV [mg/l]	175	20,8	129,4	48,9	67,4	29,6	61	70
BOD ₅ [mg/l]	865	198	222	216	186	234	252	378
COD [mg/l]	1839	370,7	487,8	302,4	390,2	390,2	370,7	624,4
BOD ₅ /COD	0,47	0,53	0,45	0,72	0,48	0,60	0,70	0,61
N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	44,56	49,64	37,51	44,03	38,57	34,41	27,53	29,40
N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	0	0	0	0	0	0	0	0
N-NO ₃ ⁻ [mg/l]	0	0	0	0	0	0	0	0
Al [mg/l]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As [µg/l]	2,17	1,64	1,20	1,63	1,66	2,65	2,08	2,43
Cd	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cr tot [µg/l]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe [µg/l]	116	80	110	80	100	100	130	120
Hg [µg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Mn [mg/l]	220	100	170	120	170	50	170	100
Ni [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Pb [mg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Zn [µg/l]	307	51	65	121	104	93	116	120

Il pH presenta un andamento pressoché costante nel periodo investigato, con un valore medio pari a 7,3 unità di pH (Figura 7.27).

Come mostrato in Figura 7.28 la concentrazione dei Solidi Sospesi Totali nelle acque reflue è variabile nel tempo, con un valore massimo (circa 1400 mg/l) in corrispondenza del campione prelevato alle ore 8:20 ed un valore minimo (circa 200 mg/l) in corrispondenza del campionamento delle ore 13:20. La concentrazione media dei Solidi Sospesi Totali nel periodo investigato è pari a circa 400 mg/l.

I Solidi Sospesi Volatili, invece, hanno mostrato un andamento pressoché costante nel tempo, con un valore medio pari a circa 60 mg/l.

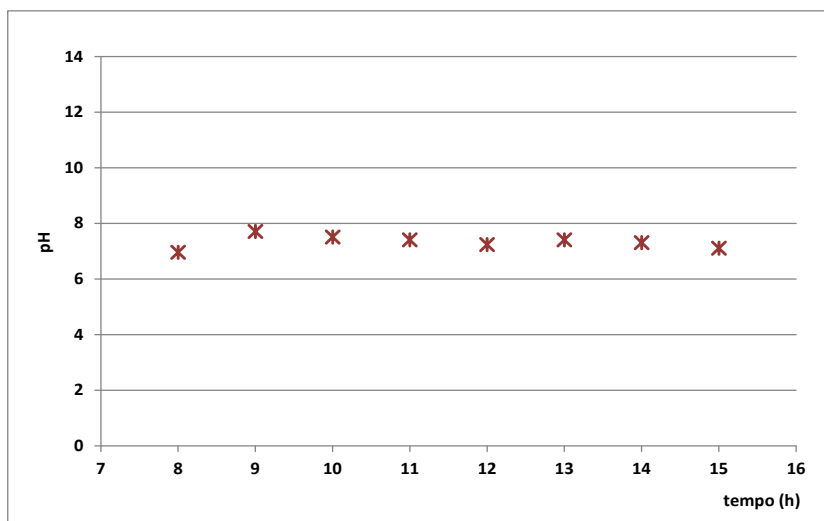


Figura 7.27 – Andamento temporale del pH delle acque reflue prelevate in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

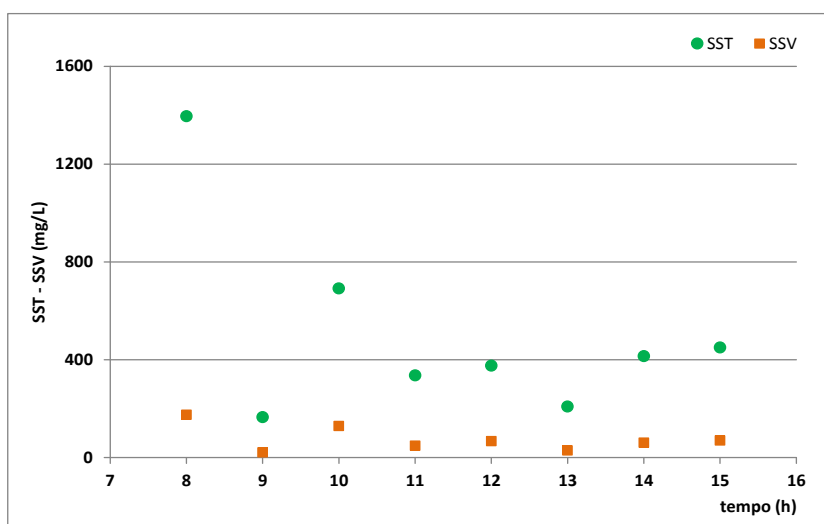


Figura 7.28 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nelle acque reflue prelevate in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

Il BOD₅ (Figura 7.29) è pressoché costante per tutti i campioni analizzati e pari a circa 200 mg/l, ad eccezione dei campioni prelevati alle ore 08:20 e alle ore 15:00 che presentano un valore di circa 900 mg/l e di circa 400 mg/l, rispettivamente.

L'andamento nel tempo del COD in ingresso all'impianto di depurazione è sovrapponibile alla curva del BOD₅, ma, come atteso, traslata verso l'alto, con concentrazione media pari a circa 400 mg/l. Anche per il COD sono state misurate concentrazioni più elevate rispetto all'andamento medio nel campione prelevato alle ore 08:20 (circa 1900 mg/l) e nel campione prelevato alle ore 15 (circa 600 mg/l).

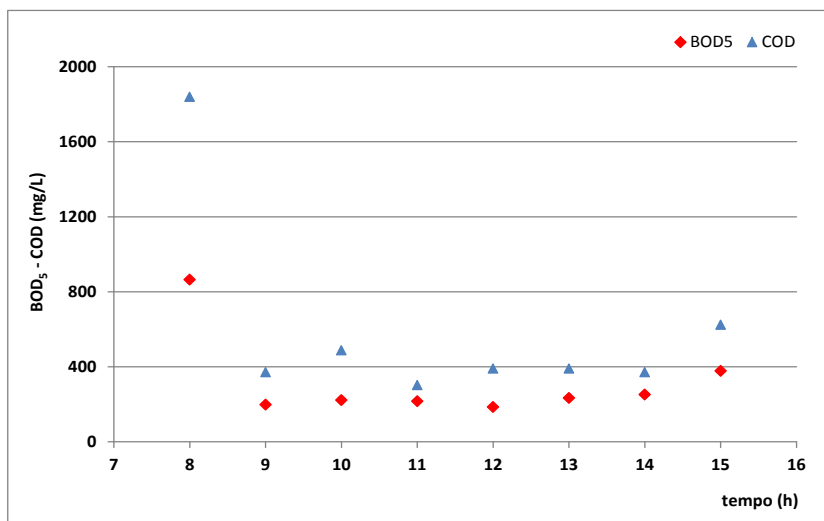


Figura 7.29 – Andamento temporale del BOD₅ e del COD nelle acque reflue prelevate in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

Il rapporto BOD₅/COD presenta valori compresi tra 0,45 e 0,72; il refluo pertanto è idoneo al trattamento biologico.

Dall'analisi dei dati dei Soliti Sospesi Totali, del BOD₅ e del COD, è possibile ipotizzare che il primo punto della serie (campione prelevato alle ore 08:20) possa rappresentare un punto di picco mattutino di carico inquinante.

Le concentrazioni di Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio sono riportate nel grafico di Figura 7.30.

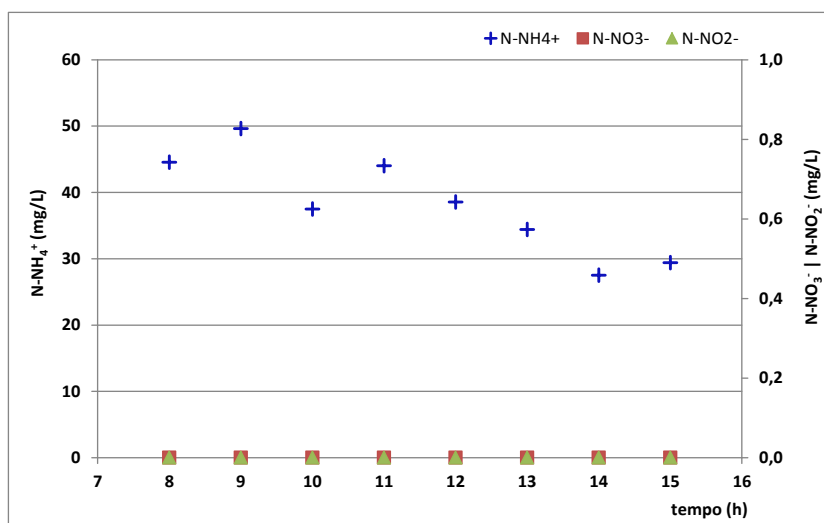


Figura 7.30 – Andamento temporale dell'Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nelle acque reflue prelevate in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

Si osserva un andamento lievemente decrescente dell'Azoto ammoniacale, con concentrazione massima in corrispondenza del campione prelevato alle ore 09:20 ed una concentrazione minima nel campione prelevato alle ore 14:20. La concentrazione media di Azoto ammoniacale in ingresso all'impianto di depurazione, pari a circa 40 mg/l, permette, in linea con le concentrazioni di BOD₅ e COD, di classificare l'influente all'impianto come refluo a medio-alto carico inquinante.

L'Azoto nitroso e l'Azoto nitrico non sono stati rilevati.

Sui campioni prelevati sono stati determinati anche i seguenti metalli: Alluminio (Al), Arsenico (As), Cadmio (Cd), Cromo totale (Cr tot), Rame (Cu), Ferro (Fe), Mercurio (Hg), Manganese (Mn), Nichel (Ni), Piombo (Pb) e Zinco (Zn).

La concentrazione di Al, Cd, Cr tot, Cu, Hg, Ni e Pb è risultata inferiore al limite di rilevabilità strumentale (cfr. Tabella 7.9). Per quanto riguarda gli altri metalli (As, Fe, Mn e Zn), sono state misurate concentrazioni variabili nel tempo (Figura 7.31). In particolare, nel campione prelevato alle ore 08:20 sono state misurate concentrazioni di Zn pari a circa 300 $\mu\text{g/l}$ e di Mn pari a circa 200 $\mu\text{g/l}$.

Le concentrazioni di As e Fe, in tutti i campioni sono risultate pressoché costanti e pari rispettivamente a circa 2 $\mu\text{g/l}$ e 200 $\mu\text{g/l}$.

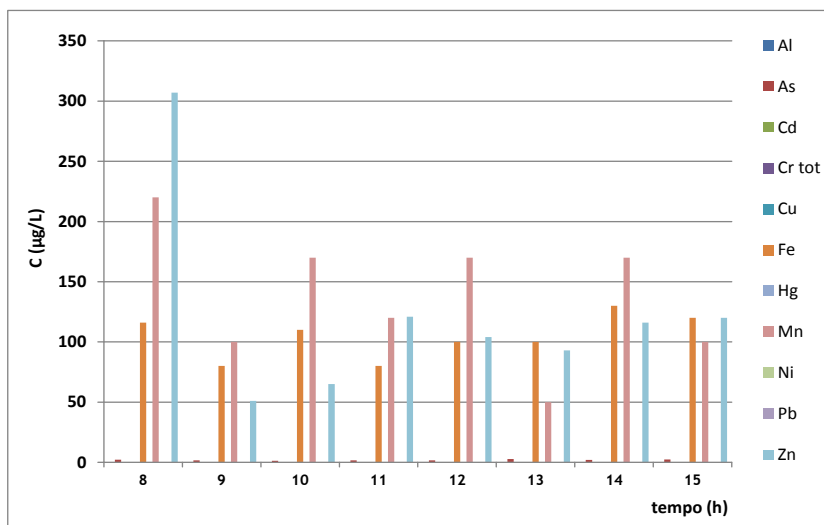


Figura 7.31 – Andamento temporale dei Metalli nelle acque reflue prelevate in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

7.3.2 – Caratterizzazione dell'effluente depurato

In Tabella 7.10 sono riportati i risultati della caratterizzazione dell'effluente depurato in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio.

Tabella 7.10 – Caratterizzazione dell’effluente depurato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio

ID campione	C9 08:30	C10 09:30	C11 10:30	C12 11:30	C13 12:30	C14 13:30	C15 14:30	C16 15:30	D. Lgs. 152/2006
pH	7,55	7,30	7,26	7,27	7,10	7,06	7,18	7,40	5.5-9.5
SST [mg/l]	12	17,7	12,7	14,7	19	15	16,3	12,7	≤ 35
SSV [mg/l]	1,2	3,6	0,9	3,6	3,9	2,3	2,6	5,6	-
BOD ₅ [mg/l]	6,2	-	-	7,8	9,6	-	-	9,2	≤ 25
COD [mg/l]	29,3	29,3	29,3	34,2	34,2	39	43,9	31,7	≤ 125
BOD ₅ /COD	0,2	-	-	0,3	0,3	-	-	0,3	-
N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	0,45	0,67	0,61	0,58	0,70	0,77	0,22	0,73	≤ 15
N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	0,09	0,07	0,13	0,29	0,39	0,34	0,30	0,24	≤ 0,6
N-NO ₃ ⁻ [mg/l]	20,09	20,13	22,76	22,99	21,58	24,90	16,02	22,07	≤ 20
Al [mg/l]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	≤ 1
As [µg/l]	2,18	2,10	2,43	2,13	2,80	2,33	2,42	2,15	≤ 0,5 ⁽¹⁾
Cd [µg/l]	< 0,005	< 0,005	10	10	< 0,005	< 0,005	10	< 0,005	≤ 0,02 ⁽¹⁾
Cr tot [mg/l]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	≤ 2
Cu [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	≤ 0,1
Fe [µg/l]	40	50	20	30	20	40	20	10	≤ 2 ⁽¹⁾
Hg [µg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	≤ 0,005 ⁽¹⁾
Mn [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	≤ 2
Ni [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	≤ 2
Pb [mg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	≤ 0,2
Zn [µg/l]	89	72	73	82	105	225	95	110	≤ 0,5 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Il limite è espresso in mg/l

L’andamento temporale del pH (Figura 7.32) è pressoché costante, con valore medio pari a 7,3 unità di pH.

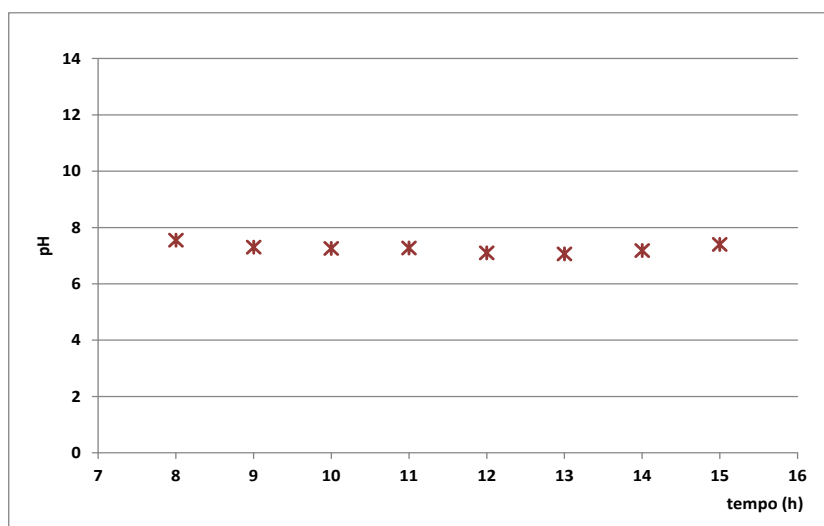


Figura 7.32 – Andamento temporale del pH dell’effluente depurato prelevato in uscita dall’impianto di depurazione oggetto dello studio

In Figura 7.33 sono riportati gli andamenti nel tempo dei Solidi Sospesi Totali (SST) e Volatili (SSV). La concentrazione dei SST oscilla intorno ad un valore medio di 15 mg/l, con valore massimo in corrispondenza del campione prelevato alle ore 12:30 (19 mg/l) ed un valore minimo prelevato alla ore 08:30 (12 mg/l). In

tutti i campioni analizzati, le concentrazioni dei SST sono inferiori al limite previsto dal D. Lgs. 152/2006 pari a 35 mg/l.

L'andamento dei SSV è pressoché costante, con valore medio pari a circa 3,5 mg/l. La concentrazione massima è stata misurata nel campione prelevato alle ore 15:30 (5,5 mg/l) mentre la concentrazione minima nel campione prelevato alle ore 10:30 (circa 1 mg/l).

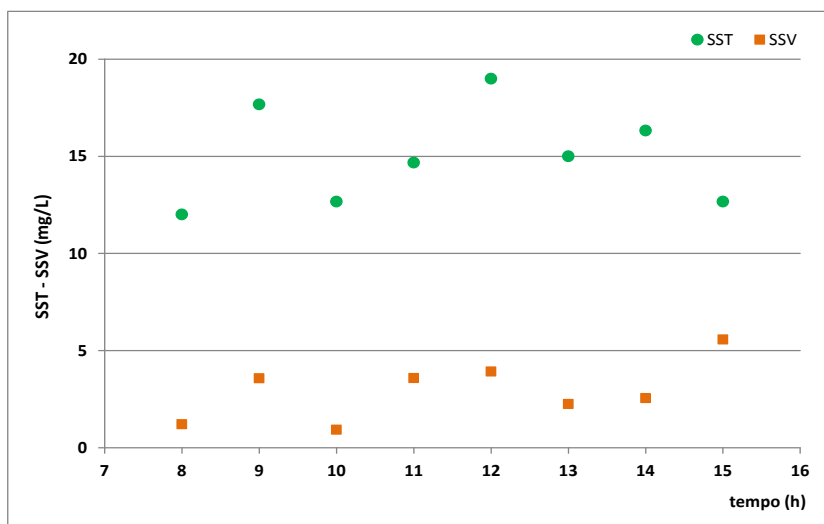


Figura 7.33 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nell'effluente depurato prelevato in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio

Per quanto riguarda la richiesta biochimica e chimica di ossigeno (Figura 7.34) per alcuni campioni il BOD₅ è risultato inferiore al limite di rilevabilità del metodo. Gli altri campioni analizzati hanno mostrato una concentrazione media di circa 8 mg/l.

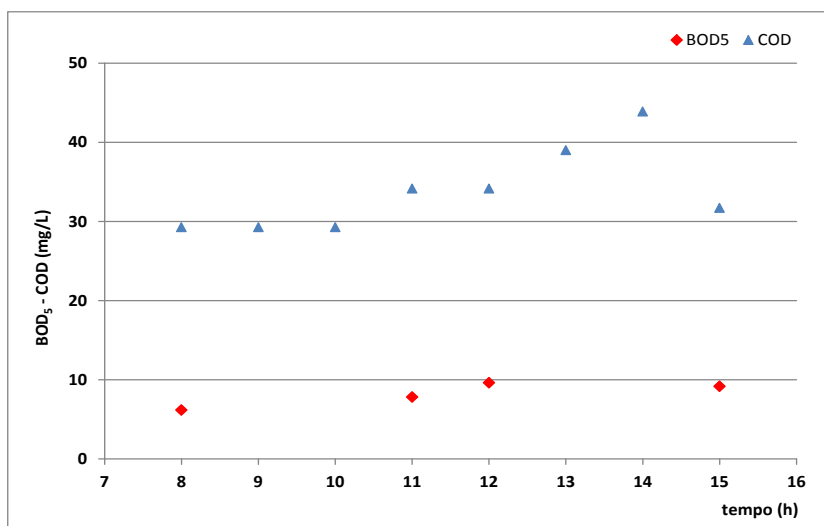


Figura 7.34 – Andamento temporale del BOD₅ e del COD nell'effluente depurato prelevato in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio

Il COD, invece, mostra un andamento crescente a partire dal campione prelevato alle ore 11:30 (circa 35 mg/l) fino al campione prelevato alle ore 14:30 (circa 45 mg/l). Tutti i campioni prelevati in uscita dall'impianto rispettano il limite allo scarico in corpo idrico superficiali stabilito dal D. Lgs. 152/2006.

È stato inoltre calcolato il rapporto BOD_5/COD per l'effluente depurato, che assume valori compresi tra 0,2 e 0,3 in accordo a quanto riportato da Metcalf & Eddy (2006).

Le concentrazioni di Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico (Figura 7.35) hanno evidenziato un andamento variabile per tutte le forme dell'Azoto analizzate. In particolare, la concentrazione di Azoto ammoniacale è compresa tra un minimo di circa 0,3 mg/l in corrispondenza del campione prelevato alle ore 14:30 ed un massimo di circa 0,8 mg/l in corrispondenza del campione prelevato alle ore 13:30. Anche l'Azoto ammoniacale, così come i SST ed il COD, rispetta i limiti allo scarico in corpo idrico superficiale stabiliti dal D. Lgs. 152/2006, pari a 15 mg/l.

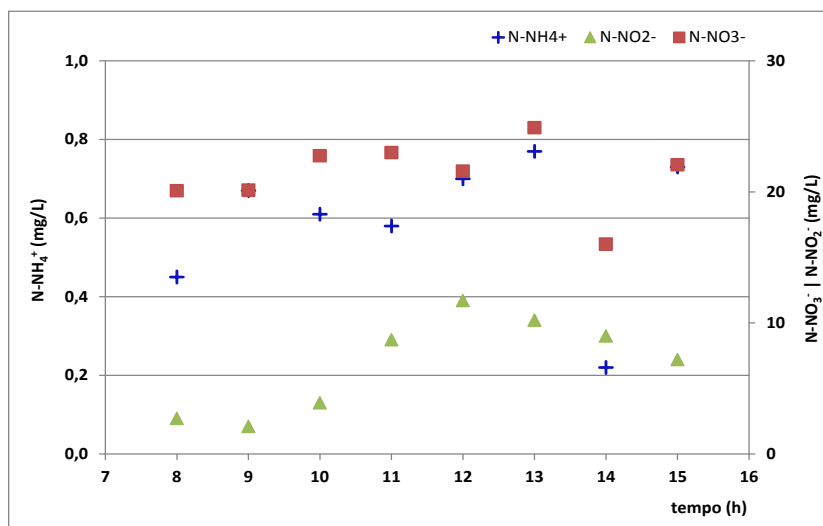


Figura 7.35 – Andamento temporale dell'Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nell'effluente depurato prelevato in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio

Le concentrazioni di Azoto nitroso e Azoto nitrico sono risultate variabili in un range compreso, rispettivamente, tra 0,07 - 0,39 mg/l e 16,02 - 24,90 mg/l.

Le analisi sui campioni prelevati in uscita dall'impianto hanno evidenziato per i metalli (Figura 7.36) concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale ad eccezione del Ferro e dello Zinco.

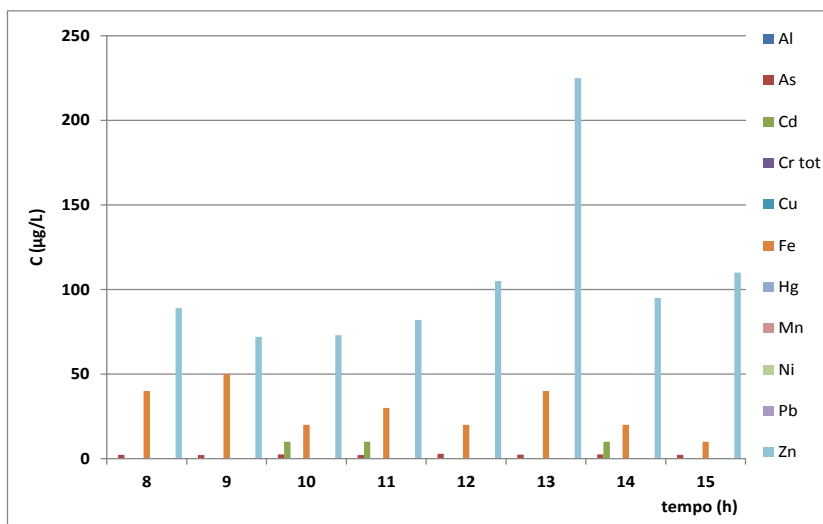


Figura 7.36 – Andamento temporale dei Metalli nell'effluente depurato prelevato in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio

In particolare, il Ferro ha mostrato un andamento pressoché costante nel tempo, con valore medio pari a circa 0,3 mg/l. Lo zinco, invece, ha mostrato una concentrazione massima in corrispondenza del campione prelevato alle ore 13:30, pari a 100 µg/l, in linea con la concentrazione misurata in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio.

7.3.3 – Interferenti Endocrini nelle acque reflue in ingresso all'impianto

I risultati delle analisi relative agli Interferenti Endocrini sui campioni prelevati in ingresso dall'impianto di depurazione oggetto dello studio sono riportati in Tabella 7.11.

Tabella 7.11 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

ID campione	C1 08:20	C2 09:20	C3 10:20	C4 11:20	C5 12:20	C6 13:20	C7 14:20	C8 15:20
4-NP [ng/l]	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾
BPA [ng/l]	184,8	83,5	155,1	237,2	3697,2	151,5	140,3	475,6
E1 [ng/l]	69,1	53,9	44,8	44,3	43,7	39,8	18,3	49,6
E2 [ng/l]	35,2	1,0	6,8	10,4	90,3	11,5	0,4	42
EE2 [ng/l]	98,3	422,4	258,9	1379,1	772,8	1439,8	797,8	1319,2

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Mentre il 4-Nonilfenolo è risultato sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale, il Bisfenolo A (Figura 7.37) ha evidenziato un andamento nel tempo pressoché variabile durante tutto il periodo investigato, ad eccezione del campione prelevato alle ore 12:20. In corrispondenza di questo campione è stata misurata una concentrazione di circa 3600 ng/l. Dall'analisi dei dati in ingresso, caratterizzati da un valore medio di circa 200 ng/l, è possibile ipotizzare che il dato corrispondente al campione delle ore 12:20 possa rappresentare un outlier dovuto ad un errore di misura o ad un errato campionamento. Un'analisi statistica del dato consentirà di valutare l'affidabilità o meno di questo dato.

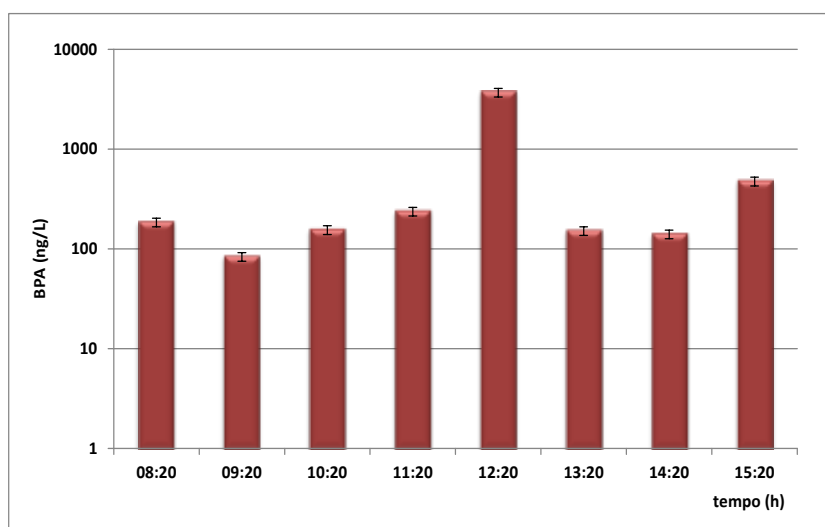


Figura 7.37 – Andamento temporale del Bisfenolo A nelle acque reflue prelevate in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

La concentrazione nel tempo dell'Estrone nell'intervallo di campionamento investigato (Figura 7.38) è risultata pressoché costante, con un valore medio di 45 ng/l, tranne che per il campione prelevato alle ore 08:20, che presenta una concentrazione pari a circa 70 ng/l e per il campione prelevato alle ore 14:20, con concentrazione pari a circa 20 ng/l. Tali concentrazioni sono comunque confrontabili con quelle riscontrate in altri studi di letteratura (Johnson *et al.*, 2000).

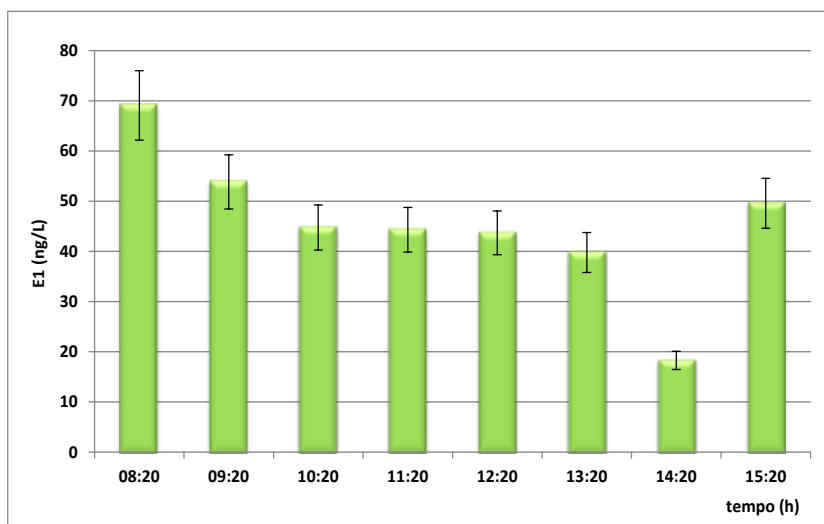


Figura 7.38 – Andamento temporale dell'Estrone nelle acque reflue prelevate in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

Le concentrazioni di 17 β -estradiolo sono comprese tra un valore massimo di 90 ng/l, misurato nel campione delle ore 12:20, ed uno minimo nel campione delle ore 9:20 con concentrazione pari ad 1 ng/l, così come riportato nel grafico di Figura 7.39.

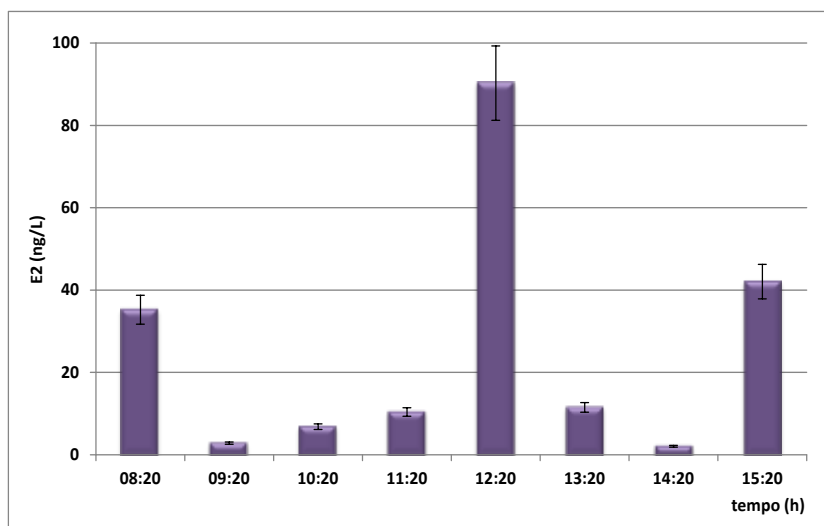


Figura 7.39 – Andamento temporale del 17 β -Estradiolo nelle acque reflue prelevate in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

I dati relativi a tutti i campioni hanno mostrato un andamento variabile nel tempo; in particolare sono state misurate le concentrazioni maggiori in corrispondenza dei campioni prelevati alle ore 8:20, 12:20 e 15:20 con valori rispettivamente pari a circa 35 ng/l e 40 ng/l. Questi valori misurati sono superiori a quelli riportati in altri studi di letteratura (Baronti *et al.*, 2000; Johnson *et al.*, 2000). E' tuttavia da valutare se questi

valori massimi misurati possano o meno rappresentare degli outlier. I dati relativi agli altri campioni prelevati hanno evidenziato un valore medio in ingresso di circa 6 ng/l.

Per quanto riguarda l'ormone sintetico 17 α -etinilestradiolo, si è riscontrato un andamento nel tempo piuttosto irregolare, come è possibile notare dalla Figura 7.40.

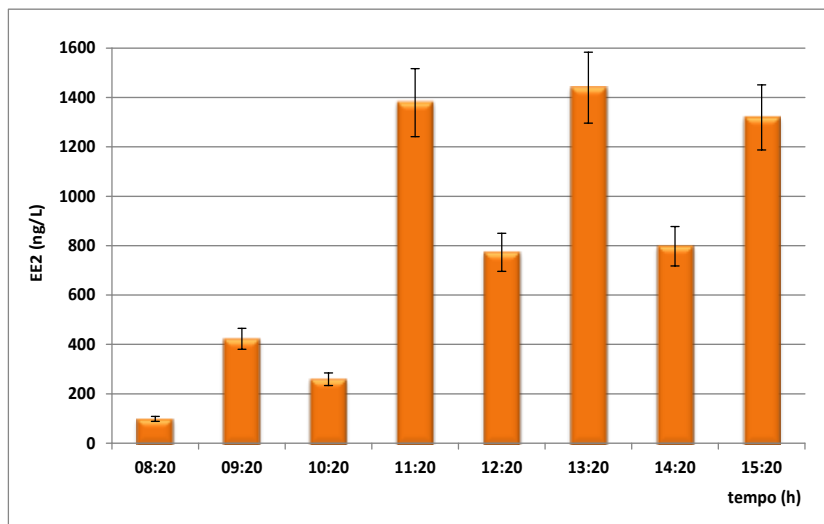


Figura 7.40 – Andamento temporale del 17 α -Etinilestradiolo nelle acque reflue prelevate in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio

In particolare, i campioni prelevati alle ore 8:20, 9:20 e 10:20 hanno mostrato un valore medio in ingresso di circa 260 ng/l. Per quanto riguarda i campioni prelevati successivamente, il valore medio è risultato di circa 900 ng/l. Data la variabilità temporale dei dati, è possibile ipotizzare un rilascio differente nel tempo. Inoltre, tutti i valori misurati in ingresso sono superiori alle concentrazioni riportate in studi di letteratura di settore (Baronti *et al.*, 2000; Johnson *et al.*, 2000).

7.3.4 – Interferenti Endocrini nell'effluente depurato

In Tabella 7.12 è riportata la concentrazione degli Interferenti Endocrini nell'effluente depurato in uscita dall'impianto di trattamento delle acque reflue oggetto dello studio.

In particolare, la concentrazione di 4-NP, E1 e E2 è risultata inferiore al limite di rilevabilità strumentale e per alcuni campioni compresa tra il limite di rilevabilità ed il limite di quantificazione.

Tabella 7.12 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nell'effluente depurato in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio

ID campione	C9 08:30	C10 09:30	C11 10:30	C12 11:30	C13 12:30	C14 13:30	C15 14:30	C16 15:30
4-NP [ng/l]	< LOD ⁽¹⁾	<u>2,88</u> ⁽³⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾
BPA [ng/l]	9,9	32,4	36,6	50,3	27,2	84,2	103,8	25,6
E1 [ng/l]	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	<u>9,8</u> ⁽³⁾	<u>13,7</u> ⁽³⁾	< LOD ⁽¹⁾
E2 [ng/l]	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾
EE2 [ng/l]	0,5	103,3	204,1	99,7	116,5	336,7	167,4	91,9

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

In uscita dall'impianto, il BPA è caratterizzato da una variabilità temporale della concentrazione, con un valore medio di circa 50 ng/l (Figura 7.41). In particolare, i valori più elevati della concentrazione di BPA, sono stati riscontrati in corrispondenza del campione prelevato alle ore 13.20 (circa 85 ng/l) e del campione prelevato alle ore 14:20 (circa 104 ng/l). È possibile ipotizzare che la variabilità temporale della concentrazione sia funzione sia della quantità di BPA in ingresso all'impianto di depurazione oggetto dello studio che dei fenomeni di rimozione biotica e/o abiotica a cui è stata sottoposta la sostanza.

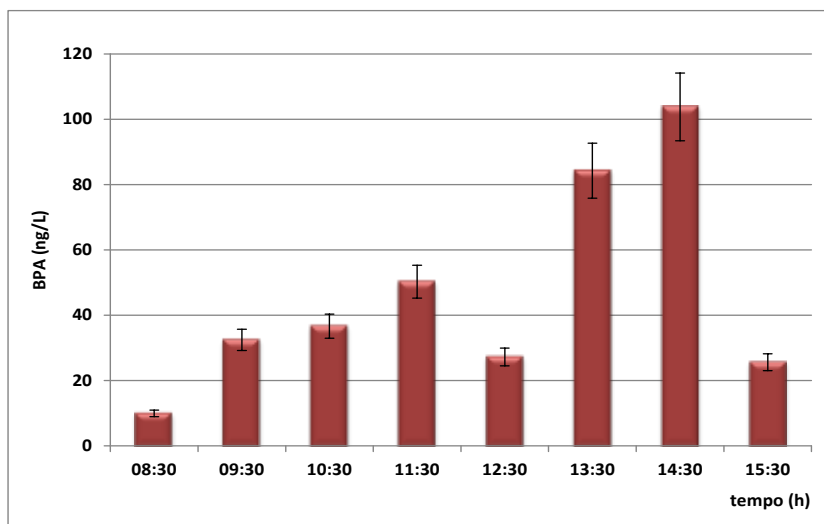


Figura 7.41 – Andamento temporale del Bisfenolo A nell'effluente depurato prelevato in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio

La concentrazione dell'EE2 durante l'intervallo di campionamento preso in considerazione (Figura 7.42) è variata, tra un valore massimo, pari a circa 350 ng/l, rilevato in corrispondenza delle 13:30, ed uno minimo misurato nel campione prelevato alle 8:30, pari a 0,5 ng/l.

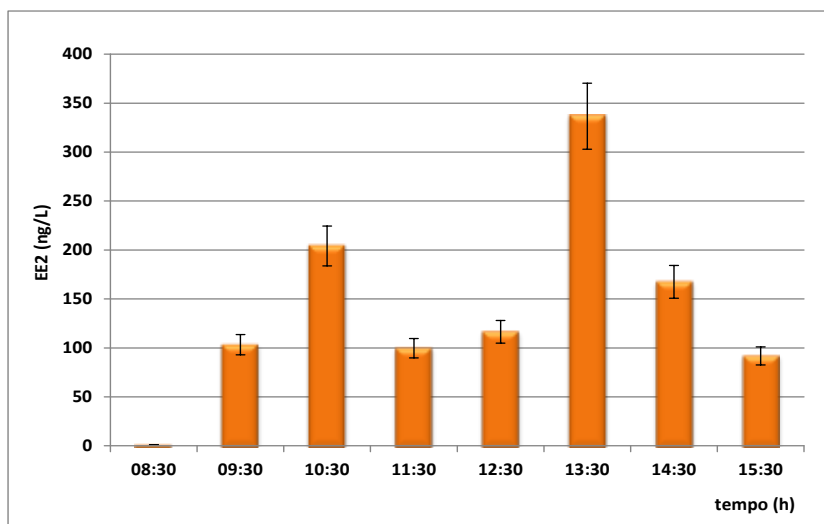


Figura 7.42 – Andamento temporale del 17α-Ethinilestradiolo nell'effluente depurato prelevato in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio

I valori dell'EE2, ad eccezione del primo punto, sono maggiori rispetto a quelli riportati in altri studi di letteratura (Baronti *et al.*, 2000; Johnson *et al.*, 2000). La variabilità delle concentrazioni in uscita

dall'impianto è funzione dei processi biotici e/o abiotici cui va incontro il 17α -Ethinilestradiolo nell'impianto; questo aspetto sarà valutato ed approfondito nel proseguo dello studio.

7.4 – Campionamento Ingresso/Uscita dalla vasca biologica dell'impianto di trattamento delle acque reflue

I campioni sono stati prelevati in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi. L'ingresso alla vasca biologica è costituito dalle acque reflue in ingresso all'impianto e dal ricircolo dei fanghi del sedimentatore secondario; i campioni sono stati prelevati manualmente, a cadenza oraria, così come previsto dal programma di campionamento riportato in Tabella 6.4.

Il campionamento in uscita dalla vasca biologica è stato effettuato, invece, con l'ausilio di un autocampionatore, programmato tenendo conto del tempo di residenza teorico dei reflui in vasca, pari a circa 8 ore, con l'obiettivo ultimo di eseguire un bilancio di massa sulla vasca a fanghi attivi sia dei principali parametri di caratterizzazione delle acque reflue che dei microinquinanti organici emergenti oggetto della presente sperimentazione.

7.4.1 – Verifica idrodinamica della vasca a fanghi attivi

La verifica sperimentale del comportamento idrodinamico della vasca a fanghi attivi è stata articolata in due fasi. La prima fase, di raccolta dei dati in campo, è stata realizzata immettendo una soluzione tracciante (Li_2CO_3) con segnale ad impulso al fine di ricostruire la curva di risposta del reattore. La seconda fase, di elaborazione dei dati, ha permesso di individuare il modello teorico che descrive il comportamento idrodinamico del reattore.

La curva RTD (Retention Time Distribution), i cui punti rappresentano la distribuzione dei tempi di permanenza degli elementi di fluido in uscita dalla vasca, è stata costruita immettendo istantaneamente (“segnale ad impulso”) una soluzione di Carbonato di Litio nel flusso in ingresso del reattore e monitorando nel tempo:

- ✓ la portata in ingresso al bacino;
- ✓ la concentrazione di Li^+ in ingresso (concentrazione di base);
- ✓ la concentrazione di Li^+ in uscita dalla vasca;
- ✓ la concentrazione di Li^+ nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario.

La frequenza di campionamento è stata stabilita in funzione del tempo teorico di residenza dei reflui in vasca, in modo da ricostruire la curva di risposta del reattore, ed, in particolar modo, per individuare il punto di massimo della curva. I campionamenti sono stati effettuati dalle ore 9 del giorno 15 giugno 2011 alle ore 7 del giorno successivo, come riportato in Tabella 6.2.

In Tabella 7.13 sono riportate le concentrazioni misurate nei campioni prelevati in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi e nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario.

Riportando i valori della concentrazione degli ioni Litio in uscita della vasca biologica su un grafico concentrazione-tempo è stata costruita la curva sperimentale $C(t)$ (Figura 7.43), i cui punti rappresentano la frazione di tracciante entrata al tempo $t=0$ ed uscita al tempo t .

Nella presente sperimentazione, essendo la vasca biologica assimilabile ad un reattore a miscelazione completa, la curva di distribuzione dei tempi di residenza è stata confrontata con le espressioni analitiche relative ad un CFSTR con segnale in ingresso di tipo ad impulso.

Le curve teoriche che descrivono il comportamento reale del reattore sono state ottenute risolvendo delle equazioni caratteristiche per i reattori reali utilizzando come dati di input quelli ottenuti dalla curva sperimentale; sono stati considerati 4 casi (Collivignarelli *et al.*, 1995).

Tabella 7.13 – Concentrazione dello ione Li⁺ nelle acque reflue in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi e nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario

Ora [h]	Li ⁺ IN [mg/l]	Li ⁺ OUT [mg/l]	Li ⁺ RIC [mg/l]
08:50	< 0,05	< 0,05	< 0,05
09:00	IMMISSIONE TRACCIANTE		
09:10	< 0,05	0,680	< 0,05
09:20		0,787	
09:30		0,784	
09:40		0,780	
09:50		0,759	
10:00	< 0,05	0,767	0,123
10:15		0,725	
10:30		0,690	
10:45		0,663	
11:00	< 0,05	0,608	0,181
11:15		0,623	
11:30		0,605	
11:45		0,555	
12:00	< 0,05	0,572	0,200
12:15		0,553	
12:30		0,533	
12:45		0,535	
13:00	< 0,05	0,517	0,216
13:30		0,357	
14:00	< 0,05	0,437	0,206
14:30		0,412	
15:00	< 0,05	0,361	0,206
15:30		0,375	
16:00		0,366	
16:30		0,322	
17:00		0,332	
18:00		0,282	
19:00		0,270	
20:00		0,234	
21:00		0,217	
23:00		0,172	
01:00		0,147	
03:00		0,120	
05:00		0,112	
07:00		0,101	

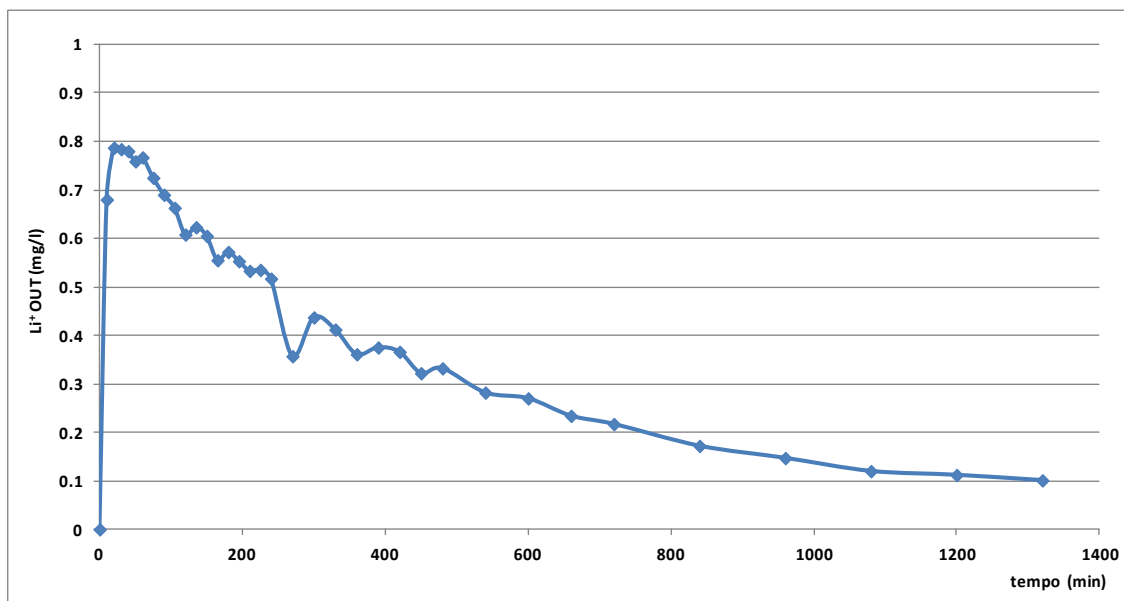


Figura 7.43 – Curva sperimentale $C(t)$ di distribuzione dei tempi di permanenza degli elementi di fluido nella vasca a fanghi attivi

Si è ipotizzato inizialmente un funzionamento ideale del reattore e dunque i valori di $C(t)$ calcolati utilizzando la corrispondente espressione caratteristica sono stati confrontati con quelli relativi alla curva sperimentale (Figura 7.44); dal confronto tra le due curve si evince uno scostamento verso l'alto della curva ideale rispetto a quella sperimentale. Tuttavia, la curva ideale non si discosta di molto dalla curva sperimentale facendo ipotizzare la presenza di disfunzioni nella vasca a fanghi attivi, ma di entità tale da non causare un discostamento significativo del comportamento reale del reattore da quello ideale.

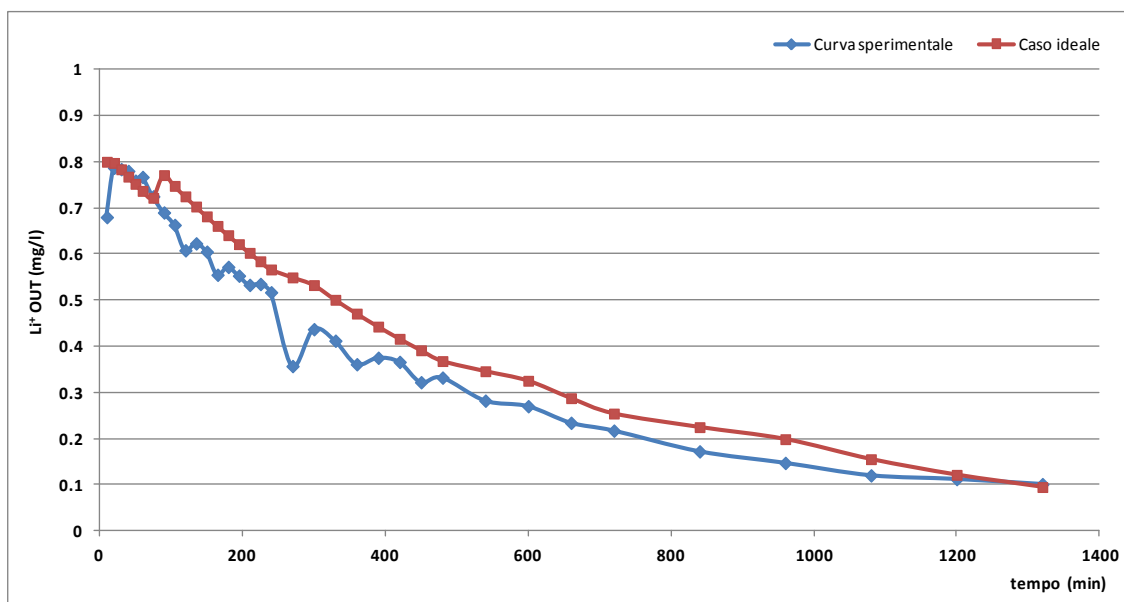


Figura 7.44 – Confronto tra la curva di risposta ideale e la curva di risposta sperimentale della vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Al fine di modellizzare il comportamento reale della vasca a fanghi attivi sono state perciò effettuate diverse ipotesi, utilizzando le espressioni analitiche corrispondenti al caso di sola presenza di by-pass, di sola

presenza di volume morto, ed, infine, l'espressione relativa al caso di compresenza di by-pass e di volumi morti, variando progressivamente gli indici che tengono conto di tali fenomeni, rispettivamente i_b e i_d . In particolare, la curva teorica che meglio approssima quella sperimentale (Figura 7.45) ha evidenziato la presenza del 9% di volume morto rispetto al volume totale di reflui e del 7% di bypass di portata rispetto alla portata in ingresso.

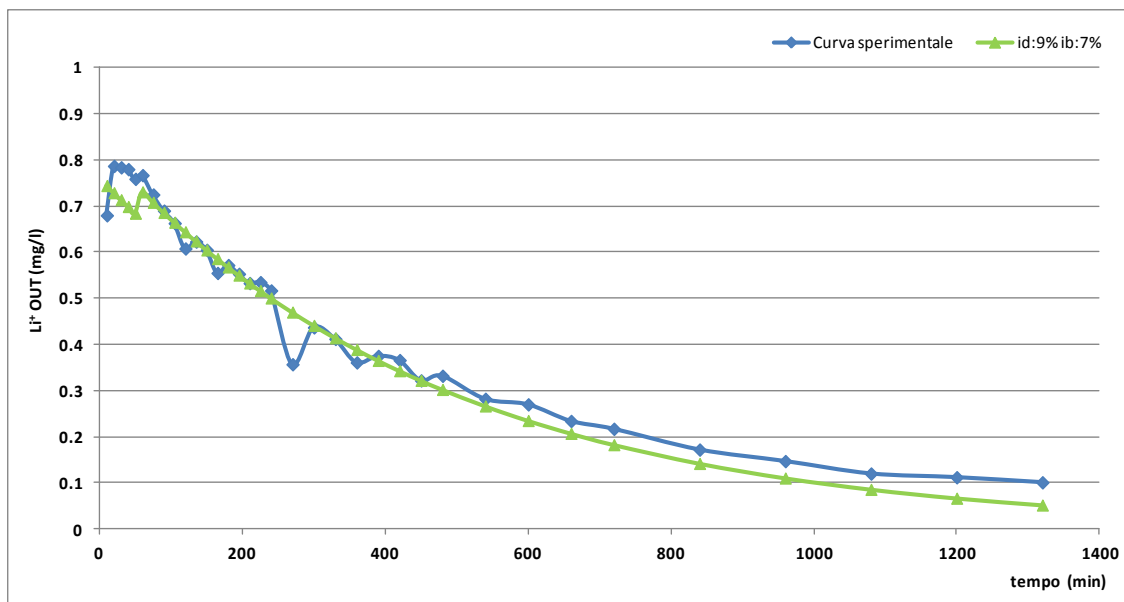


Figura 7.45 – Curva di risposta teorica ($i_d=9\%$ e $i_b=7\%$) che meglio approssima la curva sperimentale della vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Conseguenza diretta della presenza di tali disfunzioni è la variazione del tempo di residenza reale del refluo nel reattore rispetto al tempo di residenza teorico. La presenza di volume morto, infatti, riduce il volume disponibile agli scambi di massa, con una conseguente riduzione del tempo di residenza dei reflui di un fattore $(1-i_d)$. La presenza di bypass di portata, al contrario, diminuendo la portata principale, provoca sia un aumento del tempo di residenza di quota parte dei reflui, secondo un fattore $(1-i_b)$, sia la diminuzione del tempo di residenza dei reflui che fuoriescono dai reattori senza subire il necessario trattamento.

In funzione dei risultati della modellizzazione della prova idrodinamica è stato, quindi, calcolato il tempo di residenza idraulico reale della vasca a fanghi attivi, pari a 8 ore ($SRT_{teorico} = 8,11$ ore).

7.4.2 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi

I risultati della caratterizzazione delle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio sono riportati in Tabella 7.14.

Il pH è pressoché costante e circa pari a 8 (Figura 7.46).

Tabella 7.14 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi

ID campione	1IN 09:00	7IN 10:00	11IN 11:00	15IN 12:00	19IN 13:00	21IN 14:00	23IN 15:00
pH	7,60	7,54	7,61	7,75	7,55	7,51	7,55
SST [mg/l]	441	380	428	303	468	438	410
SSV [mg/l]	130	86,2	117	127,4	155,3	137,2	112,1
COD [mg/l]	340,1	289,3	588,5	104,7	553,6	423,9	374,1
N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	49,3	52,8	48,5	34,2	49,1	116,9	53,4
N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	0,02	0,04	0,03	0,13	0,04	0,03	0,02
N-NO ₃ ⁻ [mg/l]	0,97	0,21	0,21	0,21	0,09	0,05	3,70
Al [mg/l]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As [µg/l]	1,75	0,65	2,00	0,80	0,30	0,60	0,80
Cd [mg/l]	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cr tot [µg/l]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe [µg/l]	70	50	40	30	70	70	40
Hg [µg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Mn [µg/l]	70	40	110	110	90	80	60
Ni [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Pb [mg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Zn [µg/l]	67	231	74	89	99	145	122

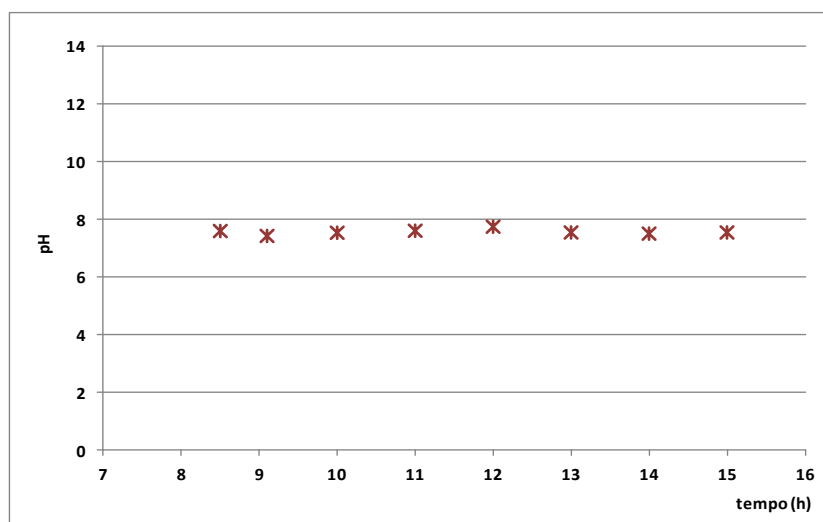


Figura 7.46 – Andamento temporale del pH delle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

I Solidi Sospesi Totali (SST) e Volatili (SSV) sono caratterizzati da un andamento pressoché costante, come si evince dal grafico in Figura 7.47. In particolare, la concentrazione di Solidi Sospesi Totali è pari a circa 400 mg/l mentre la concentrazione dei Solidi Sospesi Volatili è pari a circa 100 mg/l.

Il COD in ingresso alla vasca a fanghi attivi ha mostrato un andamento variabile nel tempo (Figura 7.48), con valori variabili tra un valore minimo di circa 100 mg/l e un valore massimo pari a circa 600 mg/l. Il valore di COD medio in ingresso alla vasca a fanghi attivi, nel periodo investigato, è pari a circa 370 mg/l.

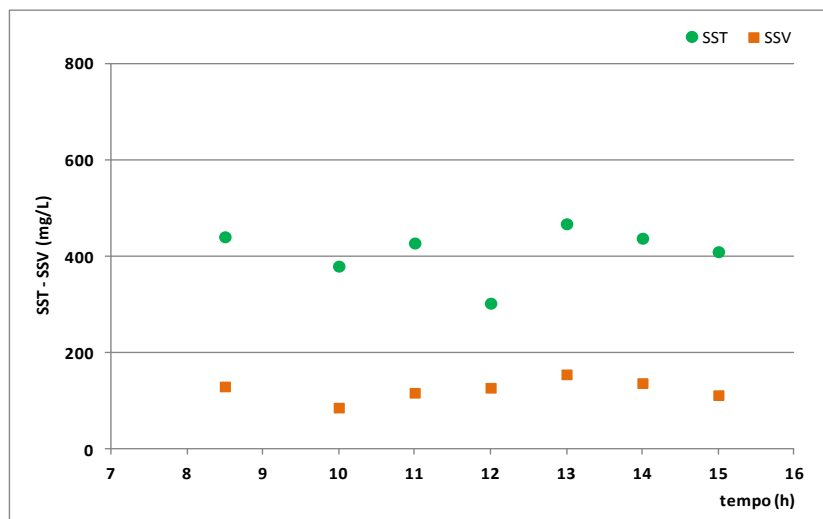


Figura 7.47 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio

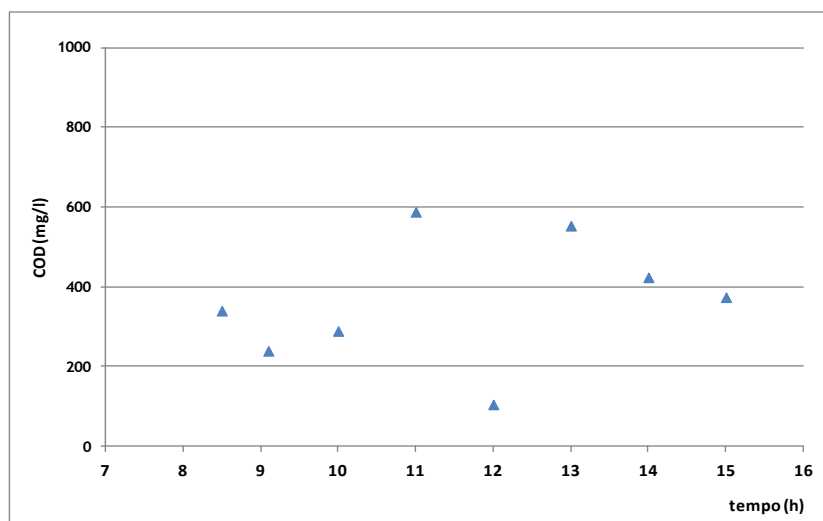


Figura 7.48 – Andamento temporale del COD nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio

Per quanto riguarda i composti azotati, le analisi dell’Azoto ammoniacale in ingresso alla vasca hanno evidenziato un andamento pressoché costante durante tutto il periodo investigato (Figura 7.54), con valori compresi nel range 34÷53 mg/l, relativi rispettivamente al campione prelevato alle 12:00 e a quello delle 15:00, ad eccezione di un picco misurato in corrispondenza del campione delle 14:00, pari a 117 mg/l. Rispetto al valore medio di 50 mg/l, quest’ultimo valore fuori trend potrebbe essere dovuto o ad un erroneo campionamento oppure ad una determinazione analitica imprecisa.

Le analisi dell’azoto nitroso hanno evidenziato valori prossimi allo zero, compresi tra 0,02 e 0,04 mg/l, ad eccezione di un punto in corrispondenza del campione prelevato alle ore 12, pari a 0,13 mg/l.

L’azoto nitrico è caratterizzato da concentrazioni prossime allo zero in ingresso alla vasca biologica, salvo nel campione delle ore 15:00 dove è pari a 3,7 mg/l (Figura 7.49).

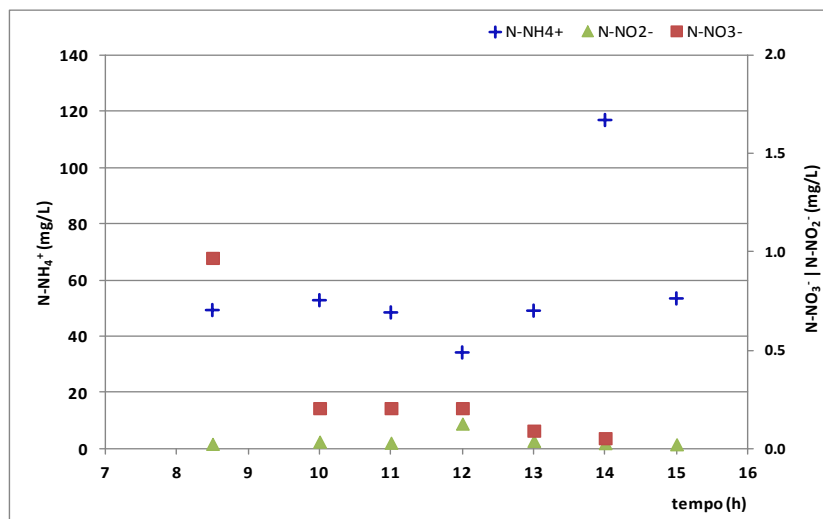


Figura 7.49 – Andamento temporale dell’Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio

Ai fini della caratterizzazione del refluo sono state determinate anche le concentrazioni dei metalli, riportate in Figura 7.50.

Il metallo presente a concentrazioni maggiori è risultato lo Zinco, caratterizzato da un valore massimo in corrispondenza del campione delle 10:00 pari a 0,23 mg/l ed un valore medio intorno a 0,1 mg/l; i valori sono confrontabili con quelli registrati nel campionamento in ingresso all’impianto di depurazione, con concentrazione media pari a 0,12 mg/l.

Il Ferro presenta nel complesso un andamento nel tempo più regolare, con una concentrazione media pari a 0,04 mg/l ed una massima di 0,07 mg/l nei campioni delle ore 13:00 e delle ore 14:00.

Le concentrazioni massime di Manganese sono state registrate nei campioni delle ore 11:00 e delle 12:00, entrambi pari a 0,11 mg/l, quelle minime nei primi due campioni prelevati pari a 0,04 mg/l. Per gli altri metalli analizzati le concentrazioni sono risultate inferiori al limite di rilevabilità dello strumento.

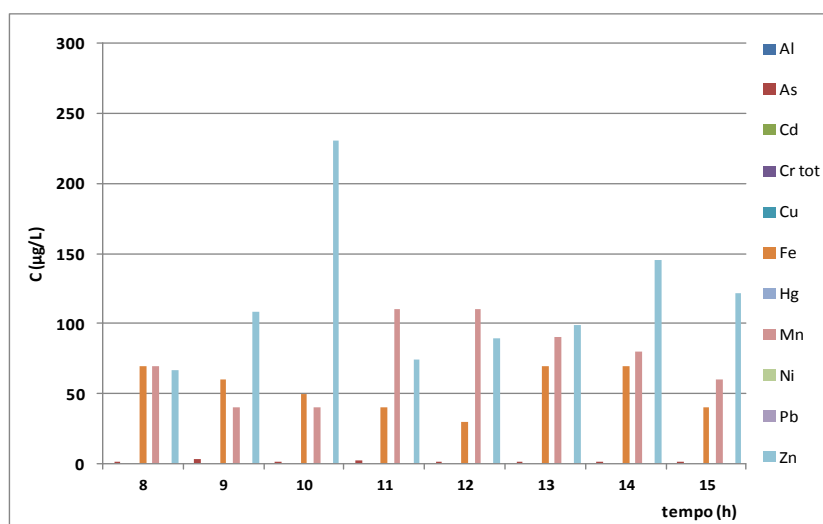


Figura 7.50 – Andamento temporale dei Metalli nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi dell’impianto di depurazione oggetto dello studio

7.4.3 – Caratterizzazione delle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi

I risultati della caratterizzazione delle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi sono riassunti in Tabella 7.15.

Tabella 7.15 – Caratterizzazione delle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi

ID campione	23OUT 15:00	25OUT 16:00	27OUT 17:00	28OUT 18:00	29OUT 19:00	30OUT 20:00
pH	7,30	7,49	7,17	7,24	7,72	7,43
SST [mg/l]	3430	3780	3240	3420	-	-
SSV [mg/l]	2931	2780	2489	2712	-	-
COD [mg/l]	50,9	30,5	38,2	25,4	33,1	25,4
N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	12,95	5,04	4,90	5,94	1,25	8,15
N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	0,91	2,88	1,52	1,93	4,87	1,26
N-NO ₃ ⁻ [mg/l]	0,24	0,10	0,16	0,16	0,19	0,10
Al [mg/l]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As [µg/l]	0,25	< 0,2	0,40	0,20	0,15	0,55
Cd [mg/l]	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cr tot [µg/l]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe [µg/l]	160	10	60	50	50	30
Hg [µg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Mn [µg/l]	440	430	500	540	470	450
Ni [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Pb [mg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Zn [µg/l]	10	40	40	341	48	117

ID campione	31OUT 21:00	32OUT 23:00	33OUT 01:00	34OUT 03:00	35OUT 05:00	36OUT 07:00
pH	7,28	7,31	7,41	7,22	7,43	7,45
SST [mg/l]	-	-	-	-	-	-
SSV [mg/l]	-	-	-	-	-	-
COD [mg/l]	40,7	43,3	40,7	152,7	35,6	25,4
N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	7,06	8,38	6,75	8,74	6,27	5,23
N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	1,31	0,91	0,65	0,45	1,14	1,68
N-NO ₃ ⁻ [mg/l]	0,08	0,07	0,08	0,12	0,10	0,15
Al [mg/l]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As [µg/l]	1,50	0,60	< 0,2	0,25	0,25	< 0,2
Cd [mg/l]	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cr tot [µg/l]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe [µg/l]	80	< 0,01	120	40	20	20
Hg [µg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Mn [mg/l]	490	440	440	410	340	430
Ni [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Pb [mg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Zn [µg/l]	81	51	78	111	60	204

In uscita dalla vasca a fanghi attivi il pH dell'effluente depurato è stato pressoché costante nel tempo, con un valore medio di circa 7,4 unità di pH (Figura 7.51).

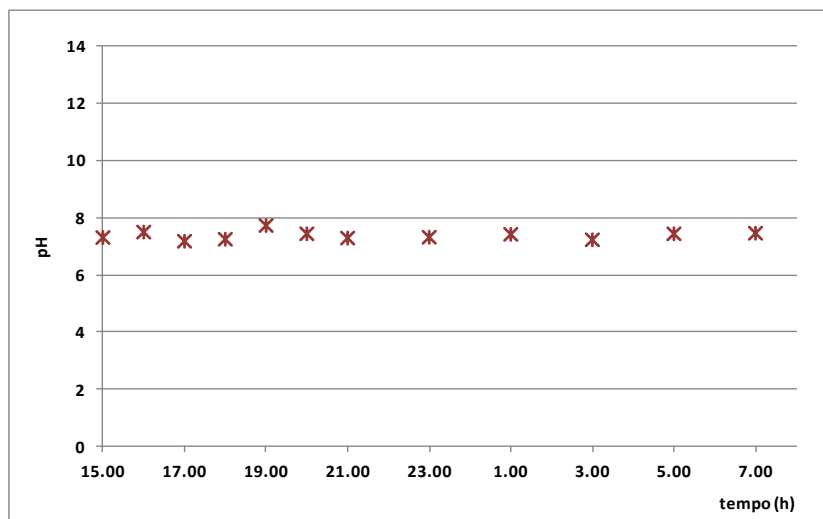


Figura 7.51 – Andamento temporale del pH delle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

La concentrazione di SST e SSV ha mostrato un andamento variabile nel tempo (Figura 7.52); in particolare per i SST sono stati misurati valori compresi tra un minimo di circa 3200 mg/l in corrispondenza dei campioni prelevati alle ore 17:00 e alle ore 07:00 ed un massimo in corrispondenza del campione prelevato alle ore 21:00.

I Solidi Sospesi Volatili hanno mostrato pressoché lo stesso andamento dei SST con una concentrazione media in uscita pari a circa 3000 mg/l. In particolare per i SSV sono stati misurati valori da un minimo di circa 2500 mg/l in corrispondenza dei campioni prelevati alle ore 17:00 e alle ore 07:00 ed un valore massimo in corrispondenza del campione prelevato alle ore 21:00.

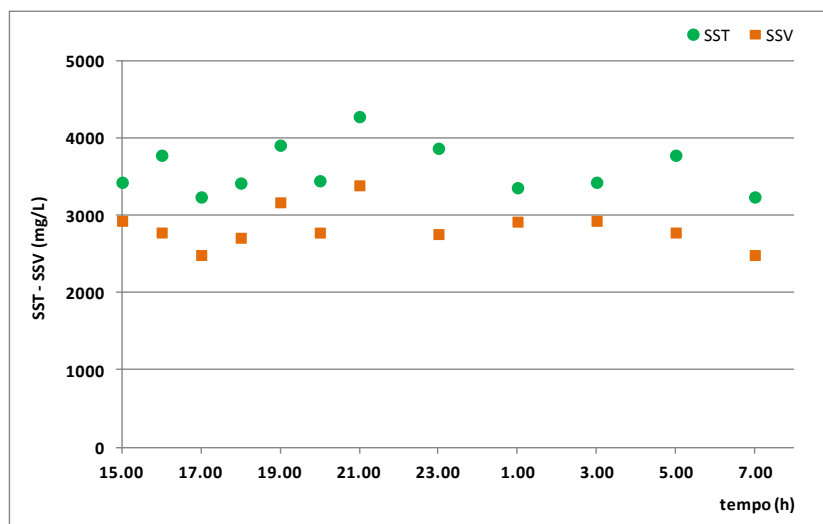


Figura 7.52 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nelle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

I valori di COD in uscita dalla vasca a fanghi attivi (Figura 7.53) sono tutti compresi tra i 25 mg/l ed i 51 mg/l e rientrano nel complesso nei limiti di legge fissati per lo scarico in corpo idrico superficiale, pari a 125 mg/l, ad eccezione di un picco, pari a 153 mg/l, in corrispondenza del campione prelevato alle ore 3:00.

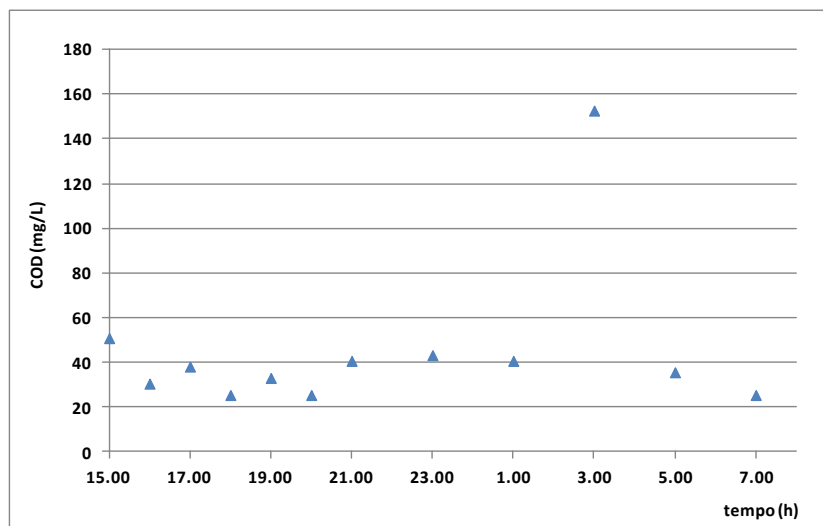


Figura 7.53 – Andamento temporale del COD nelle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

I campioni prelevati presentano un andamento della concentrazione di Azoto ammoniacale variabile nel tempo (Figura 7.54), compresa tra un valore massimo di 13 mg/l e un valore minimo di 1,7 mg/l misurati rispettivamente nel campione delle ore 15:00 e in quello delle ore 19:00 (1,7 mg/l), tutti al di sotto del limite allo scarico in corpo idrico superficiale (15 mg/l) imposto dalla normativa vigente in materia di acque (D.Lgs. 152/06).

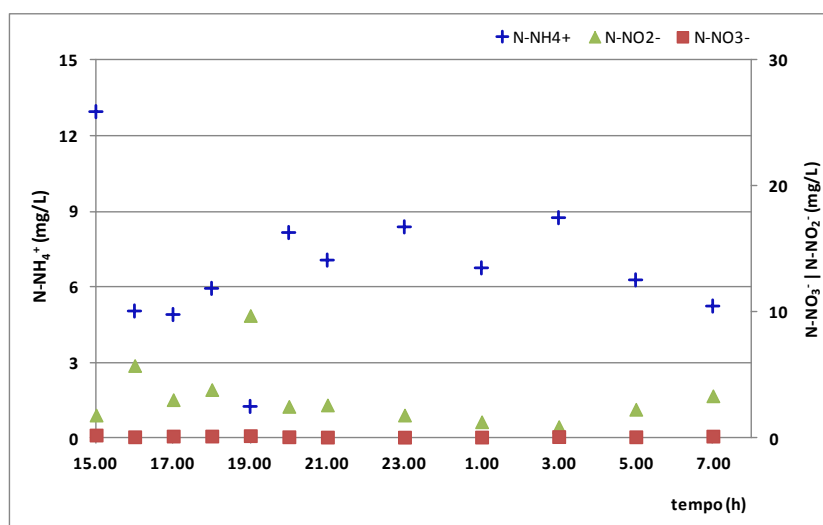


Figura 7.54 – Andamento temporale dell'Azoto Ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nelle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Le concentrazioni di azoto nitroso sono caratterizzate, parimenti, da un andamento variabile nel tempo, con valori compresi tra 0,24 mg/l e 0,6 mg/l. In tutti i campioni analizzati, le concentrazioni sono inferiori al limite previsti dal D.Lgs. 152/2006 per lo scarico in corpo idrico superficiale, pari a 0,6 mg/l.

Le concentrazioni di Azoto nitrico, infine, sono comprese tra un valore massimo di 4,87 mg/l ed un valore minimo di 0,45 mg/l, tutte al di sotto del limite di legge previsto dal D.Lgs. 152/2006 pari a 20 mg/l.

Per quanto riguarda i Metalli (Figura 7.55), il manganese è presente in concentrazioni maggiori, tutte superiori a circa 400 µg/l. L'andamento nel tempo dello Zinco evidenzia un valore massimo in

corrispondenza del campione prelevato alle 18:00, pari a 340 µg/l, che si discosta dalle concentrazioni misurate negli altri campioni, pari a circa 100 µg/l. Il Ferro, infine, presenta valori compresi tra circa 160 µg/l, nel primo campione, e una concentrazione inferiore al limite di rilevabilità dello strumento nel campione prelevato alle ore 23:00. Concentrazioni più elevate di metalli nei campioni in uscita rispetto a quelli in ingresso possono essere dovuti ad un loro progressivo e differenziato deadsorbimento degli stessi a seguito di processi di adsorbimento al fango presente in vasca biologica.

Per quanto riguarda gli altri metalli, sono state misurate concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

Comunque per tutti i metalli analizzati le concentrazioni sono risultate inferiori ai limiti previsti dal D. Lgs. 152/2006 per lo scarico in corpo idrico superficiale.

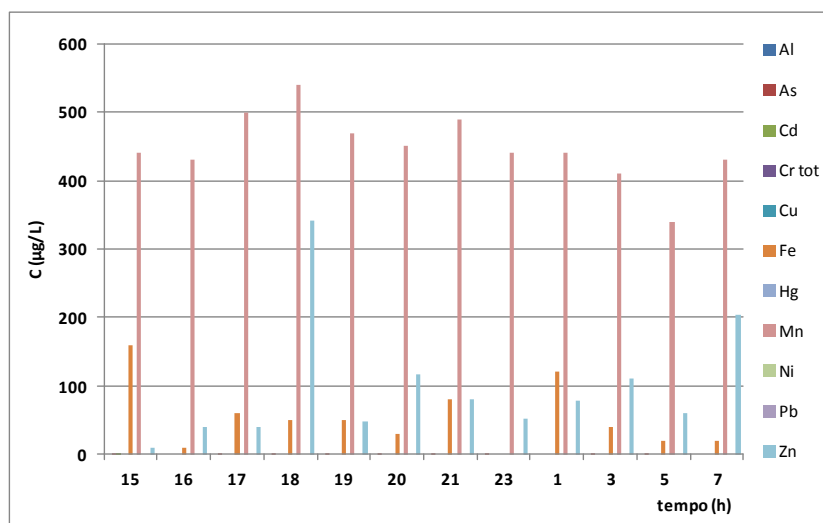


Figura 7.55 – Andamento temporale dei Metalli nelle acque reflue in uscita dalla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

7.4.4 – Efficienze di rimozione e destino degli Interferenti Endocrini nella vasca a fanghi attivi

Le concentrazioni degli interferenti endocrini sui campioni prelevati in ingresso alla vasca biologica, nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario e in uscita dalla vasca biologica (ottenute come media di due letture al GC-MS) sono riportate rispettivamente nelle Tabelle 7.16, 7.17 e 7.18.

Tabella 7.16 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi

ID campione	Ora campionamento	Interferenti Endocrini (ng/l)				
		4-NP	BPA	E1	E2	EE2
1IN	09:00	< LOD ⁽¹⁾	427,1	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	241,2
7IN	10:00	528,1 ⁽³⁾	459,1	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	209,3
11IN	11:00	< LOD ⁽¹⁾	204,9	46,2	< LOD ⁽¹⁾	116,3
15IN	12:00	< LOD ⁽¹⁾	282,8	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	52,4
19IN	13:00	< LOD ⁽¹⁾	259,9	3,1 ⁽³⁾	< LOD ⁽¹⁾	197,3
21IN	14:00	< LOD ⁽¹⁾	749,2	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	231,2
23IN	15:00	< LOD ⁽¹⁾	1533,3	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	78,3

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Tabella 7.17 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario

ID campione	Ora campionamento	Interferenti Endocrini (ng/l)				
		4-NP	BPA	E1	E2	EE2
1RIC	09:00	992,1	51,2	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	53,2
7RIC	10:00	<u>234,7</u> ⁽³⁾	61,3	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	113,6
11RIC	11:00	<u>241,2</u> ⁽³⁾	20,8	<u>14,8</u> ⁽³⁾	< LOD ⁽¹⁾	35,5
15RIC	12:00	< LOD ⁽¹⁾	30,2	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	11,3
19RIC	13:00	< LOD ⁽¹⁾	42,3	<u>1,5</u> ⁽³⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾
21RIC	14:00	<u>126,6</u> ⁽³⁾	27,8	<u>13,6</u> ⁽³⁾	< LOD ⁽¹⁾	14,1
23RIC	15:00	<u>164,3</u> ⁽³⁾	37,7	<u>2,2</u> ⁽³⁾	< LOD ⁽¹⁾	<u>3,9</u> ⁽³⁾

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevanza del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Tabella 7.18 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini in uscita dalla vasca a fanghi attivi

ID campione	Ora campionamento	Interferenti Endocrini (ng/l)				
		4-NP	BPA	E1	E2	EE2
23OUT	15:00	<u>51,7</u> ⁽³⁾	71,6	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	30,0
25OUT	16:00	<u>77,6</u> ⁽³⁾	102,6	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	32,3
27OUT	17:00	<u>140,8</u> ⁽³⁾	42,8	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	55,8
28OUT	18:00	< LOD ⁽¹⁾	131,3	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	28,5
29OUT	19:00	<u>91,8</u> ⁽³⁾	23,5	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	15,3
30OUT	20:00	<u>243,7</u> ⁽³⁾	101,4	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	55,3
31OUT	21:00	573,7	46,4	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	<u>24,8</u> ⁽³⁾
32OUT	23:00	<u>209</u> ⁽³⁾	44,2	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	75,5
33OUT	01:00	<u>208,7</u> ⁽³⁾	70,2	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	40,1
34OUT	03:00	<u>263,3</u> ⁽³⁾	98,7	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	15,5
35OUT	05:00	<u>95</u> ⁽³⁾	12,8	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾
36OUT	07:00	< LOD ⁽¹⁾	52,6	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	55,6

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevanza del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Le efficienze di rimozione di seguito illustrate sono state calcolate correlando i campioni in uscita dalla vasca con quelli in ingresso, tenendo conto del tempo di residenza idraulica dei reflui nel reattore, come determinato a seguito della verifica idrodinamica (8,11 ore).

La concentrazione media in ingresso alla vasca a fanghi attivi di 4-NP (Figura 7.56) è stata pari a circa 190 ng/l, influenzata nella maggior parte dei campionamenti dalla concentrazione di 4-NP nei fanghi della linea di ricircolo. In uscita dalla vasca a fanghi attivi, invece, in corrispondenza dei campionamenti effettuati a cadenza oraria dalle 20 alle 23, è stata misurata una concentrazione maggiore rispetto alla concentrazione in ingresso e pari a 350 ng/l, probabilmente a causa sia alla parziale degradazione di NP1EO e/o NP2EO, di cui il 4-NP rappresenta uno dei metaboliti (Soares *et al.*, 2008), sia del rilascio nel tempo del 4-NP precedentemente adsorbito ai fiocchi di fango.

Il Bisfenolo A (Figura 7.57) è stato misurato nelle acque reflue in ingresso all'impianto in concentrazioni variabili nel tempo da un minimo di 200 ng/l, fino ad un massimo di circa 1500 ng/l. La concentrazione di Bisfenolo A nei fanghi della linea di ricircolo è stato pressoché costante durante il periodo investigato ed in media pari a circa 40 ng/l. In ingresso alla vasca a fanghi attivi sono state rilevate concentrazioni variabili nel tempo ed in media pari a circa 240 ng/l, mentre in uscita pari a circa 60 ng/l. Le efficienze di rimozione sono

state superiori al 70%. Così come per il 4-NP, valori negativi dell'efficienza di rimozione possono essere dovuti al rilascio di BPA precedentemente adsorbito ai fiocchi, nonché ad eventuali disfunzioni idrodinamiche presenti nel reattore (volumi morti e/o by-pass di portata).

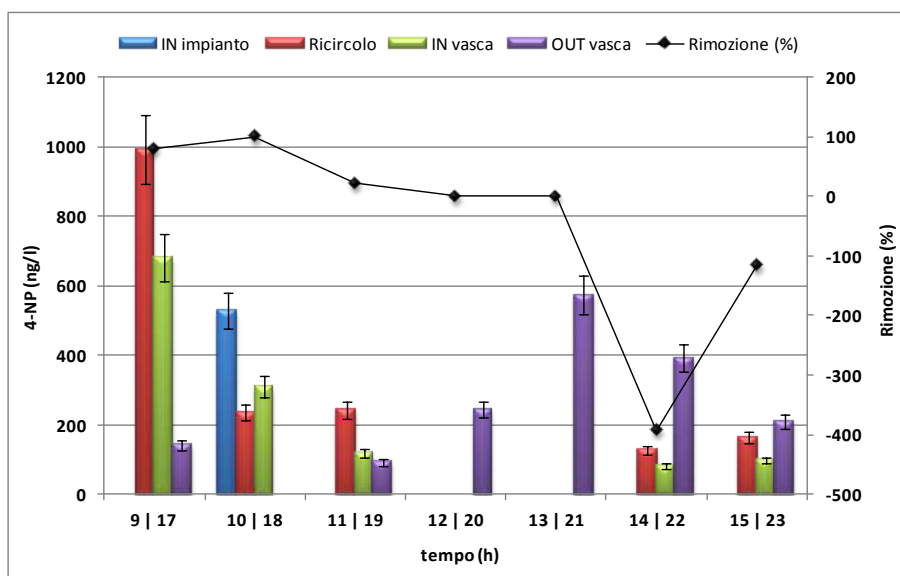


Figura 7.56 – Concentrazione del 4-Nonilfenolo in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi

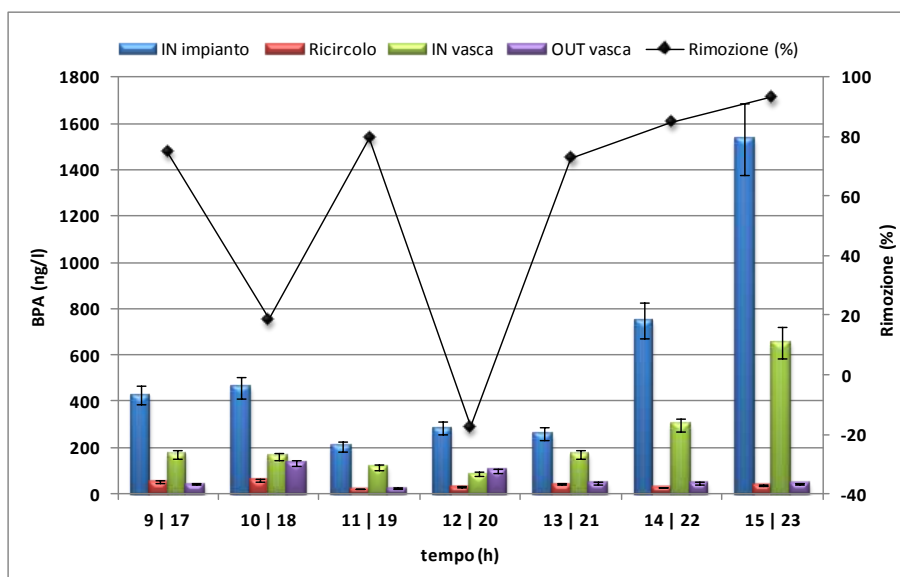


Figura 7.57 – Concentrazione del Bisfenolo A in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi

L'Estrone (Figura 7.58) è stato misurato nelle acque reflue in ingresso all'impianto solo in corrispondenza del campionamento delle ore 13. Nei fanghi della linea di ricircolo sono state rilevate concentrazioni variabili nel tempo da un minimo di circa 2 ng/l ad un massimo di 13 ng/l. Le concentrazioni in uscita, invece, sono risultate tutte inferiori al limite di rilevabilità (LOD). Le efficienze di rimozione sono state, di conseguenza, prossime al 100%.

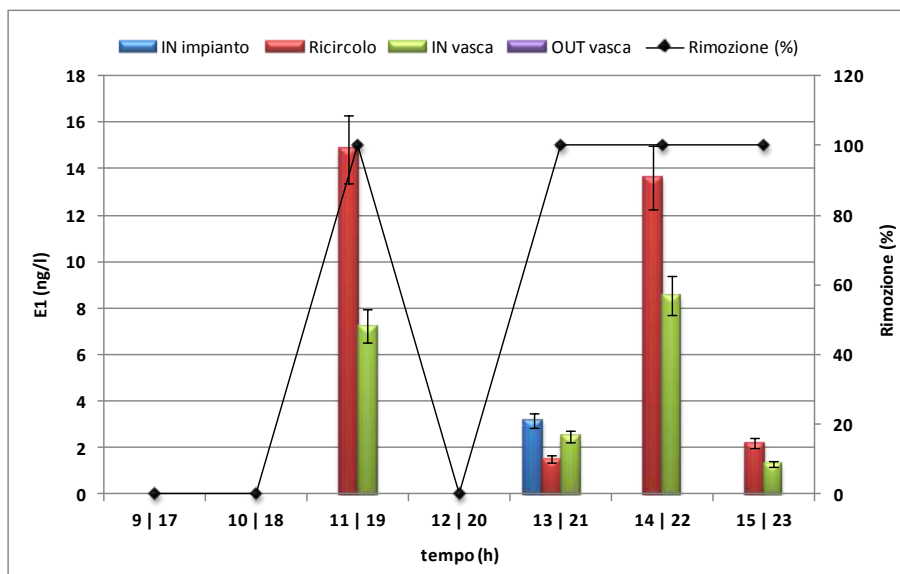


Figura 7.58 – Concentrazione dell'Estrone in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi

Il 17β -Estradiolo in ingresso e in uscita dal reattore biologico non è stato rilevato in concentrazioni attendibili qualitativamente (<LOD – Limit of Detection) e/o quantitativamente (<LOQ – Limit of Quantification), né in ingresso e né in uscita.

La concentrazione di 17α -Etinilestradiolo (Figura 7.59) in ingresso all'impianto di depurazione è stata variabile nel periodo investigato; in particolare le concentrazioni maggiori sono state misurate in corrispondenza dei campioni prelevati alle ore 9 e alle ore 14, pari a circa 230 ng/l.

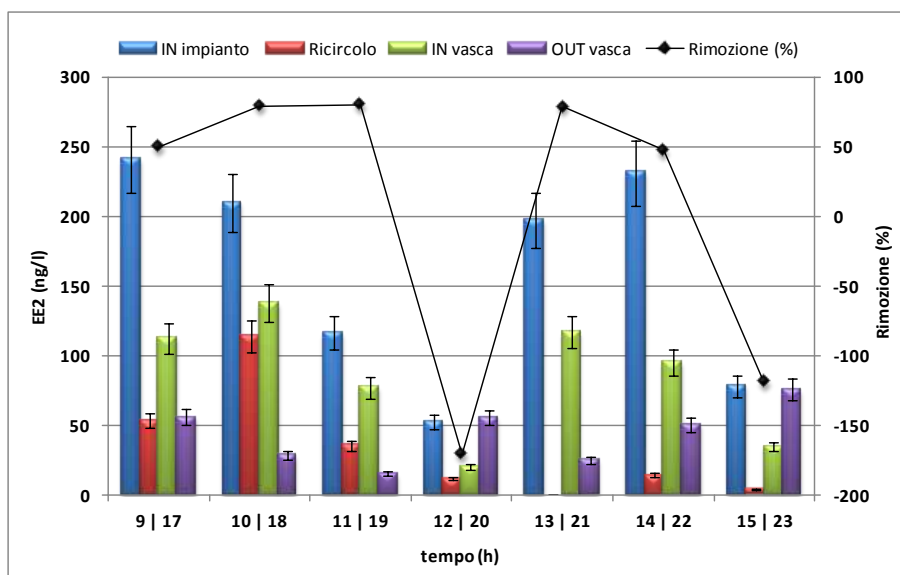


Figura 7.59 – Concentrazione del 17α -Etinilestradiolo in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi

La concentrazione media nei fanghi della linea di ricircolo è stata pari a 300 ng/l mentre in ingresso alla vasca a fanghi attivi pari a circa 85 ng/l. In uscita dal reattore biologico sono state misurate concentrazioni variabili nel tempo da un minimo di circa 15 ng/l in corrispondenza del campionamento delle ore 19 ad un

massimo di circa 75 ng/l in corrispondenza del campionamento delle ore 23. Le efficienze di rimozione variano tra il 50 e l'80%.

7.4.5 – Efficienze di rimozione e destino delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso nella vasca a fanghi attivi

Le concentrazioni delle sostanze ad uso terapeutico-d'abuso sui campioni prelevati in ingresso alla vasca biologica, nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario e in uscita dalla vasca biologica (ottenute come media di due letture al GC-MS) sono riportate rispettivamente nelle Tabelle 7.19, 7.20 e 7.21.

Tabella 7.19 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi

ID campione	Ora campionamento	Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso (ng/l)			
		AM	MET	BEG	THC-COOH
1IN	09:00	49130	366	4085	387
7IN	10:00	29984	414	2327	277
11IN	11:00	78593	6390	4815	678
15IN	12:00	14971	476	1577	253
19IN	13:00	35320	1212	3920	281
21IN	14:00	35482	6844	2205	359
23IN	15:00	106414	16599	1239	3101

Tabella 7.20 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario

ID campione	Ora campionamento	Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso (ng/l)			
		AM	MET	BEG	THC-COOH
1RIC	09:00	17767	594	1836	201
7RIC	10:00	29378	1116	4060	180
11RIC	11:00	23161	9511	1592	941
15RIC	12:00	12550	5299	2635	164
19RIC	13:00	14476	2258	3586	240
21RIC	14:00	24888	958	2697	209
23RIC	15:00	83024	2724	1978	159

Tabella 7.21 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso in uscita dalla vasca a fanghi attivi

ID campione	Ora campionamento	Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso (ng/l)			
		AM	MET	BEG	THC-COOH
23OUT	15:00	51024	6563	2525	201
25OUT	16:00	34817	1760	1479	525
27OUT	17:00	4446 ⁽³⁾	651	3633	186
28OUT	18:00	19663	1045	1541	336
29OUT	19:00	210 ⁽³⁾	264	1650	136
30OUT	20:00	< LOD ⁽¹⁾	2687	1548	271
31OUT	21:00	26314	13605	2536	153
32OUT	23:00	9189	5538	2183	226
33OUT	01:00	6399 ⁽³⁾	1971	1926	226
34OUT	03:00	12815	903	1398	252
35OUT	05:00	5148	429	2693	151
36OUT	07:00	9622	269	2546	202

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Tutte le droghe d'abuso investigate (AM, MET, BEG e THC-COOH) sono state rilevate nelle acque reflue in ingresso all'impianto di depurazione in concentrazioni variabili nel tempo (Figure 7.60, 7.61, 7.62 e 7.63). In particolare, l'AM, la MET ed il THC-COOH presentano una concentrazione massima rispettivamente pari a 100, 16 e 3 µg/l, risultando di un ordine di grandezza superiori rispetto ai valori medi riportati in letteratura (Boleda *et al.*, 2007; Huerta-Fontela *et al.*, 2008; Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2009; Postigo *et al.*, 2010).

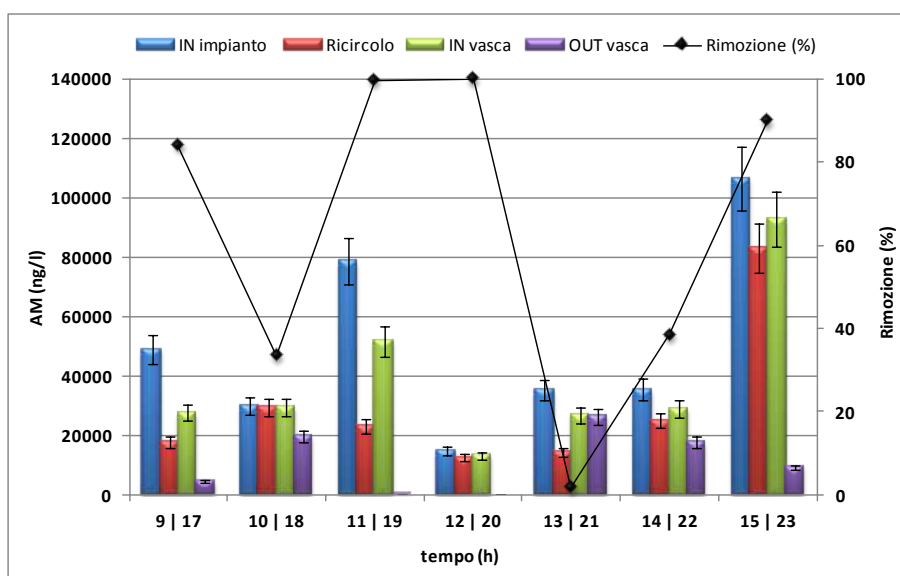


Figura 7.60 – Concentrazione di Amfetamina in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi

Nei fanghi della linea di ricircolo, per tutti i composti, sono state rilevate concentrazioni variabili nel tempo, con valori massimi di circa 10 µg/l per la MET e di circa 4 µg/l per la BEG. Le concentrazioni in ingresso alla vasca a fanghi attivi, calcolate come media pesata della concentrazione in ingresso e della concentrazione nei fanghi di ricircolo, sono variabili nel tempo con valori medi per AM, MET, BEG e THC-COOH rispettivamente pari a circa 40, 4, 3 e 0,5 µg/l.

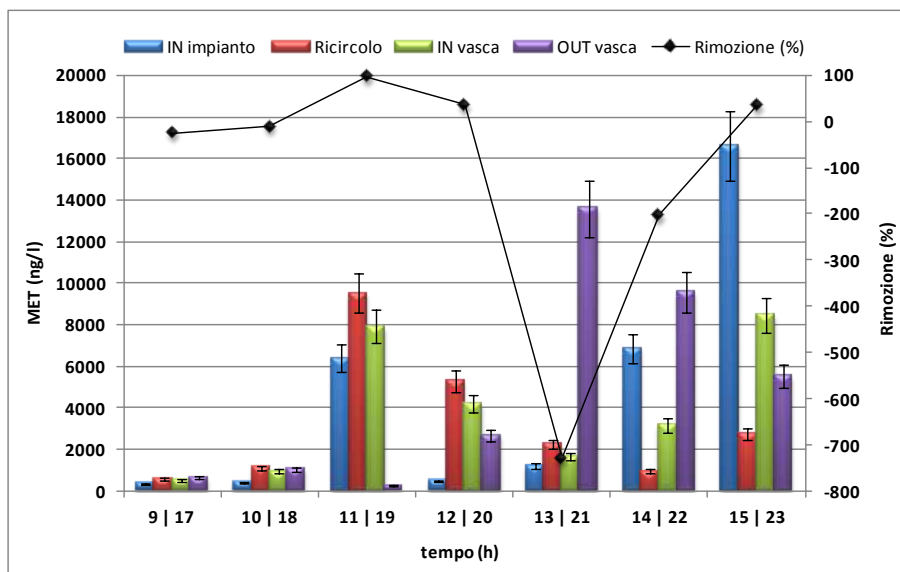


Figura 7.61 – Concentrazione di Metamfetamina in ingresso all’impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi

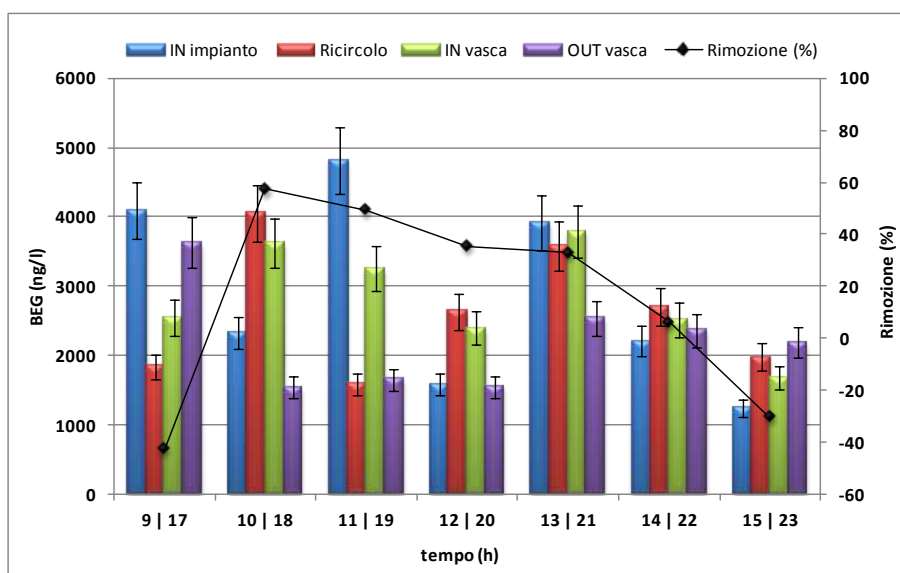


Figura 7.62 – Concentrazione di Benzoilecgonina in ingresso all’impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi

Le efficienze di rimozione calcolate per la AM variano tra il 2 ed il 100%, per la MET tra il 35 ed il 96%, per la BEG tra il 6 ed il 57% e per il THC-COOH tra il 28 ed l’83%. Efficienze di rimozione pari al 100% indicano la presenza del composto nelle acque reflue in ingresso alla vasca a fanghi attivi ma non nel corrispondente campione in uscita. Per contro, valori negativi delle efficienze di rimozione indicano una presenza maggiore nel campione in uscita dalla vasca rispetto al corrispondente campione in ingresso, probabilmente a seguito di un rilascio nel tempo del composto precedentemente adsorbito ai fiocchi di fango.

I valori più elevati delle efficienze di rimozione sono stati calcolati per la AM (100%), per la MET (96%) e per il THC-COOH (83%); questi valori sono confrontabili con i dati riportati in letteratura da diversi autori (Castiglioni et al., 2006; Huerta-Fontela et al., 2008; Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Postigo et al., 2010).

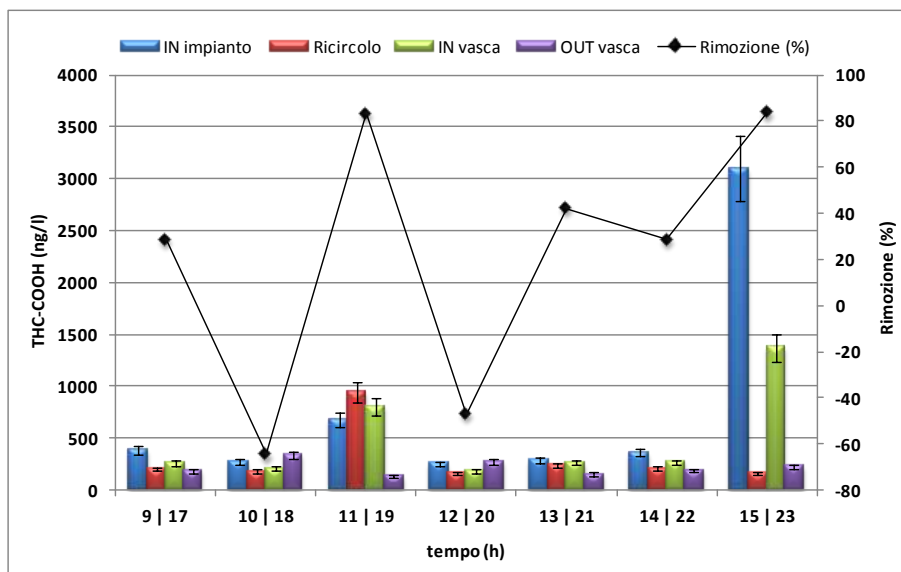


Figura 7.63 – Concentrazione di THC-COOH in ingresso all'impianto, nella linea di ricircolo e in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi

7.4.6 – Bilancio di massa dei microinquinanti organici emergenti sulla vasca a fanghi attivi

Utilizzando i dati di concentrazione misurati durante la campagna di campionamento, è stato effettuato un bilancio di massa degli interferenti endocrini e delle sostanze ad uso terapeutico-d'abuso riferito alla vasca a fanghi attivi (Figure 7.64 e 7.65).

La massa di 4-NP e di MET in uscita dalla vasca biologica è maggiore rispetto alla quantità in ingresso. In particolare, per quanto riguarda il 4-NP, quantità maggiori in uscita rispetto all'ingresso sono dovute sia alla quantità di 4-NP non rimosso, che alla biodegradazione di NP1EO e/o NP2EO, che genera come prodotto 4-NP, confermando quanto già osservato nel paragrafo 7.4.4.

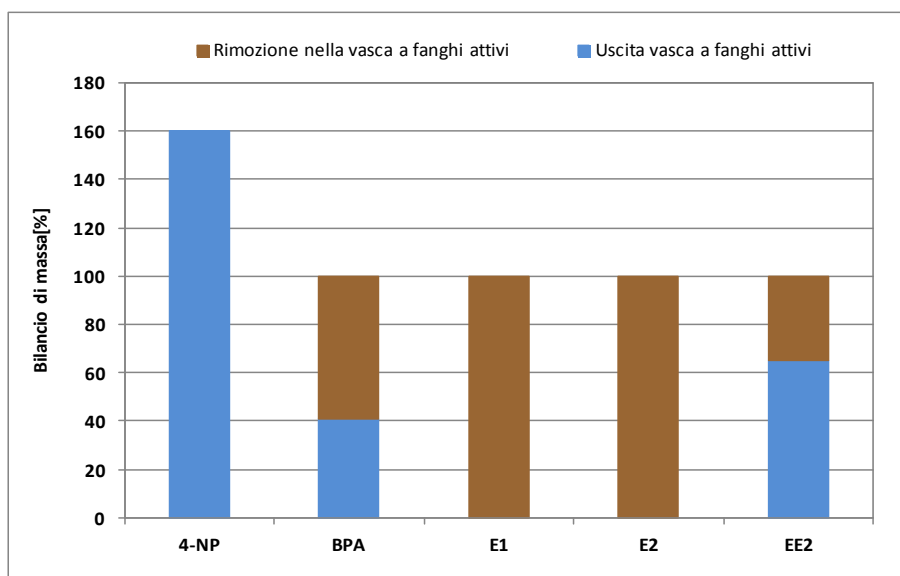


Figura 7.64 – Bilancio di massa degli Interferenti Endocrini sulla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

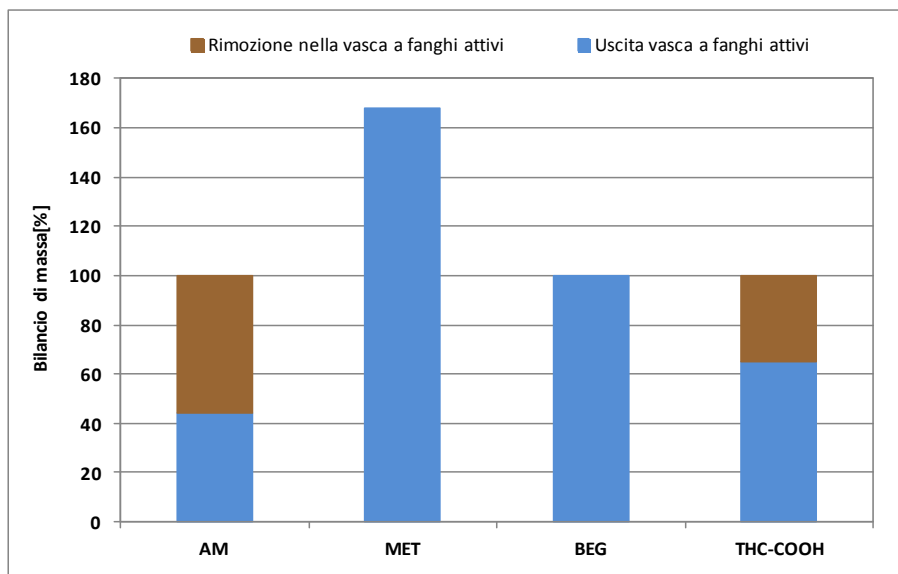


Figura 7.65 – Bilancio di massa delle sostanze ad uso terapeutico-d'abuso sulla vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

La maggiore quantità in uscita di MET rispetto a quella in ingresso può essere dovuta al rilascio nel tempo della massa precedentemente adsorbita ai fiocchi di fango e/o alla presenza di disfunzioni idrodinamiche della vasca, quali by-pass di portata e presenza di volumi morti.

Il composto che viene rimosso totalmente nella vasca a fanghi attivi è E1, mentre il composto che non viene rimosso nel reattore biologico è la BEG. Per gli altri composti, la rimozione nella vasca a fanghi attivi varia tra circa il 20% per EE2 e THC-COOH e circa il 60% per BPA e AM.

7.5 – Campionamento Ingresso/Uscita dal sedimentatore secondario impianto di trattamento delle acque reflue

I campioni sono stati prelevati in ingresso e in uscita dal sedimentatore secondario (effluente depurato e ricircolo dei fanghi alla vasca a fanghi attivi). Il campionamento è stato eseguito manualmente, a cadenza oraria, come riportato in Tabella 6.5.

Il campionamento è stato programmato tenendo conto del tempo di residenza teorico dei reflui nel sedimentatore, pari a 2,82 h, al fine di eseguire un bilancio di massa sul sedimentatore secondario sia dei principali parametri di caratterizzazione delle acque reflue che delle due famiglie di microinquinanti organici emergenti oggetto della presente sperimentazione.

7.5.1 – Verifica idrodinamica del sedimentatore secondario

La verifica idrodinamica, che viene generalmente eseguita sui reattori, può essere applicata anche ad altre sezioni degli impianti di trattamento, al fine di individuare il reale comportamento e di diagnosticare gli eventuali malfunzionamenti. Nella presente sperimentazione, tuttavia, lo scopo principale è stato quello di individuare il reale tempo di permanenza idraulico del refluo nel sedimentatore secondario, consentendo così di effettuare bilanci di massa dei contaminanti convenzionali e dei microinquinanti organici emergenti d'interesse.

La verifica sperimentale del comportamento idrodinamico del sedimentatore secondario, così come per la vasca a fanghi attivi, è stata articolata in due fasi. La prima fase, di raccolta dei dati in campo, è stata realizzata immettendo una soluzione tracciante (Li_2CO_3) con segnale ad impulso al fine di ricostruire la curva di risposta del reattore. La seconda fase, di elaborazione dei dati, ha permesso di individuare il modello teorico che descrive il comportamento idrodinamico dei reattori.

La curva RTD (Retention Time Distribution), i cui punti rappresentano la distribuzione dei tempi di permanenza degli elementi di fluido in uscita dalla vasca, è stata costruita immettendo istantaneamente (“segnale ad impulso”) una soluzione di Carbonato di Litio nel flusso in ingresso del reattore e monitorando nel tempo:

- ✓ la portata in ingresso al sedimentatore;
- ✓ la concentrazione di Li^+ in ingresso (concentrazione di base);
- ✓ la concentrazione di Li^+ in uscita dal sedimentatore;
- ✓ la concentrazione di Li^+ nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario.

La frequenza di campionamento è stata stabilita in funzione del tempo teorico di residenza dei reflui in modo da ricostruire la curva di risposta del reattore, ed, in particolar modo, per individuare il punto di massimo della curva. I campionamenti sono stati effettuati dalle ore 8:00 alle ore 15:00 del giorno 13 settembre 2011, come riportato in Tabella 6.3.

In Tabella 7.22 sono riportate le concentrazioni misurate nei campioni prelevati in ingresso, in uscita e nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario.

Tabella 7.22 – Concentrazione dello ione Li^+ nelle acque reflue in ingresso, in uscita dalla vasca a fanghi attivi e nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario

Ora [h]	Li^+ IN [mg/l]	Li^+ OUT [mg/l]	Li^+ RIC [mg/l]
07:50	< 0,05	< 0,05	< 0,05
08:00	IMMISSIONE TRACCIANTE		
08:10	0,09	0,02	0,26
08:20		0,05	
08:30		0,21	
08:40		0,41	
08:50		0,49	
09:00	0,05	0,39	0,36
09:15		0,56	
09:30		0,55	
09:45		0,52	
10:00	0,06	0,49	0,17
10:15		0,42	
10:30		0,38	
10:45		0,32	
11:00	0,07	0,28	0,11
11:30		0,24	
12:00	0,07	0,18	0,08
12:30		0,13	
13:00	0,07	0,12	0,216
13:30		0,12	
14:00	0,06	0,08	0,07
14:30		0,05	
15:00	0,05	0,08	0,07
15:30		0,05	

Riportando i valori della concentrazione degli ioni Litio in uscita della vasca biologica su un grafico concentrazione-tempo è stata costruita la curva sperimentale $C(t)$ (Figura 7.66), i cui punti rappresentano la frazione di tracciante entrata al tempo $t=0$ ed uscita al tempo t .

Nella presente sperimentazione, il sedimentatore secondario è stato assimilato ad un bacino con flusso a pistone con apprezzabile grado di dispersione assiale; la curva di distribuzione dei tempi di residenza è stata confrontata con le espressioni analitiche relative ad un PFR con segnale in ingresso di tipo ad impulso.

Le curve teoriche che descrivono il comportamento reale del reattore sono state ottenute risolvendo le equazioni caratteristiche per i reattori reali utilizzando come dati di input quelli ottenuti dalla curva sperimentale (Collivignarelli *et al.*, 1995).

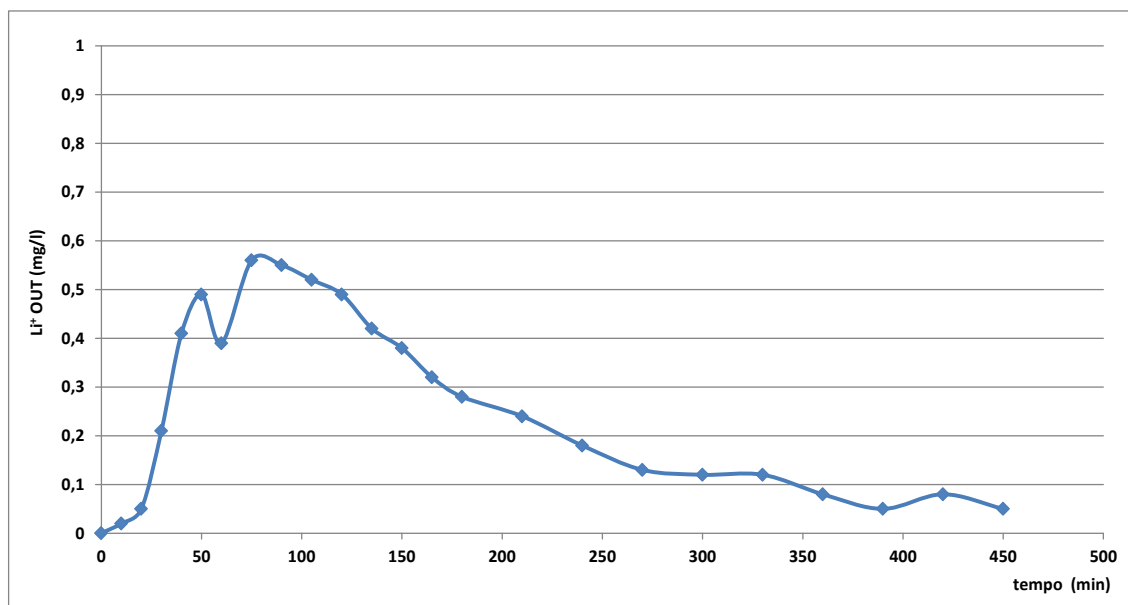


Figura 7.66 – Curva sperimentale $C(t)$ di distribuzione dei tempi di permanenza degli elementi di fluido nel sedimentatore secondario

Si è ipotizzato inizialmente un comportamento ideale del sedimentatore e dunque i valori di $C(t)$ calcolati utilizzando la corrispondente espressione caratteristica sono stati confrontati con quelli relativi alla curva sperimentale (Figura 7.67); dal confronto tra le due curve si evince uno scostamento verso destra del picco della curva ideale rispetto a quello della curva sperimentale.

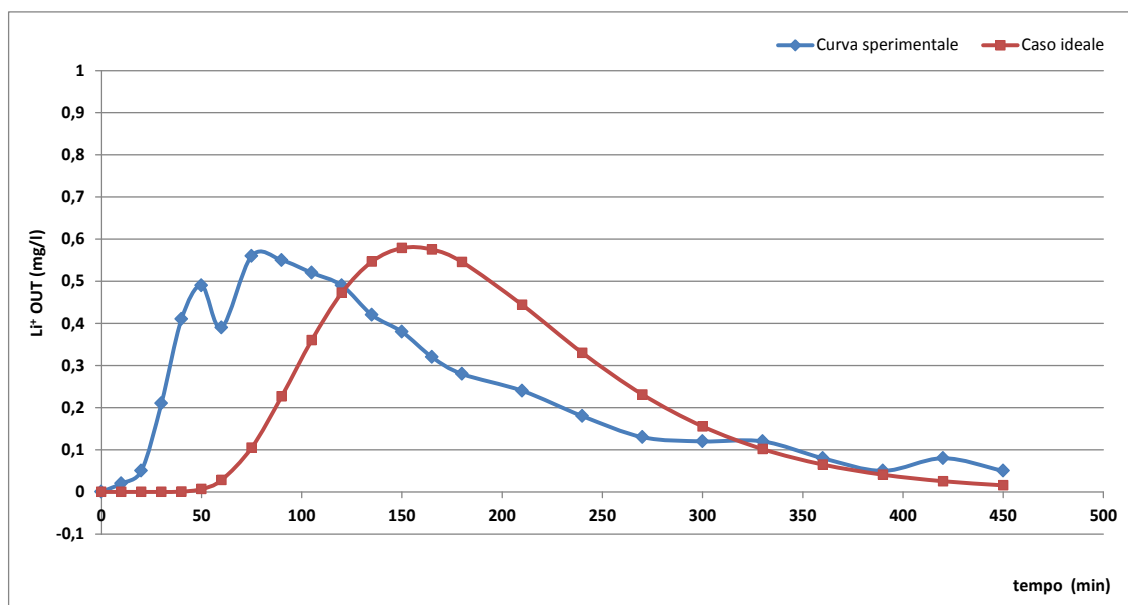


Figura 7.67 – Confronto tra la curva di risposta ideale e la curva di risposta sperimentale $C(t)$ del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

L'andamento della curva ideale ha fatto dunque ipotizzare la presenza di disfunzioni nel sedimentatore secondario; sono state perciò effettuate diverse ipotesi, utilizzando le espressioni analitiche corrispondenti al caso di sola presenza di by-pass, di sola presenza di volume morto, ed, infine, di compresenza di by-pass e di volumi morti, variando progressivamente gli indici che tengono conto di tali fenomeni, rispettivamente i_b e i_d . In particolare, la curva teorica che meglio approssima quella sperimentale tiene conto della sola presenza di volume morto; adottando un indice i_d pari al 40% si ottiene la curva teorica che meglio approssima la curva sperimentale (Figura 7.68).

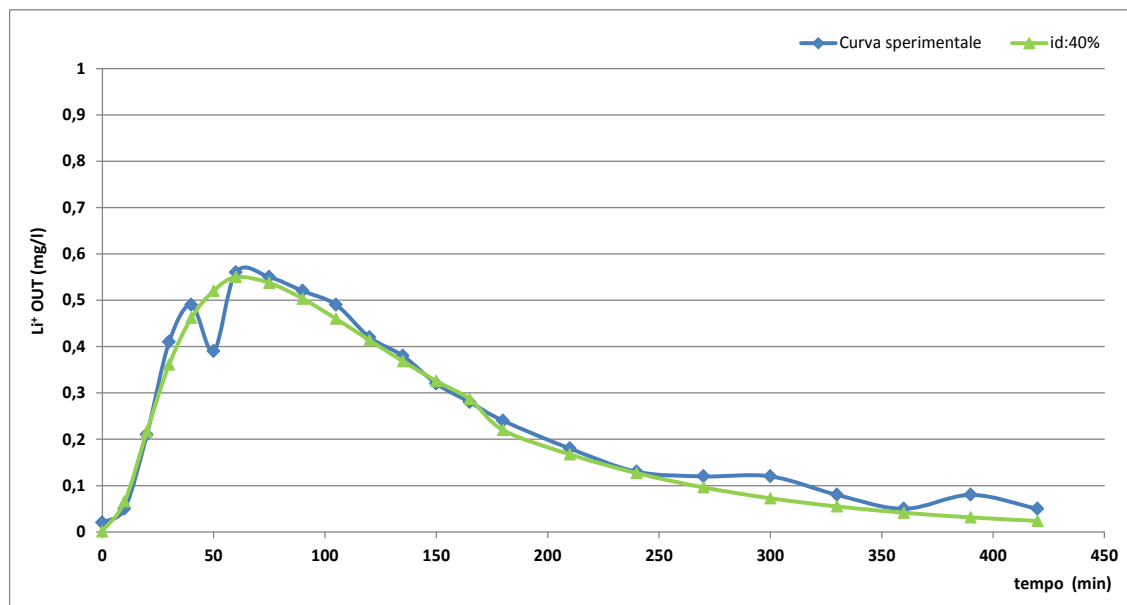


Figura 7.68 – Curva di risposta teorica ($i_d=40\%$) che meglio approssima la curva sperimentale del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Ne deriva conseguentemente una riduzione del tempo di residenza reale del refluo in esso secondo un fattore $(1-i_d)$.

In funzione dei risultati della modellizzazione della prova idrodinamica è stato, quindi, calcolato il tempo di residenza idraulico reale del sedimentatore secondario, pari a 1,69 ore ($SRT_{teorico} = 2,82$ ore).

7.5.2 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario

I risultati dell'analisi di caratterizzazione delle acque reflue relative ai campioni prelevati in ingresso al sedimentatore secondario sono riportati in Tabella 7.23.

Tabella 7.23 – Caratterizzazione delle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario

ID campione	2IN 08:00	7IN 09:00	11IN 10:00	15IN 11:00	17IN 12:00	19IN 13:00	21IN 14:00	23IN 15:00
pH	7,37	7,32	7,32	7,35	7,45	7,29	7,53	7,30
SST [mg/l]	7240	3690	5160	5710	6500	7730	6300	7840
SSV [mg/l]	4070	3390	4130	3871	4080	3070	4360	3270
COD [mg/l]	53,7	43,9	63,4	53,7	34,1	75,6	63,4	58,5
N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	3,4	3,3	8,7	8,9	14,8	14,7	15,8	14,5
N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4	0,1	0,1	0,3
N-NO ₃ ⁻ [mg/l]	3,7	4,0	1,7	5,6	2,3	1,5	3,3	0,7
Al [mg/l]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As [µg/l]	0,48	0,52	0,85	0,84	0,12	< 1	0,58	< 1
Cd [mg/l]	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cr tot [µg/l]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe [µg/l]	130	130	160	20	50	110	50	60
Hg [µg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Mn [µg/l]	770	790	760	650	700	800	630	660
Ni [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Pb [mg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Zn [µg/l]	360	260	290	280	290	360	270	330

Il pH assume nel tempo valori pressoché costanti, pari a circa 7,4 unità di pH (Figura 7.69).

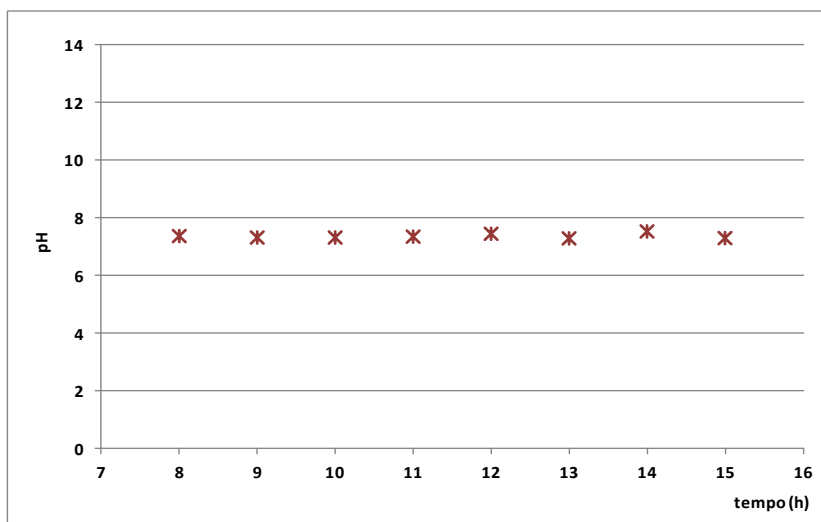


Figura 7.69 – Andamento temporale del pH delle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Gli SST presentano un andamento variabile con valori compresi tra un valore minimo pari a circa 3700 mg/l, misurato nel campione delle ore 9:00 ed uno massimo, pari a circa 8000 mg/l, misurato nei campioni delle 13:00 e delle 15:00 (Figura 7.70). Per quanto riguarda i Solidi Sospesi Volatili, invece, si osserva un andamento pressoché costante, caratterizzato da valori che oscillano intorno al valore medio di 4000 mg/l (Figura 7.70).

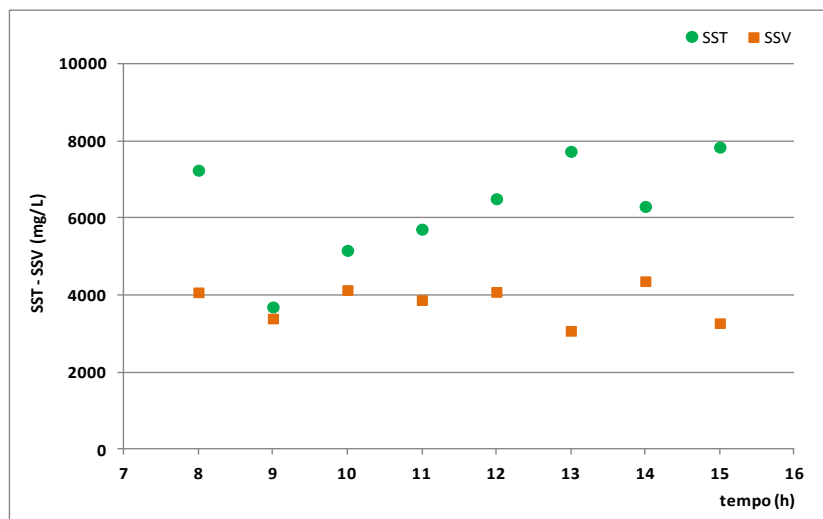


Figura 7.70 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nelle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Per quanto riguarda il COD (Figura 7.71), si ha un andamento variabile nel tempo tra un valore minimo di circa 35 mg/l in corrispondenza del campione prelevato alle ore 12:00 ed un valore massimo di circa 75 mg/l in corrispondenza del campione prelevato alle ore 13:00. Il valore di COD medio in ingresso al sedimentatore secondario, nel periodo investigato, è pari a circa 56 mg/l.

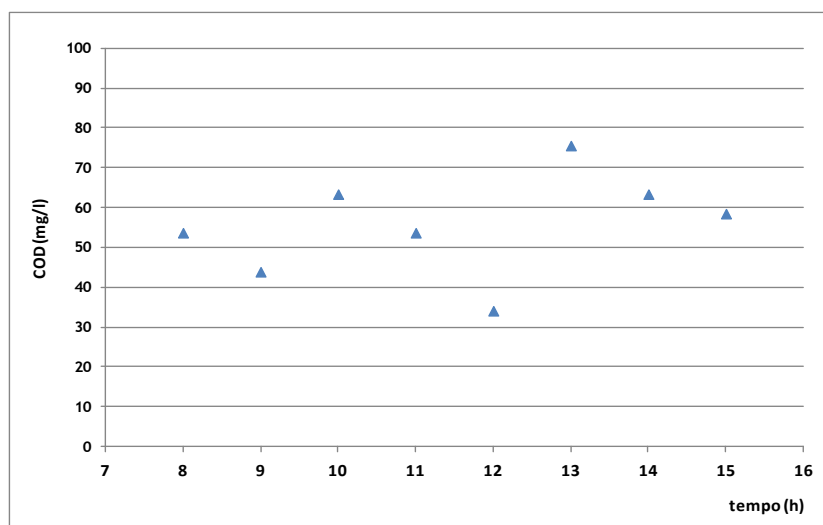


Figura 7.71 – Andamento temporale del COD nelle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Le analisi dell'Azoto ammoniacale in ingresso al sedimentatore hanno evidenziato un andamento nel tempo crescente (Figura 7.72), con valori compresi tra 3 mg/l, in corrispondenza dei campioni prelevati alle ore 08:00 e 09:00, a circa 15 mg/l, misurato nel campione prelevato alle ore 15.

L'azoto nitroso ha mostrato un andamento costante nel tempo, con valori compresi tra 0,2 e 0,4 mg/l. L'azoto nitrico, invece, è caratterizzato da concentrazioni variabili nel tempo e comprese nel range 0,7-4 mg/l.

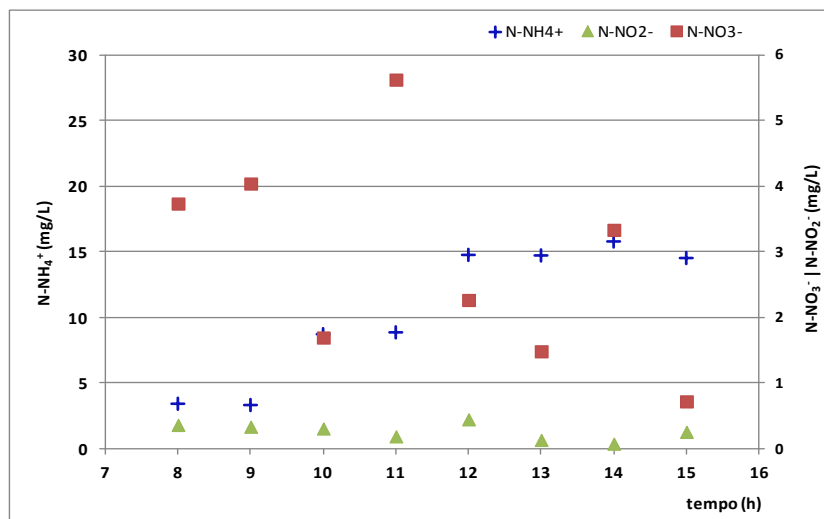


Figura 7.72 – Andamento temporale dell'Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nelle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Relativamente ai Metalli (Figura 7.73), il Manganese ha mostrato un andamento variabile nel tempo, con valori compresi tra 600 e 800 $\mu\text{g/l}$. Le concentrazioni in ingresso al sedimentatore secondario sono confrontabili con le concentrazioni misurate in uscita dalla vasca a fanghi attivi sebbene si riferiscano a intervalli di tempo diversi.

Lo zinco, per contro, presenta concentrazioni pressoché costanti nel tempo, con valore medio pari a circa 0,3 mg/l. Il Ferro, infine, è caratterizzato da un andamento variabile con concentrazioni comprese tra 300 $\mu\text{g/l}$, in corrispondenza del campione prelevato alle ore 11:00, e 150 $\mu\text{g/l}$ in corrispondenza del campione prelevato alle ore 10:00. Le concentrazioni degli altri metalli analizzati sono risultate tutte inferiori al limite di rilevabilità dello strumento.

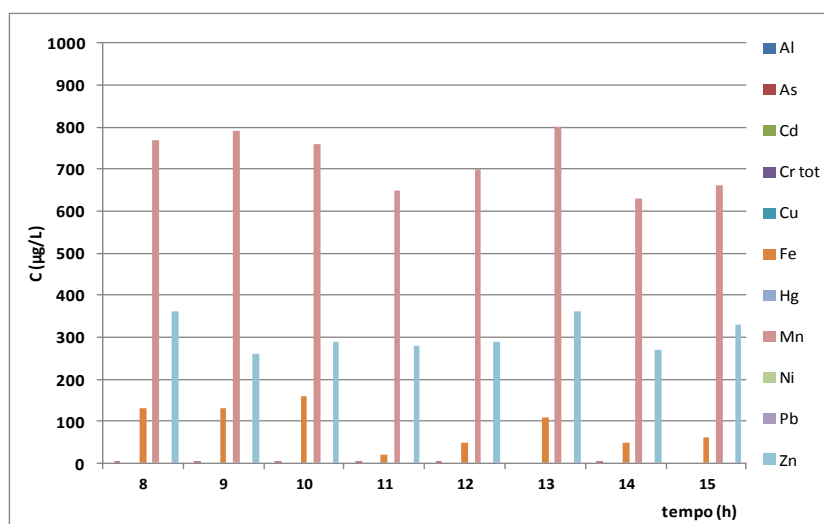


Figura 7.73 – Andamento temporale dei Metalli nelle acque reflue in ingresso al sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

7.5.3 – Caratterizzazione dell'effluente depurato

I risultati dell'analisi di caratterizzazione dell'effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario sono riportati in Tabella 7.24.

Tabella 7.24 – Caratterizzazione dell'effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario

ID campione	20UT 08:00	70UT 09:00	110UT 10:00	150UT 11:00	170UT 12:00	190UT 13:00	210UT 14:00	230UT 15:00
pH	7,80	8,10	7,90	7,80	7,80	7,70	7,70	7,60
SST [mg/l]	30	50	1600	1140	110	50	150	80
SSV [mg/l]	30	40	110	170	80	30	150	50
COD [mg/l]	28,3	51,2	48,8	43,9	39,0	41,5	48,8	29,3
N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	1,3	0,6	1,1	2,5	5,9	8,0	9,6	12,5
N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
N-NO ₃ ⁻ [mg/l]	9,4	10,3	10,5	11,7	11,4	10,0	9,9	8,6
Al [mg/l]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As [µg/l]	1,26	1,22	0,46	1,40	1,44	1,14	0,54	0,90
Cd [mg/l]	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cr tot [µg/l]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cu [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe [µg/l]	40	30	60	50	40	40	20	40
Hg [µg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Mn [µg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ni [mg/l]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Pb [mg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Zn [µg/l]	60	60	160	170	170	190	210	200

Il pH è pressoché costante nel tempo, con un valore medio pari a circa 8 unità di pH (Figura 7.74).

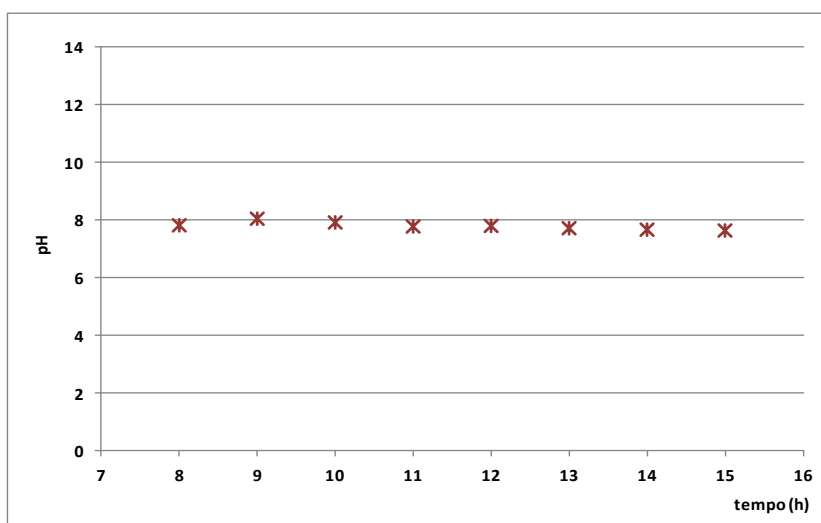


Figura 7.74 – Andamento temporale del pH dell'effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Le analisi dei SST e SSV relative ai campioni prelevati in uscita dal sedimentatore (Figura 7.75) hanno evidenziato un andamento nel tempo simile per entrambi i parametri, ad eccezione dei campioni prelevati alle ore 10:00 e alle ore 11:00. In questi campioni si sono misurate, infatti, concentrazioni di SST rispettivamente di circa 1600 e 1100 mg/l, dovuti probabilmente ad una disfunzione del sedimentatore secondario. I Solidi Sospesi Volatili hanno mostrato un andamento variabile nel tempo, con valori compresi tra un minimo di circa 30 mg/l in corrispondenza del campione prelevato alle ore 08:00 ed un massimo di circa 170 mg/l in

corrispondenza del campione prelevato alle ore 11:00. In alcuni dei campioni analizzati, le concentrazioni dei SST sono superiori al limite previsto dal D. Lgs. 152/2006 pari a 35 mg/l.

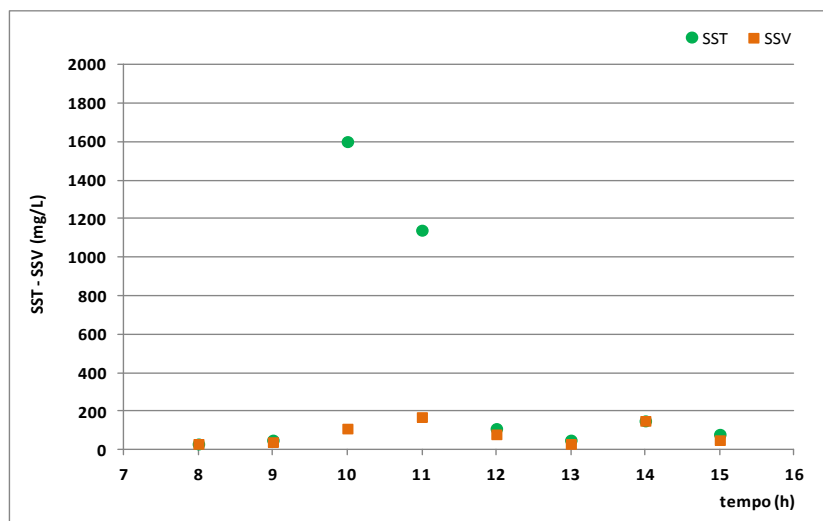


Figura 7.75 – Andamento temporale dei Solidi Sospesi Totali e dei Solidi Sospesi Volatili nell'effluente depurato in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio.

I valori di COD in uscita dal sedimentatore secondario (Figura 7.76) presentano un andamento variabile nel tempo, compreso tra i 30 e i 50 mg/l. I valori registrati rientrano nei limiti di legge fissati dal D. Lgs. 152/06 per lo scarico in corpo idrico superficiale, pari a 125 mg/l.

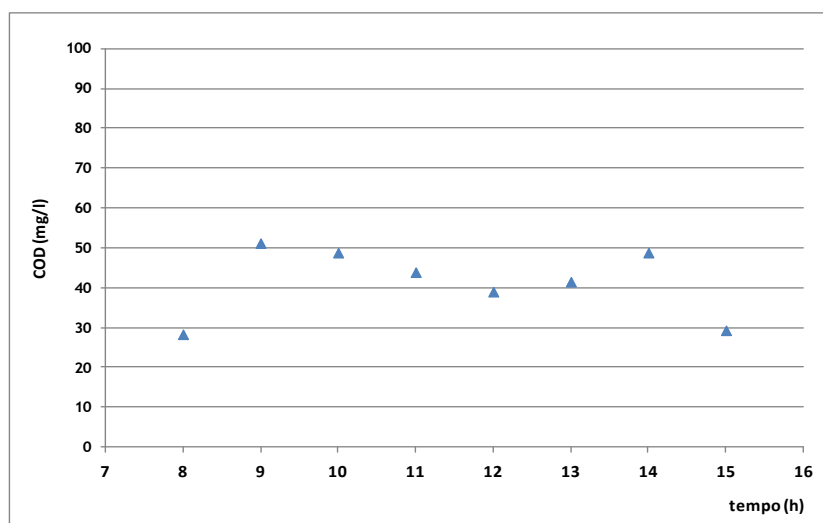


Figura 7.76 – Andamento temporale del COD nell'effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

I campioni prelevati presentano concentrazioni dell'Azoto ammoniacale crescente nel tempo (Figura 7.77), analogamente a quanto osservato nei campioni in ingresso. In particolare, i valori di azoto ammoniacale sono compresi tra un valore minimo misurato nel campione prelevato alle ore 9:00, pari a 0,6 mg/l, ed uno massimo misurato nel campione prelevato alle ore 15:00, pari a circa 12 mg/l. Tutte le concentrazioni sono, quindi, al di sotto dei limiti imposti dal D. Lgs. 152/2006 (15 mg/l). Le concentrazioni di azoto nitroso sono pressoché costanti nel tempo, con valori compresi tra 0,1 e 0,3 mg/l, al di sotto del limite previsto dal D.Lgs. 152/2006 per lo scarico in corpo idrico superficiale, pari a 0,6 mg/l. I valori

dell'Azoto nitrico, invece, sono variabili nel tempo e compresi tra 9 e 12 mg/l, comunque inferiori al limite allo scarico in corpo idrico superficiale imposto dal D.Lgs. 152/2006, pari a 20 mg/l.

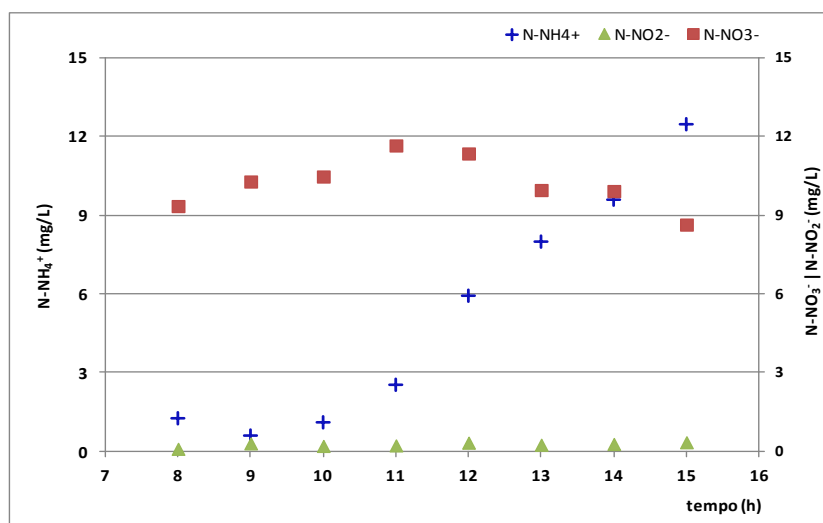


Figura 7.77 – Andamento temporale dell'Azoto ammoniacale, Azoto nitroso e Azoto nitrico nell'effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Per quanto riguarda i Metalli (Figura 7.78) solo Ferro e Zinco presentano concentrazioni superiori al limite di rilevabilità strumentale.

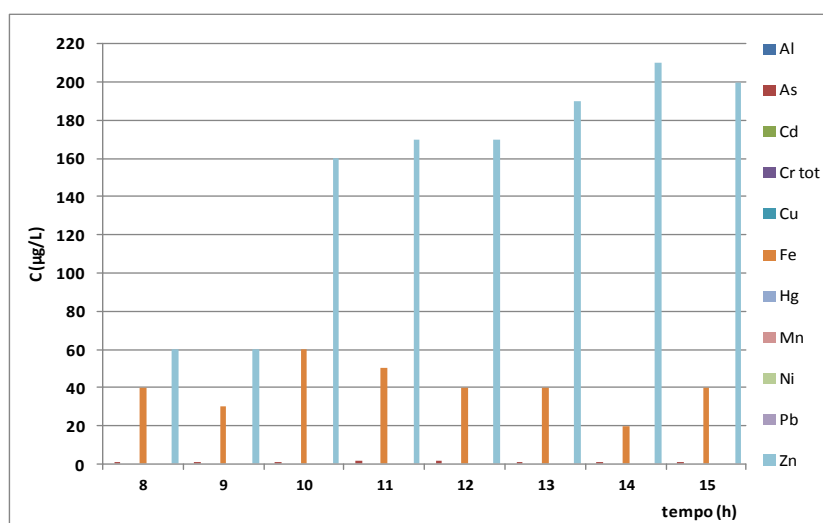


Figura 7.78 – Andamento temporale dei Metalli nell'effluente depurato in uscita dal sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Lo zinco, in particolare, ha mostrato un andamento crescente nel tempo, con valori minimi di circa 60 µg/l misurati nei campioni prelevati alle ore 08:00 e alle ore 09:00, e valore massimo, pari a circa 200 µg/l, in corrispondenza del campionamento effettuato alle ore 14:00.

Il ferro, invece, ha evidenziato concentrazioni costanti nel tempo con valori che oscillano intorno al valore medio di circa 40 µg/l. I valori misurati nei metalli analizzati sono tutti inferiori ai limiti previsti dalla legge per lo scarico in corpo idrico superficiale (D.Lgs. 152/2006).

7.5.4 – Efficienze di rimozione e destino degli Interferenti Endocrini nel sedimentatore secondario

Nelle Tabelle 7.25, 7.26 e 7.27 sono riportate le concentrazioni degli interferenti endocrini, ottenute come media di due letture al GC-MS, misurate nei campioni prelevati in ingresso, in uscita dal sedimentatore secondario e nella linea di ricircolo.

Tabella 7.25 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini in ingresso al sedimentatore secondario

ID campione	Ora campionamento	Interferenti Endocrini (ng/l)				
		4-NP	BPA	E1	E2	EE2
2IN	08:00	107,20	65,54	23,42	258,09	71,33
7IN	09:00	413,30	98,25	<u>21,17</u> ⁽³⁾	90,51	50,60
11IN	10:00	<u>58,49</u> ⁽³⁾	134,69	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾
15IN	11:00	<u>62,08</u> ⁽³⁾	27,93	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	12,82
17IN	12:00	71,05	164,82	<u>0,31</u> ⁽³⁾	50,31	23,45
19IN	13:00	< LOD ⁽¹⁾	123,27	<u>0,32</u> ⁽³⁾	55,10	22,16
21IN	14:00	85,66	9,49	1,16	< LOD ⁽¹⁾	24,87
23IN	15:00					

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel reflu, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Tabella 7.26 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini in uscita dal sedimentatore secondario

ID campione	Ora campionamento	Interferenti Endocrini (ng/l)				
		4-NP	BPA	E1	E2	EE2
7OUT	09:00	< LOD ⁽¹⁾	195,92	<u>29,35</u> ⁽³⁾	<u>4,06</u> ⁽³⁾	< LOD ⁽¹⁾
11OUT	10:00	18,89	33,48	<u>9,06</u> ⁽³⁾	153,94	39,34
15OUT	11:00	< LOD ⁽¹⁾	26,22	20,17	< LOD ⁽¹⁾	14,20
17OUT	12:00	21,12	18,60	<u>8,12</u> ⁽³⁾	< LOD ⁽¹⁾	47,25
19OUT	13:00	<u>15,41</u> ⁽³⁾	28,24	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	54,43
21OUT	14:00	< LOD ⁽¹⁾	37,64	17,49	12,99	41,78
23OUT	15:00	1070,17	155,61	38,13	< LOD ⁽¹⁾	29,92

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel reflu, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Tabella 7.27 – Concentrazione degli Interferenti Endocrini nella linea di ricircolo dal sedimentatore

ID campione	Ora campionamento	Interferenti Endocrini (ng/l)				
		4-NP	BPA	E1	E2	EE2
7RIC	09:00	<u>46,34</u> ⁽³⁾	19,89	19,94	22,50	38,30
11RIC	10:00	<u>27,63</u> ⁽³⁾	36,26	33,34	11,53	31,35
15RIC	11:00	<u>154,29</u> ⁽³⁾	124,35	35,88	126,18	23,39
17RIC	12:00	<u>85,72</u> ⁽³⁾	51,65	18,20	< LOD ⁽¹⁾	36,48
19RIC	13:00	<u>87,74</u> ⁽³⁾	68,50	37,12	< LOD ⁽¹⁾	29,32
21RIC	14:00	<u>39,46</u> ⁽³⁾	31,07	74,01	37,37	92,93
23RIC	15:00	< LOD ⁽¹⁾	42,47	74,21	15,06	28,89

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel reflu, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Gli andamenti delle concentrazioni degli interferenti endocrini in ingresso al sedimentatore, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo sono riportati nelle figure seguenti, in cui sono mostrate anche le efficienze di rimozione di ciascun composto, ottenute correlando le concentrazioni in ingresso e in uscita tenendo conto del valore del tempo di residenza idraulica determinato tramite la prova di verifica di funzionalità (1,69 ore).

Le concentrazioni in ingresso di 4-Nonilfenolo (Figura 7.79), Bisfenolo A (Figura 7.80), Estrone (Figura 7.81), 17 β -Estradiolo (Figura 7.82) e 17 α -Ethinilestradiolo (Figura 7.83) sono variabili nel tempo: le concentrazioni medie rilevate in ingresso al sedimentatore sono pari a circa 100 ng/l per il 4-NP, 90 ng/l per il BPA, 7 ng/l per E1, 65 ng/l per E2 e 30 ng/l per EE2. In uscita dal sedimentatore sono state rilevate concentrazioni nel range 7 – 1000 ng/l per il 4-NP, 20 – 150 ng/l per il BPA, 4 – 38 ng/l per E1, 6 – 80 ng/l per E2 e 19 – 50 ng/l per EE2. L'andamento delle efficienze di rimozione del 4-NP è stato pressoché costante nel tempo, con valore medio pari al 79,52%, confrontabile con il range di valori riportati in letteratura da diversi autori, compreso tra il 70 ed il 92% (Nakada *et al.*, 2006; Gomez *et al.*, 2007).

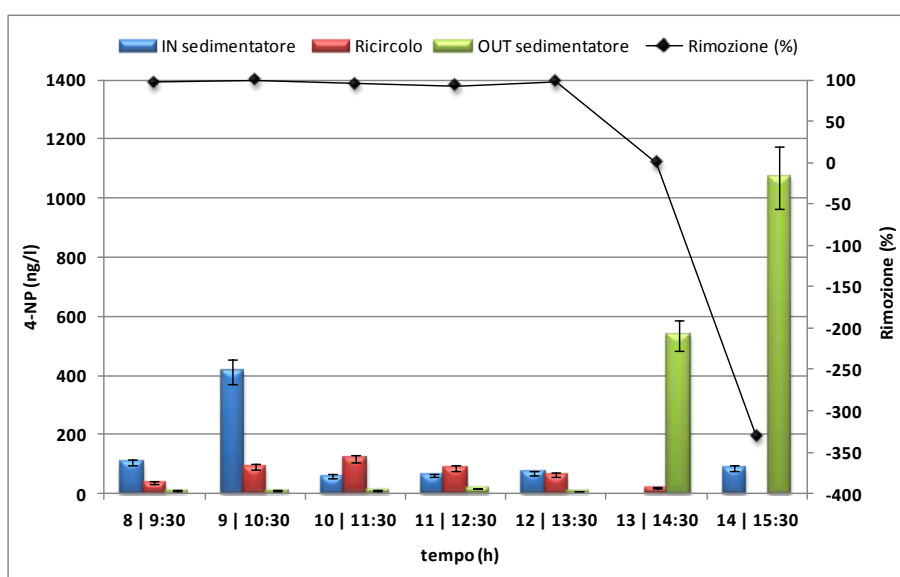


Figura 7.79 – Concentrazione del 4-Nonilfenolo in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario

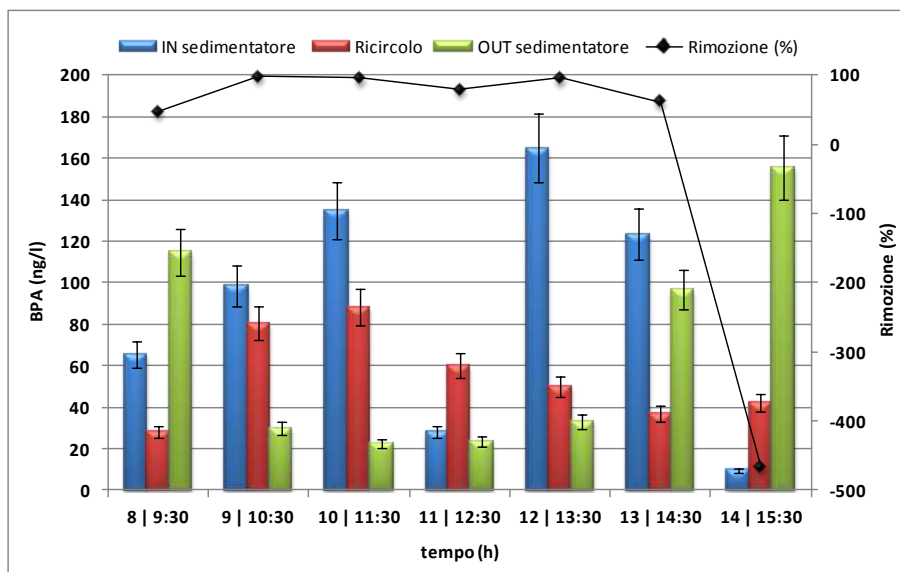


Figura 7.80 – Concentrazione del Bisfenolo A in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario

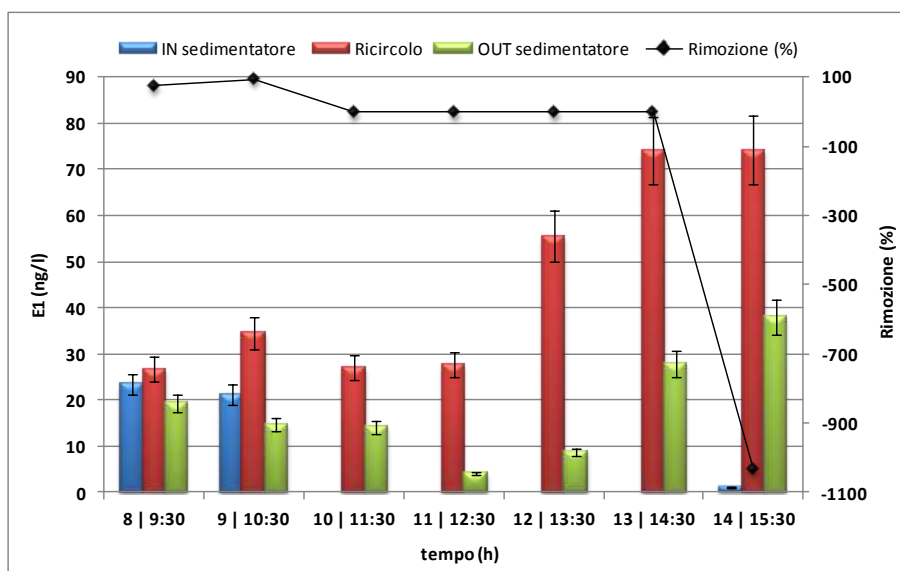


Figura 7.81 – Concentrazione dell'Estrone in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario

Le efficienze di rimozione degli estrogeni naturali (E1 ed E2) e sintetici (EE2) hanno mostrato andamento variabile nel tempo e valori massimi pari a 95% per E1, 97% per E2 e 60% per EE2. Sebbene alcuni studi di letteratura abbiano riportato percentuali di rimozione dell'estrone pari a circa il 61% (Johnson *et al.*, 2000), i risultati della presente sperimentazione sono in linea con quelli di altri autori (Baronti *et al.*, 2000), in cui le concentrazioni di E1 in uscita sono spesso paragonabili o superiori a quelle di ingresso. Le efficienze di rimozione di E2, invece, sono confrontabili con quelle ottenute da Baronti *et al.* (2000), pari all'87%, considerando tuttavia, che queste ultime sono calcolate rispetto alla concentrazione in ingresso all'impianto di depurazione.

Concentrazioni in uscita dal sedimentatore secondario maggiori delle concentrazioni in ingresso, da cui derivano efficienze di rimozione negative, sono imputabili ad un possibile rilascio della sostanza precedentemente adsorbita ai fiocchi di fango. Infatti, dato l'elevato valore del coefficiente di ripartizione

ottanolo-acqua ($K_{ow}>4$), gli Interferenti Endocrini tendono ad adsorbirsi ai fiocchi di fango ma non è possibile escludere a priori il processo inverso.

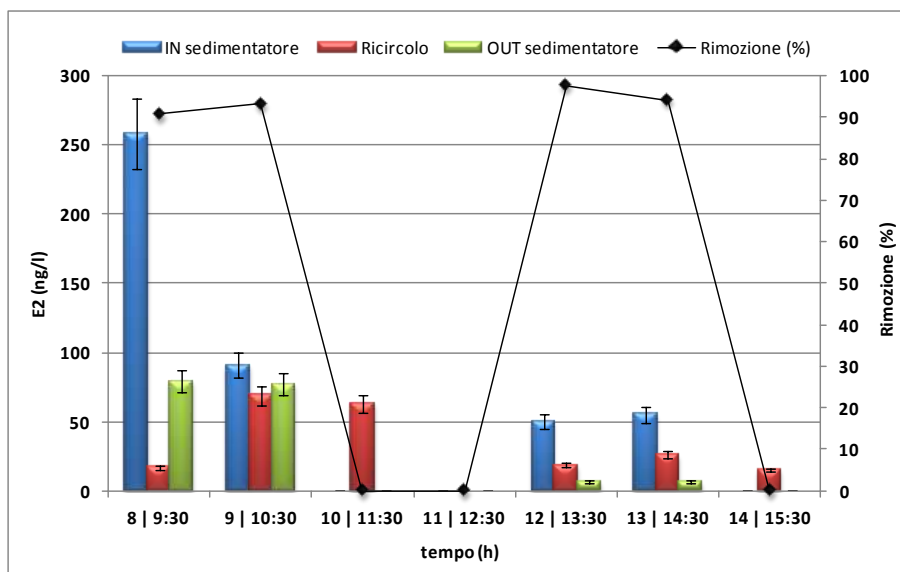


Figura 7.82 – Concentrazione del 17β-Estradiolo in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario

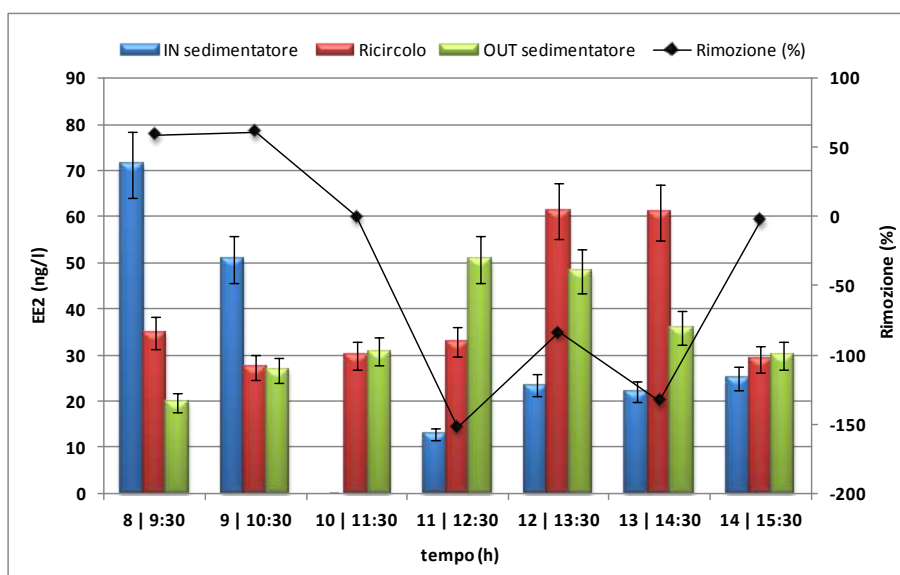


Figura 7.83 – Concentrazione del 17α-Ethinilestradiolo in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario

7.5.5 – Efficienze di rimozione e destino delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso nel sedimentatore secondario

Le concentrazioni delle sostanze ad uso terapeutico-d'abuso, ottenute come media di due letture al GC-MS, sui campioni prelevati in ingresso al sedimentatore secondario, in uscita dal sedimentatore secondario e nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario sono riportate rispettivamente nelle Tabelle 7.28, 7.29 e 7.30.

Tabella 7.28 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso in ingresso al sedimentatore secondario

ID campione	Ora campionamento	Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso (ng/l)			
		AM	MET	BEG	THC-COOH
2IN	08:00	<u>432</u> ⁽³⁾	4181	1750	584
7IN	09:00	8349	2769	3060	<u>113</u> ⁽³⁾
11IN	10:00	4649	1897	2105	144
15IN	11:00	5763	1663	1498	256
17IN	12:00	8191	1144	4577	104
19IN	13:00	<u>581</u> ⁽³⁾	995	1219	426
21IN	14:00	10528	1107	1553	719
23IN	15:00				

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Tabella 7.29 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso in uscita dal sedimentatore secondario

ID campione	Ora campionamento	Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso (ng/l)			
		AM	MET	BEG	THC-COOH
7OUT	09:00	39000	5265	10205	5961
11OUT	10:00	4605	2977	2000	419
15OUT	11:00	712	406	1657	1760
17OUT	12:00	3167	409	2649	147
19OUT	13:00	5983	509	1724	140
21OUT	14:00	2282	2957	2043	550
23OUT	15:00	20474	276	943	<u>208</u> ⁽³⁾

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Tabella 7.30 – Concentrazione delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso nella linea di ricircolo dal sedimentatore secondario

ID campione	Ora campionamento	Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso (ng/l)			
		AM	MET	BEG	THC-COOH
7RIC	09:00	6889	1995	2363	<u>139</u> ⁽³⁾
11RIC	10:00	< LOD ⁽¹⁾	2901	1649	<u>197</u> ⁽³⁾
15RIC	11:00	<u>4063</u>	1009	1632	323
17RIC	12:00	< LOD ⁽¹⁾	1241	4233	300
19RIC	13:00	< LOD ⁽¹⁾	723	2143	346
21RIC	14:00	9951	761	1648	<u>121</u> ⁽³⁾
23RIC	15:00	<u>7842</u>	819	2647	219

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo ($S/N < 10$), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel refluo, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

AM (Figura 7.84), BEG (Figura 7.86) e THC-COOH (Figura 7.87) hanno mostrato un andamento delle concentrazioni in ingresso variabile nel tempo, con valori medi rispettivamente pari a 5,5 $\mu\text{g/l}$, 2,3 $\mu\text{g/l}$ e 0,3 $\mu\text{g/l}$. La MET (Figura 7.85), invece, ha mostrato concentrazioni decrescenti nel periodo investigato, con valore massimo pari a 4 $\mu\text{g/l}$ e minimo pari a 1 $\mu\text{g/l}$. Stesso andamento è stato notato per la MET nei fanghi della linea di ricircolo.

In uscita dal sedimentatore le concentrazioni di AM, MET e THC-COOH sono state variabili nel tempo: in particolare AM è stata rilevata nel range 2 – 20 $\mu\text{g/l}$, MET nel range 0,4 – 4 $\mu\text{g/l}$ e THC-COOH nel range 0,1 – 3 $\mu\text{g/l}$. La BEG, invece, tranne che per il campione prelevato alle ore 9,30, ha mostrato un andamento pressoché costante delle concentrazioni in uscita pari a 0,5 $\mu\text{g/l}$. Le efficienze di rimozione dell'AM sono in media pari al 90%; in corrispondenza di alcune coppie di campioni, in cui la concentrazione in uscita è stata maggiore della concentrazione in ingresso, sono state calcolate efficienze di rimozione negative.

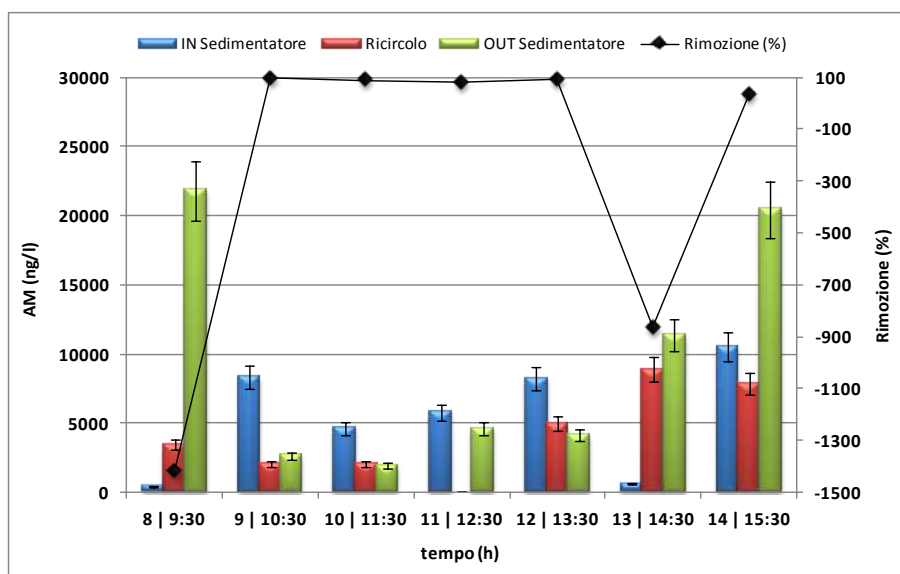


Figura 7.84 – Concentrazione di Amfetamina in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario

La percentuale di rimozione di AM è paragonabile a quanto riscontrato in letteratura da diversi autori; in particolare Huerta Fontala *et al.* (2008) hanno ottenuto efficienze di rimozione nel range 50-99%, mentre Postigo *et al.* (2010), efficienze di rimozione del 95%.

Le efficienze di rimozione della MET, invece, sono state calcolate nel range 20-95%. L'andamento delle efficienze di rimozione nel tempo di BEG e THC-COOH è variabile nel tempo, con valori massimi pari al 95% per la BEG e 90% per THC-COOH. Le percentuali di rimozione della BEG sono superiori a quelle riportate in letteratura, comprese nel range 80-88% (Huerta Fontala *et al.*, 2008; Postigo *et al.*, 2006).

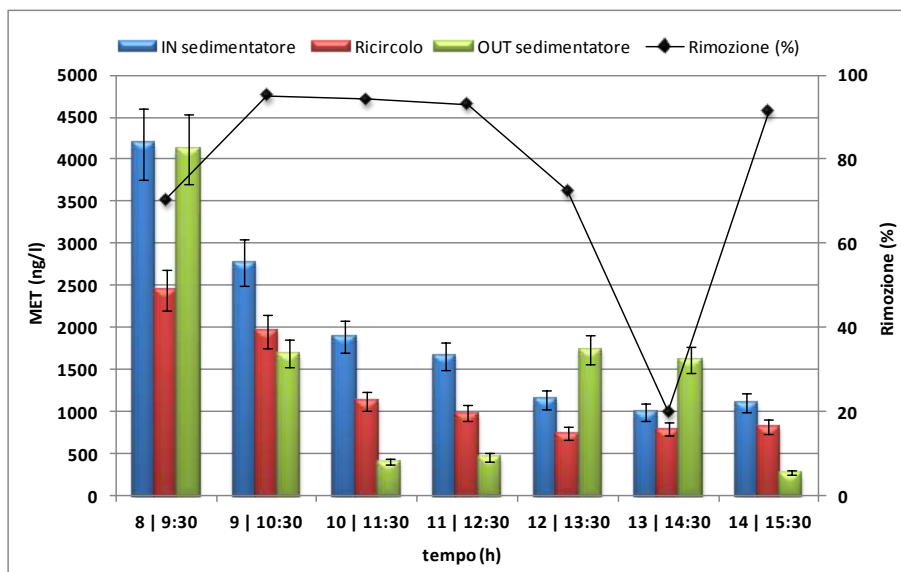


Figura 7.85 – Concentrazione di Metamfetamina in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario

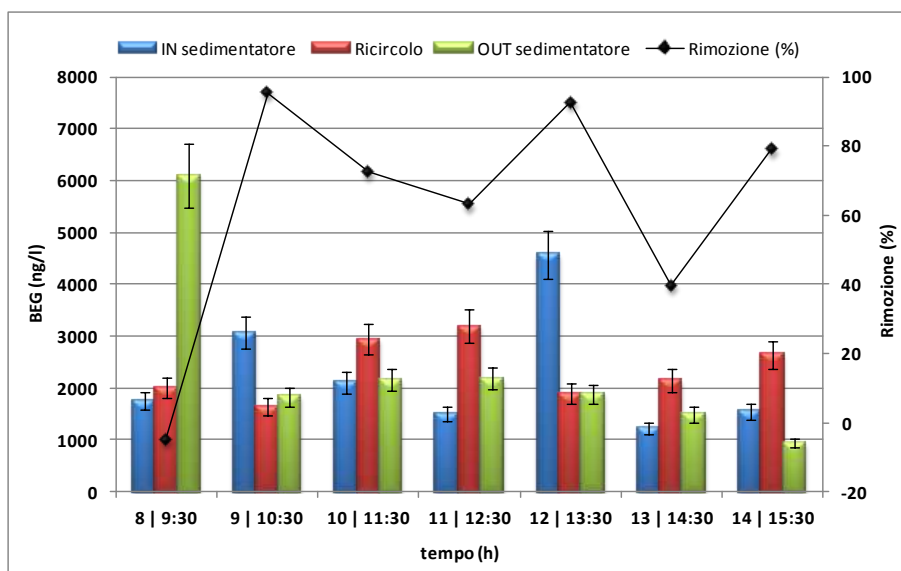


Figura 7.86 – Concentrazione di Benzoilecgonina in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario

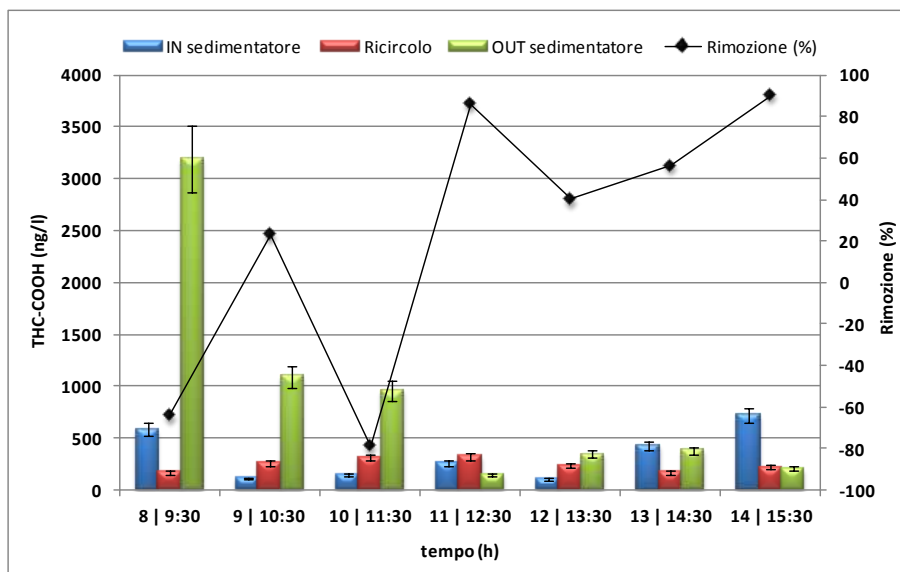


Figura 7.87 – Concentrazione di THC-COOH in ingresso, in uscita e nei fanghi della linea di ricircolo del sedimentatore secondario

7.5.6 – Bilancio di massa dei microinquinanti organici emergenti sul sedimentatore secondario

Il bilancio di massa sul sedimentatore secondario (Figura 7.88 e Figura 7.89) ha messo in evidenza che BPA, EE2, MET e BEG vengono rimossi solo parzialmente (circa 40%, 60%, 40%, 10%, rispettivamente).

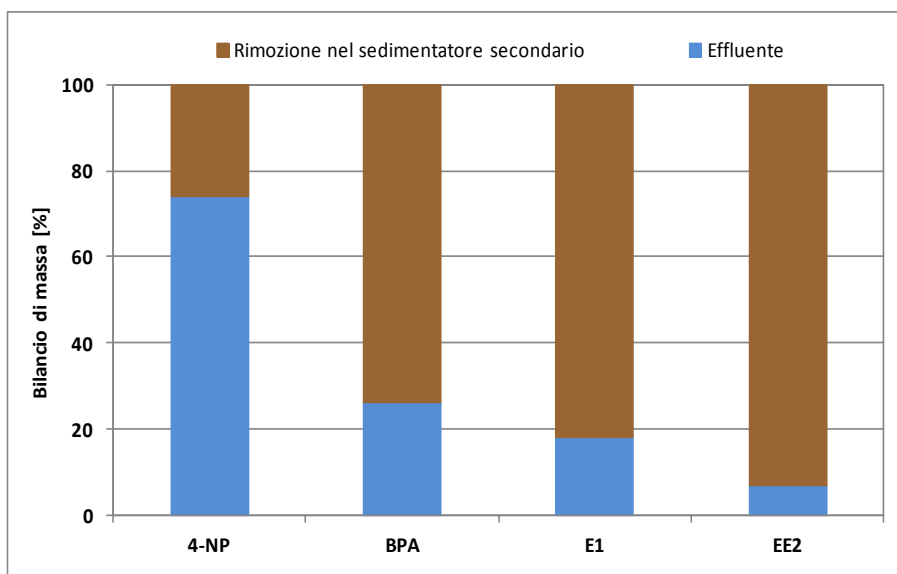


Figura 7.88 – Bilancio di massa degli Interferenti Endocrini sul sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

Tutti gli altri composti si ripartiscono tra il refluo depurato in uscita dal sedimentatore e nei fanghi di ricircolo. I composti che si ritrovano in quantità maggiore nell'effluente depurato sono 4-NP (circa 70%), THC-COOH (circa 60%) e AM (circa 50%).

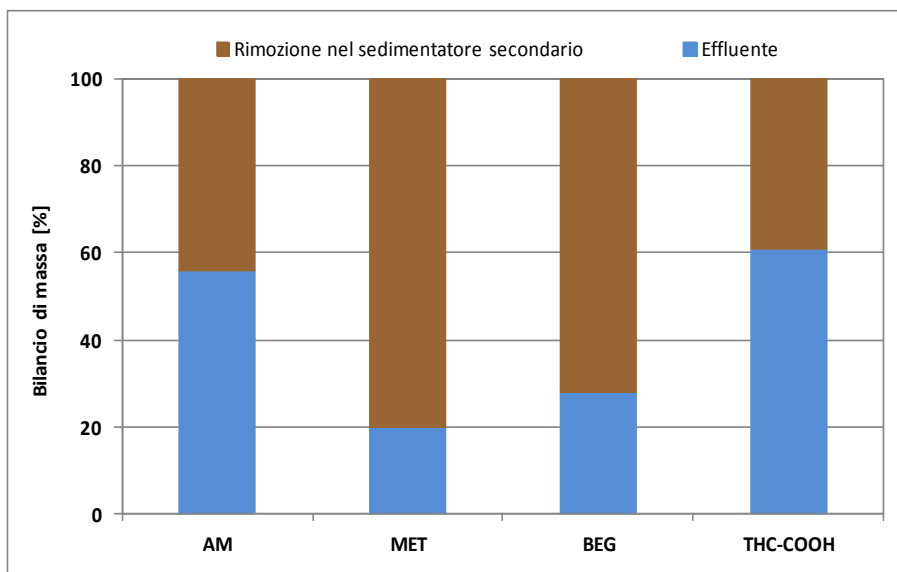


Figura 7.89 – Bilancio di massa delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso sul sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione oggetto dello studio

8. RISULTATI E DISCUSSIONE – SPERIMENTAZIONE IN SCALA DI LABORATORIO

8.1 – Introduzione

In questo capitolo verranno esposti i risultati delle prove batch realizzate per studiare la cinetica di rimozione di ogni singolo microinquinante organico emergente oggetto dello studio dalle acque reflue.

Le prove batch sono state realizzate con fanghi attivi e fanghi inattivi; contemporaneamente è stata realizzata una prova in bianco al fine di quantificare eventuali perdite a causa di processi abiotici degli analiti di interesse. I fanghi attivi per la realizzazione delle prove in batch sono stati prelevati in uscita dal reattore biologico dell'impianto di depurazione oggetto dello studio il giorno precedente l'inizio della realizzazione delle prove stesse; i fanghi sono stati conservati in frigorifero a 4°C. L'inattivazione dei fanghi è avvenuta per via chimica mediante aggiunta di Azoturo di sodio.

Le prove in batch, inoltre, sono state realizzate in doppio per ciascun tempo di contatto; i risultati mostrati, rappresentano, dunque, la media dei valori ottenuti per ciascuna prova.

8.2 – Prove in batch con soluzione contaminata da 4-Nonilfenolo

I risultati delle prove batch realizzate con la soluzione contaminata da 4-Nonilfenolo non sono stati riportati in quanto sia nella serie di batch con i fanghi attivi, sia in quella con i fanghi inattivi che nel bianco, le concentrazioni di 4-NP sono state inferiori al limite di rilevabilità dello strumento (LOD).

Da quanto riportato in Tabella 5.3 (cfr. capitolo 5, § 5.3.2), il 4-Nonilfenolo è una sostanza poco solubile in acqua, moderatamente volatile ed ha una buona attitudine all'adsorbimento sia ai solidi sospesi che al fango e tende, inoltre, ad accumularsi nei fanghi. Si può ipotizzare, quindi, in funzione delle proprietà chimico-fisiche che caratterizzano il 4-NP, che una certa quantità rispetto alla concentrazione iniziale di 1000 ng/l sia stata persa per volatilizzazione e parte si sia adsorbita ai Solidi Sospesi Totali e quindi accumulata nei fanghi. Per difficoltà analitiche legate all'estrazione del 4-NP dai fanghi, non è stato tuttavia possibile verificare l'ipotesi di accumulo negli stessi.

8.3 – Prove in batch con soluzione contaminata da Bisfenolo A

Le prove in batch con la soluzione contaminata da Bisfenolo A sono state realizzate secondo quanto riportato nel capitolo 6 § 6.5.1. Si ricorda che la soluzione contaminata ha una concentrazione nominale pari a 1000 ng/l di Bisfenolo A.

8.3.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi

In Tabella 8.1 si riportano i valori di Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove batch in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi.

Tabella 8.1 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BPA

tempo (h)	Bianco			Fanghi Inattivi			Fanghi Attivi		
	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH
0.5	21,2	8,5	7,5	20,5	5,9	7,8	20,4	2,6	7,5
1	20,8	8,6	7,5	18,7	6,9	7,9	18,4	3,8	7,6
4	22,5	8,3	7,7	21,1	7,2	8,0	21,1	2,3	7,4
8	23,9	8,1	7,8	23,0	7,2	8,3	23,1	3,8	6,1
24	23,1	8,2	7,5	22,0	7,4	8,3	22,2	4,7	5,6
48	23,1	8,2	7,3	22,1	5,7	7,8	21,8	4,9	5,4

Le tre serie di prove batch sono state realizzate su piastra riscaldante per mantenere la temperatura in un range compreso tra i 20°C e i 24 °C al fine di fornire alla biomassa le migliori condizioni operative. I valori riportati in Tabella 8.1 rappresentano la media di misurazioni effettuate a cadenza oraria durante l'esecuzione delle prove batch.

La temperatura, per le prove realizzate con soluzione contaminata da BPA (Figura 8.1), ha mostrato un andamento simile per tutte e tre le serie di prove batch. I valori di temperatura misurati rientrano nel range 18-24°C, mostrando un andamento costante per le prove con tempi di contatto più lunghi (8, 24 e 48 h).

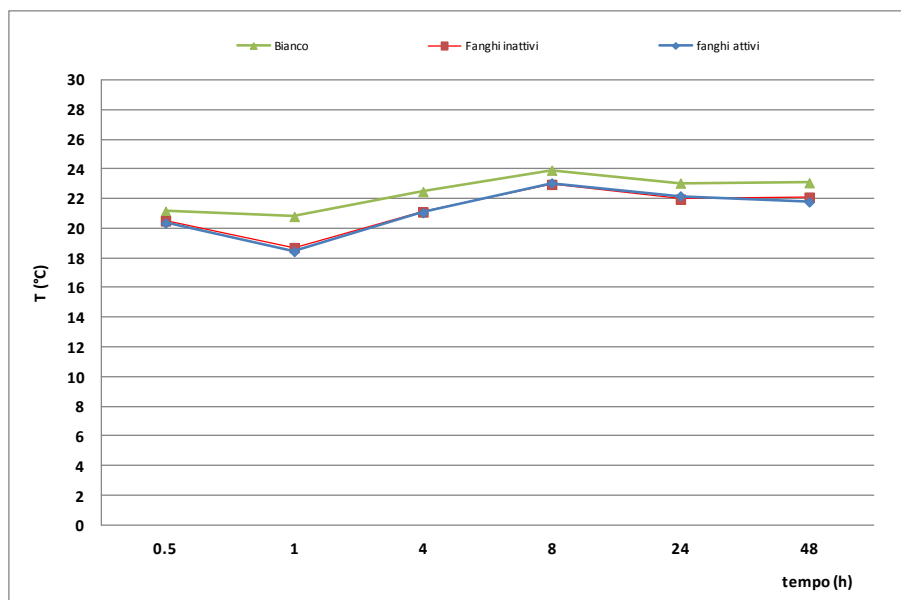


Figura 8.1 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BPA

Durante la realizzazione delle prove batch è stato monitorato anche l'Ossigeno Disciolto, al fine di verificare sia l'inattivazione dei fanghi (Clara *et al.*, 2004) che il consumo di ossigeno da parte della biomassa nei batch con i fanghi attivi. Dal grafico di Figura 8.2 è possibile notare una concentrazione di Ossigeno Disciolto costante e pari a 8 mg/l per le prove in batch in bianco. Per le prove in batch con i fanghi inattivi, l'Ossigeno Disciolto è stato pressoché costante, pari a circa 7 mg/l, confermando l'avvenuta inattivazione dei fanghi attivi. Infine, per le prove batch con i fanghi attivi, l'Ossigeno Disciolto ha mostrato un andamento variabile compreso nel range 2-5 mg/l, confermando il consumo di ossigeno da parte della biomassa. Per i tempi di contatto brevi (0.5 – 4 h) il consumo di ossigeno è stato superiore rispetto alle prove con tempi di contatto più lunghi (8 – 48 h), evidenziando come l'attività metabolica della biomassa per la degradazione del BPA sia più intensa per brevi tempi di contatto.

Il pH (Figura 8.3) per le prove in batch in bianco e per le prove in batch con i fanghi inattivi, ha mostrato un andamento pressoché costante e pari a 8 unità di pH; per le prove con i fanghi attivi, invece, si evince un andamento costante per brevi tempi di contatto, pari a circa 8 unità di pH, e successivamente un andamento lievemente decrescente nel tempo, raggiungendo valori prossimi a 5,5 unità di pH per le prove a 48 h.

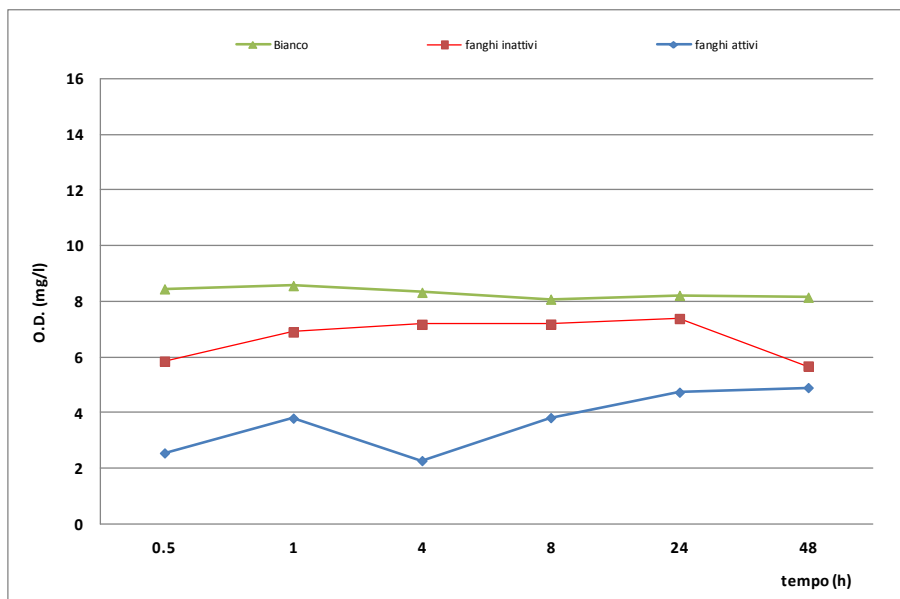


Figura 8.2 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BPA

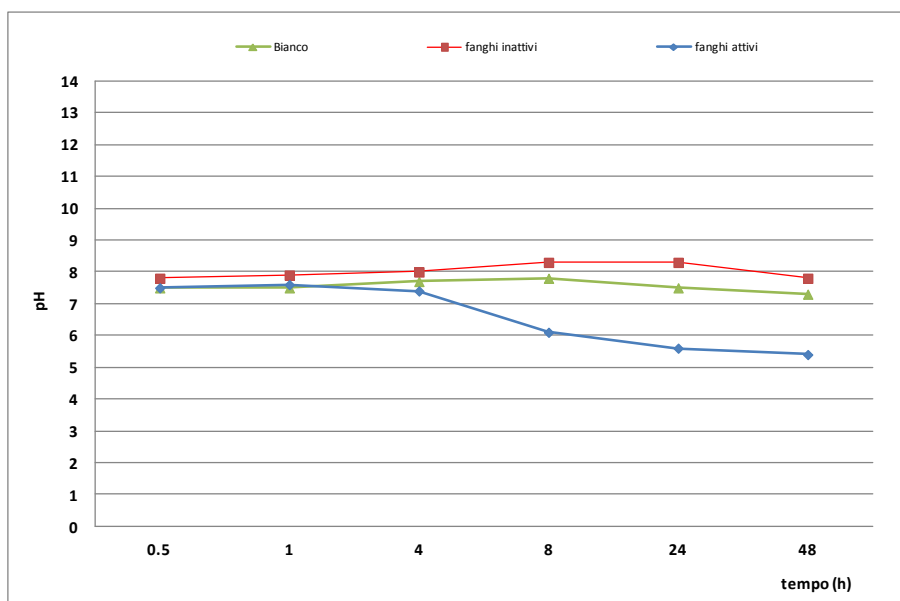


Figura 8.3 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BPA

In Tabella 8.2 e in Tabella 8.3 sono riportati i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi prima dell'esecuzione delle prove in batch, mentre in Tabella 8.4 e in Tabella 8.5 i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi al termine di ciascuna prova.

Tabella 8.2 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da BPA

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	52	3140	2629	85,96	0,18	10,39
1	52	2775	2344	85,26	0,09	6,09
4	69	2890	2440	86,66	0,04	4,45
8	60	2750	1722	92,84	0,04	1,05
24	60	2720	2378	87,92	0,03	1,79
48	60	2790	2250	85,82	0	5,08

Tabella 8.3 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per prove in batch con soluzione contaminata da BPA

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	313	2830	2425	86,80	0,008	7,10
1	304	2790	2288	88,34	0,009	4,43
4	294	2570	2684	87,92	0,006	2,71
8	390	2535	1893	94,38	0,007	0,55
24	312	2680	2226	89,24	0,009	1,12
48	303	2560	2326	83,15	0,007	1,52

Tabella 8.4 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da BPA

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	35	2955	1412	86,94	0,35	11,95
1	61	2755	1349	89,32	0,15	9,95
4	70	2800	1269	54,66	1,31	44,58
8	35	2436	1128	42,59	0,07	39,51
24	26	2595	1032	31,92	0,01	26,81
48	60	3010	1352	36,55	0,03	66,83

Tabella 8.5 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da BPA

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	307	2835	1318	83,29	0,01	7,37
1	298	2825	1378	87,08	0,01	7,18
4	368	2764	1159	92,13	0,02	3,76
8	394	2650	1096	93,53	0,01	1,31
24	486	2750	1289	80,62	0,01	1,71
48	530	2925	1365	84,55	0,01	1,12

In Figura 8.4 è riportato l'andamento temporale del COD prima e dopo l'esecuzione delle prove batch con soluzione contaminata da Bisfenolo A. Si osserva un andamento pressoché costante, con valore pari a circa 50 mg/l e 300 mg/l per il COD nelle serie di batch con i fanghi attivi (Figura 8.4a) e con i fanghi inattivi (Figura 8.4b) rispettivamente. Tale differenza è imputabile all'azione dell'Azoturo di sodio utilizzato per l'inattivazione della biomassa presente nei fanghi che contribuisce ad un incremento del COD globale presente all'interno dei batch.

Al termine delle prove, sia con i fanghi attivi che con i fanghi inattivi, non si sono registrate significative variazioni nel COD, fatta eccezione per i batch con fanghi inattivi per tempi di contatto superiori a 4, in cui è aumentato fino al valore massimo di 550 mg/l nella prova a 48 h.

L'aumento del COD nel tempo, in questa serie di batch è dovuto alla progressiva inattivazione e morte della biomassa presente nei fanghi attivi.

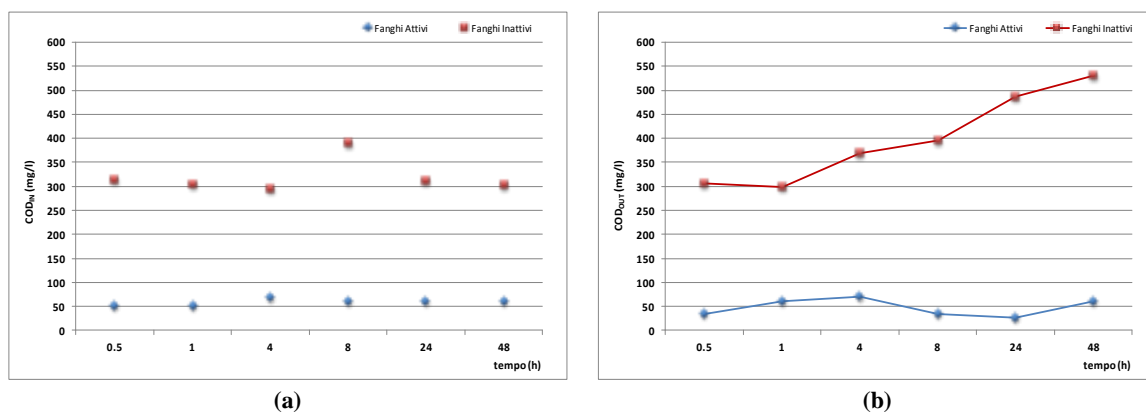


Figura 8.4 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA

I Solidi Sospesi Totali nel refluo utilizzato per le prove (Figura 8.5a) presentano valori simili per i fanghi attivi e inattivi e compresi nel range 2700 - 3200 mg/l, e 2500 - 2800 mg/l rispettivamente. Anche al termine delle prove le due serie di batch si comportano in modo simile (Figura 8.5b), con valori peraltro confrontabili con quelli in ingresso, compresi tra circa 2400 mg/l e 3000 mg/l per i fanghi attivi e circa 2600 mg/l e 2900 mg/l per i fanghi inattivi.

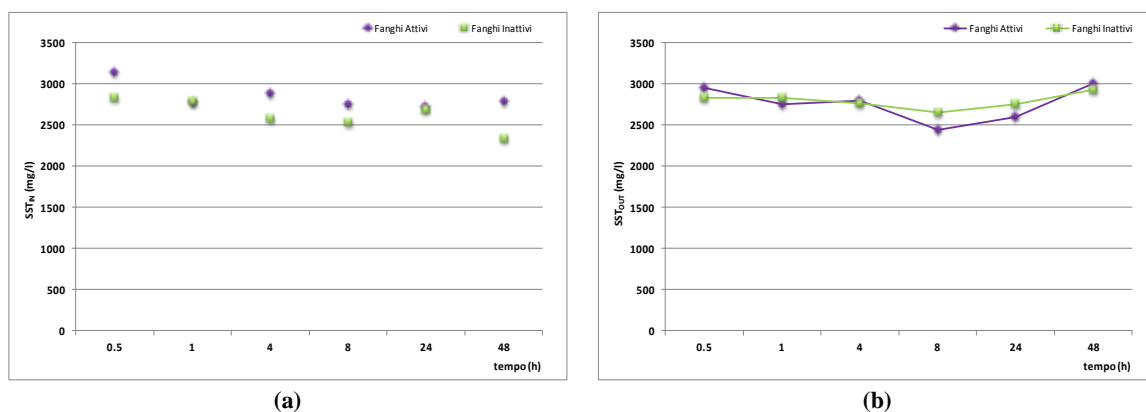


Figura 8.5 –SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA

Anche il contenuto di Solidi Sospesi volatili nel refluo utilizzato per le prove (Figura 8.6a) è pressoché simile nei fanghi attivi e in quelli inattivi, con valori compresi tra un minimo di circa 1800 mg/l ed un massimo di circa 2600 mg/l per entrambe le serie di batch.

Al termine delle prove (Figura 8.6b) si osserva un decremento dei SSV nei batch con i fanghi inattivi a partire dal tempo di contatto pari a ½ h fino ad arrivare a circa 1000 mg/l a 24 h. Dopo 48 h, la concentrazione dei SSV è pari a circa 1300 mg/l.

Un andamento simile si rileva anche per i fanghi attivi (Figura 8.6b). A tale riguardo si ricorda che in linea teorica, rappresentando i Solidi Sospesi Volatili una stima della sostanza organica contenuta nei solidi sospesi e, più in generale, della concentrazione dei microrganismi, all'aumentare del tempo di contatto tra i microrganismi e il substrato presente nei batch si sarebbe dovuto osservare un aumento della loro

concentrazione, dovuta alla progressiva decomposizione ed assimilazione del substrato da parte dei microrganismi che contemporaneamente si riproducono per scissione binaria. La diminuzione dei SSV nei batch con i fanghi attivi è probabilmente imputabile all'instaurarsi della fase endogena, a causa della scarsa disponibilità di substrato (COD mediamente pari a 50 mg/l): è infatti noto che all'esaurirsi del substrato nutritivo disponibile nell'ambiente, i microrganismi iniziano a "consumare" il proprio protoplasma per ricavare energia. Il materiale cellulare viene ossidato ad anidride carbonica, acqua ed ammoniaca, la quale a sua volta è ossidata a nitrati al procedere del processo.

L'andamento e la concentrazione dei SSV in uscita dai batch con i fanghi inattivi, invece, è una diretta conseguenza dell'inattivazione dei fanghi attivi; la concentrazione dei SSV, in questo caso, tiene conto della frazione organica inerte e della componente organica delle pareti cellulari delle cellule nonché dello strato mucoso che li circonda.

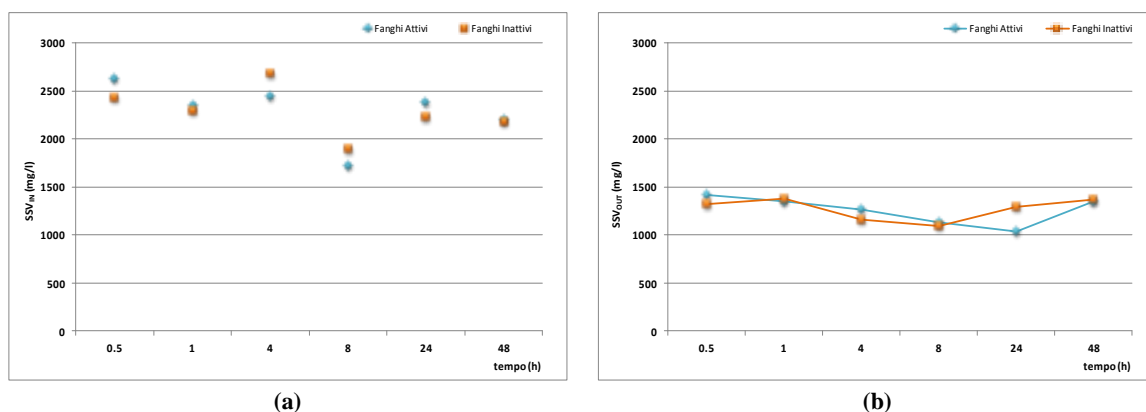


Figura 8.6 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA

Per quanto riguarda l'Azoto ammoniacale nei reflui prima della realizzazione delle prove (Figura 8.7a), per entrambe le serie di batch la concentrazione è pressoché costante e pari a circa 90 mg/l.

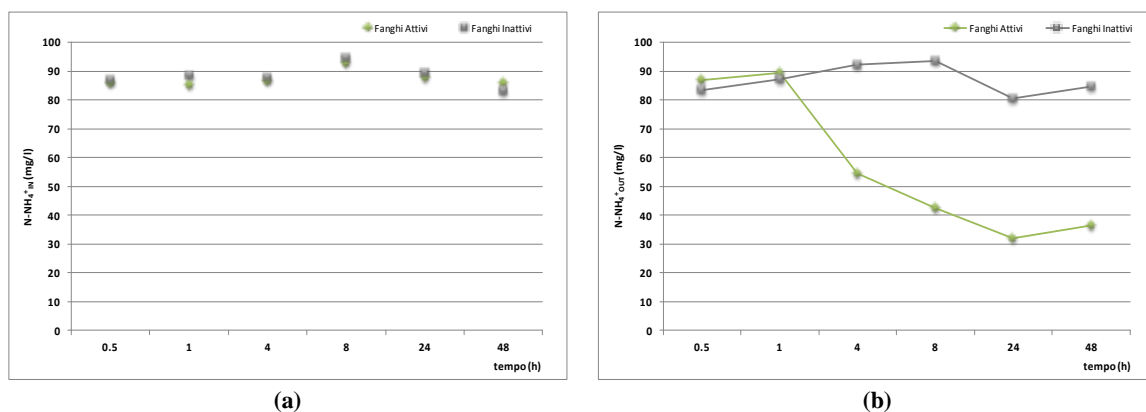


Figura 8.7 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA

Al termine delle prove (Figura 8.7b), l'Azoto ammoniacale nei batch con i fanghi inattivi è pressoché costante e inalterato rispetto al refluo in ingresso, testimoniando l'inattività della biomassa, in quanto l'Azoto ammoniacale non viene ossidato come dimostrato anche dai valori assunti dall'Azoto nitroso e dell'Azoto nitrico (Figura 8.8 e Figura 8.9). Nel caso dei fanghi attivi, invece, la concentrazione di Azoto ammoniacale diminuisce nel tempo, a seguito del processo di nitrificazione, con valori di circa 30 mg/l nei batch a 24 h e 48 h.

L'Azoto nitroso (Figura 8.8a e Figura 8.8b) nei batch con i fanghi attivi presenta un andamento simile prima e dopo le prove con valori compresi tra 0,01 e 0,2 mg/l.

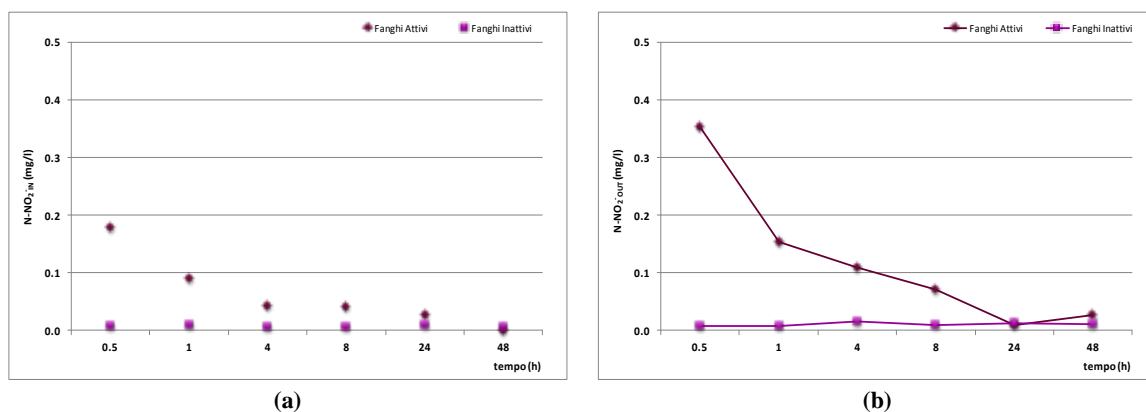


Figura 8.8 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA

Per quanto riguarda l'Azoto nitrico nelle prove con fanghi attivi (Figura 8.9) si osserva un progressivo aumento delle concentrazioni nel tempo (Figura 8.9b), dovuto sia all'ossidazione dell'Azoto ammoniacale a nitrati, e sia, probabilmente, anche all'Azoto ammoniacale derivante dall'ossidazione del materiale cellulare che viene trasformato in Azoto nitrico.

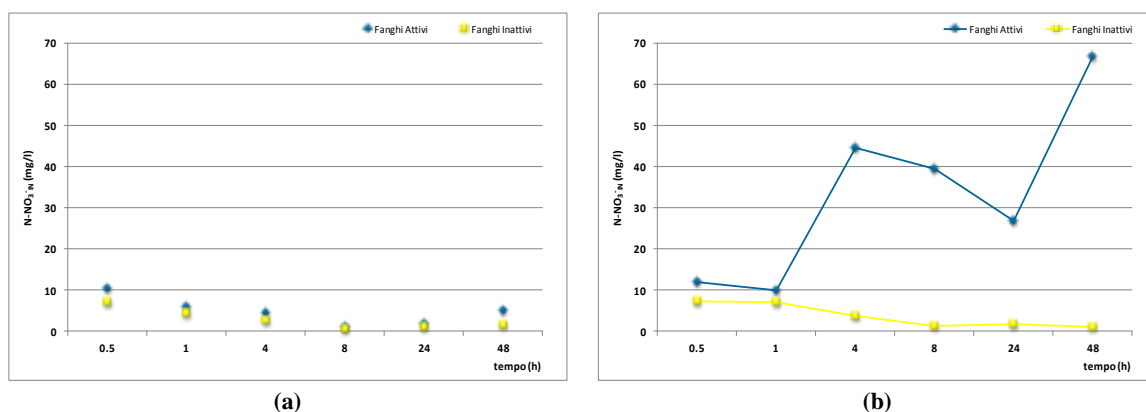


Figura 8.9 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BPA

8.3.2 – La cinetica di rimozione del Bisfenolo A

La concentrazione di Bisfenolo A in soluzione al termine delle prove con i fanghi attivi, i fanghi inattivi e nelle prove in bianco è riportata in Tabella 8.6; i dati si riferiscono alla media di due letture effettuate al GC/MS. Nel grafico di Figura 8.10, i dati sono riportati con la barra di errore, fissata al 10%, al fine di prendere in considerazione un intervallo di errore potenziale, positivo o negativo, derivante dalle basse concentrazioni analizzate. Dal grafico in Figura 8.10 è possibile osservare un andamento variabile nel tempo della concentrazione di BPA nelle prove in bianco, con valori compresi nell'intervallo 180 – 320 ng/l. Rispetto alla concentrazione teorica nominale pari a 1000 ng/l, già nel batch a ½ h si osserva una rimozione di BPA pari al 70%. Questa "perdita" è imputabile all'alta volatilità che caratterizza il BPA (cfr. capitolo 5 § 5.3.2); si escludono fenomeni di fotodegradazione in quanto i batch sono stati mantenuti al buio mediante copertura con fogli di alluminio.

Tabella 8.6 – Concentrazione di BPA in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi

tempo (h)	Bisfenolo A (ng/l)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
0.5	298,78	80,96	51,21
1	182,00	111,16	34,27
4	181,83	52,54	34,57
8	329,83	172,65	25,71
24	180,74	52,35	18,43
48	307,35	5,57	10,54

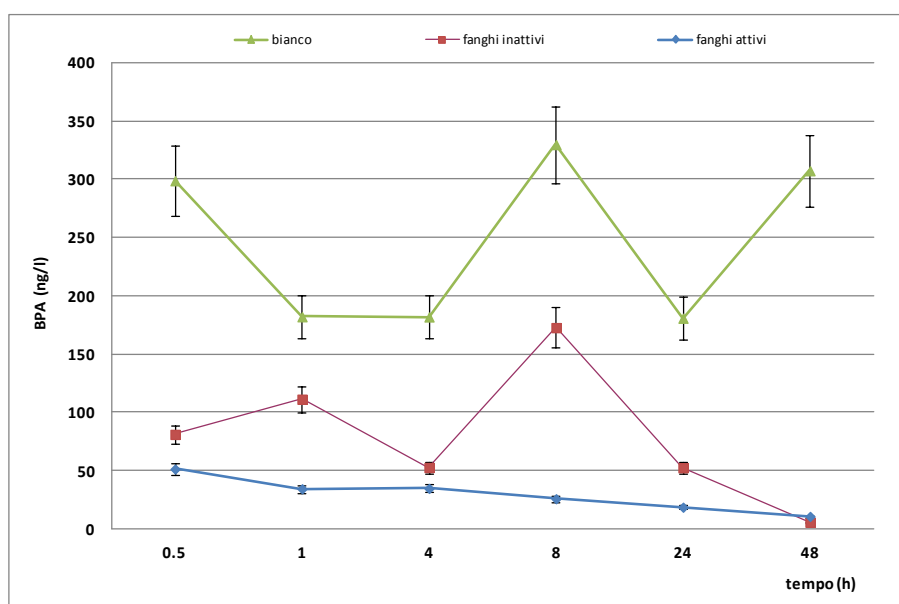


Figura 8.10 – Concentrazione residua di BPA in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo

Nella serie di batch con i fanghi inattivi il BPA in soluzione ha assunto un andamento variabile nel tempo. Assumendo che nella serie di batch con i fanghi inattivi sia stata rimossa la stessa quantità di BPA per volatilizzazione, la differenza in termini di concentrazioni tra i due andamenti probabilmente è imputabile all'adsorbimento del BPA sui fiocchi di fango. Il BPA, infatti, presenta una moderata tendenza alla bioconcentrazione, in funzione del valore assunto dal log K_{OW} compreso tra 3,32 e 3,40 (EURAR, 2003).

La serie di batch con i fanghi attivi, invece, ha mostrato un andamento decrescente nel tempo, con valore massimo in corrispondenza del batch a ½ h, pari a circa 50 ng/l, e valore minimo in corrispondenza del batch a 48 h, pari a circa 10 ng/l. Ne consegue che dopo solo ½ h, il BPA presente in soluzione si adsorba ai fiocchi di fango: parte di questo viene presumibilmente degradato mentre la restante parte resta adsorbita ai fiocchi di fango, fino ad osservare, per il batch a 48 h, la completa degradazione del BPA adsorbito ai fiocchi di fango.

Per descrivere i processi che hanno avuto luogo nei batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi per la rimozione del BPA dalla fase acquosa risulta necessario conoscere il tipo di cinetica che caratterizza le reazioni chimiche coinvolte, il che si traduce nella necessità di determinarne l'ordine di reazione. Inoltre, per descrivere l'evoluzione di una reazione chimica nel tempo è in genere utile fare riferimento al concetto di velocità di reazione.

La determinazione dell'ordine di reazione e delle costanti di velocità è stata effettuata adottando il metodo di analisi integrale (Sirini, 2002), che consiste nel porre l'espressione che descrive la cinetica della reazione, dopo aver effettuato su di essa un'operazione di integrazione nel tempo, in una forma per cui essa possa essere linearizzata in un piano opportuno. Se i dati sperimentali ricadono con soddisfacente approssimazione in tale andamento lineare, è possibile concludere che l'espressione adottata per la cinetica della reazione descrive tali dati sperimentali.

In Figura 8.11 è riportata la linearizzazione della concentrazione residua di BPA nei batch con i fanghi inattivi (Figura 8.11a) e nei batch con i fanghi attivi (Figura 8.11b) impiegando l'espressione caratteristica della cinetica di ordine due. I dati sperimentali ricadono con soddisfacente approssimazione nell'andamento lineare della cinetica utilizzata, come indicato dal valore dei coefficienti di determinazione (R^2) riportati in Tabella 8.7. La reazione che coinvolge la rimozione del BPA dalla fase acquosa può essere descritta, dunque, da una cinetica di ordine due.

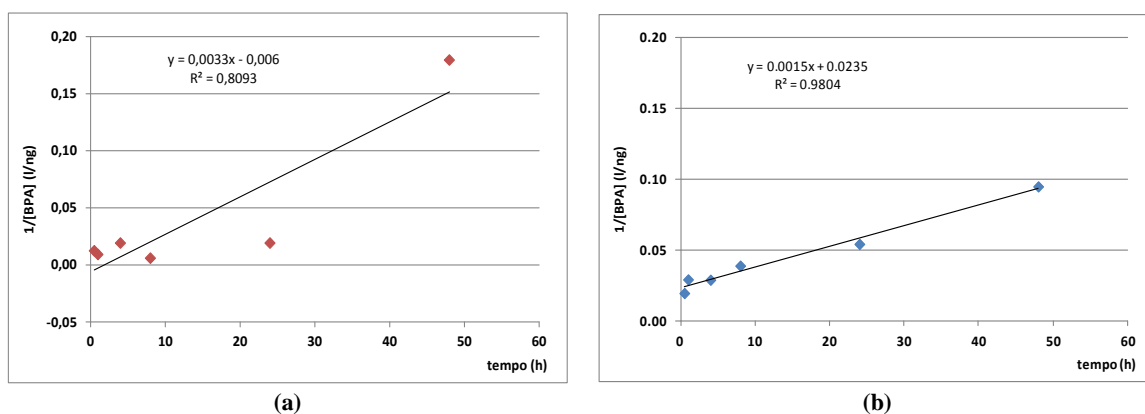


Figura 8.11 – Cinetica di rimozione del BPA dalla fase acquosa nei batch con fanghi inattivi (a) e con fanghi attivi (b)

Dai parametri della retta interpolante, inoltre, sono stati calcolati i valori delle costanti di velocità (Tabella 8.7) relativi alla rimozione del BPA dalla fase acquosa nelle prove in batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi.

Tabella 8.7 – Costanti di velocità (k) e coefficienti di determinazione (R^2) relativi alla rimozione del BPA nelle prove batch con fanghi inattivi e con fanghi attivi

	Bisfenolo A	
	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
K_2 (1/ng·h)	0,0033	0,0015
R^2	0,8093	0,9804

Dai valori delle costanti di velocità, è possibile notare come sebbene la rimozione del BPA dalla fase acquosa per adsorbimento e/o per degradazione avvenga seguendo la stessa cinetica, la rimozione per adsorbimento è più veloce rispetto alla rimozione per degradazione; in particolare, la costante di velocità per la rimozione tramite adsorbimento ha un valore doppio rispetto alla rimozione per degradazione.

8.3.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa del Bisfenolo A

L'efficienza di rimozione del Bisfenolo A è stata valutata rispetto alla massa totale in ingresso a ciascun batch. Come già accennato in precedenza, tramite la serie di prove batch in bianco, è stata valutata la quota parte di sostanza persa per volatilizzazione. Ipotizzando che la stessa quantità persa per volatilizzazione nelle prove in bianco sia stata persa anche nei batch con i fanghi inattivi, è stata valutata la massa di BPA adsorbita ai fiocchi di fango inattivi. Per valutare, infine, la quantità di BPA degradata da parte della biomassa, è stata

presa in considerazione sia la massa di BPA persa per volatilizzazione che la massa di BPA adsorbita ai fiocchi di fango. In particolare, in riferimento alla massa di BPA adsorbita ai fiocchi di fango, è stato fatto come assunto base il principio secondo il quale affinché la biomassa riesca a degradare una sostanza target, la sostanza stessa deve prima adsorbirsi al fiocco di fango e successivamente viene metabolizzata dalla biomassa. Secondo questo assunto, la quantità di BPA degradata è stata valutata come differenza rispetto alla quantità di BPA adsorbita ai fiocchi di fango. Secondo fin qui esposto, quindi, è stata valuta separatamente la rimozione nei batch con i fanghi inattivi, imputandola alla rimozione per adsorbimento, e quella nei batch con i fanghi attivi, imputandola alla rimozione per adsorbimento e degradazione biologica.

In Tabella 8.8 e in Tabella 8.9 sono riportati i valori delle efficienze di rimozione ottenute nelle prove batch in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi, rispettivamente.

Tabella 8.8 – Efficienza di rimozione del BPA nei batch con fanghi inattivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione del Bisfenolo A (%)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	BPA Residuo
0.5	71,61	20,69	7,69
1	82,71	6,73	10,56
4	82,73	12,28	4,99
8	68,67	14,93	16,40
24	82,83	12,20	4,97
48	70,80	28,67	0,53

Tabella 8.9 – Efficienza di rimozione del BPA nei batch con i fanghi attivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione del Bisfenolo A (%)			
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	BPA Residuo
0.5	71,61	20,69	2,83	4,87
1	82,71	6,73	7,30	3,26
4	82,73	12,28	1,71	3,28
8	68,67	14,93	13,96	2,44
24	82,83	12,20	3,22	1,75
48	70,80	28,67	0	1,00

Il BPA viene rimosso per volatilizzazione in quantità variabile tra il 70 e l'80 % (Figura 8.12a e b). La rimozione per volatilizzazione si osserva già per tempi di contatto pari a ½ h, mantenendosi pressoché costante per tutte le altre prove batch con tempi di contatto maggiori.

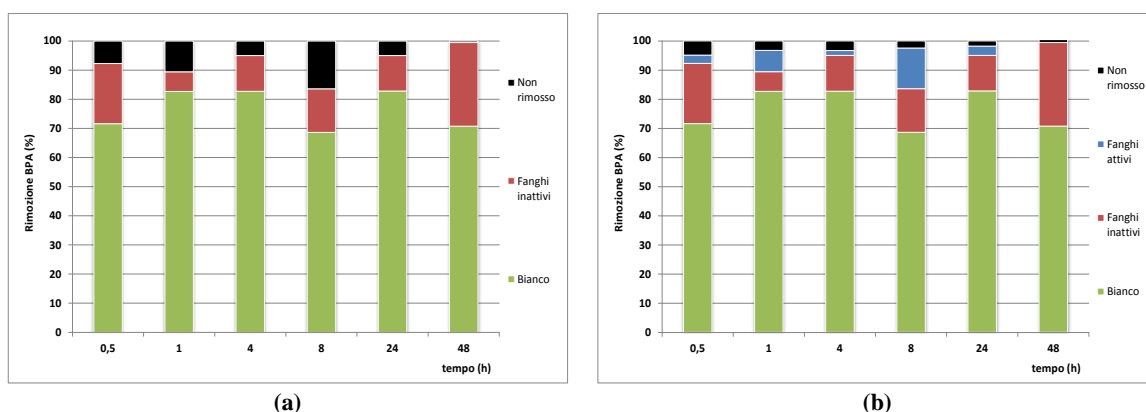


Figura 8.12 – Efficienza di rimozione del BPA nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)

La rimozione del BPA per adsorbimento ai fiocchi di fango è variabile in un range che va da un minimo di circa il 7 % in corrispondenza del batch ad 1 h ad un massimo di circa il 30 % in corrispondenza del batch a 48 h. Nel caso dell'adsorbimento del BPA ai fiocchi di fango, tuttavia, non è stata riscontrata una rimozione proporzionale rispetto al tempo, dovuta sia all'eterogeneità della superficie specifica dei fiocchi di fango che a possibili fenomeni di adsorbimento e successivo desorbimento del BPA dai fiocchi di fango. Tuttavia, in corrispondenza del batch a 48 h, è stata osservata una quantità di BPA residuo in fase liquida minore dell'1 %, mostrando come la quasi totalità di BPA presente in soluzione tenda ad essere adsorbito ai fiocchi di fango inattivi.

Al fine di quantificare dunque quanto BPA adsorbito ai fiocchi di fango viene degradato dalla biomassa presente nei fanghi attivi, è stata calcolata l'efficienza di rimozione nei batch con i fanghi attivi. A parità di BPA rimosso per volatilizzazione e per adsorbimento ai fiocchi di fango, nella serie batch con i fanghi attivi (Figura 8.12b), una quota parte di BPA residuo in soluzione nella serie di batch con i fanghi inattivi viene degradata dalla biomassa. Una quota parte di BPA adsorbita ai fanghi viene degradata dalla biomassa rendendo disponibili siti attivi per adsorbimento di BPA. La quantità di BPA degradata varia tra un minimo di circa il 2 % nel batch a 4 h ad un massimo di circa il 14 % nel batch a 8 h. Anche nel caso della degradazione del BPA non è stata osservata una dipendenza del meccanismo di rimozione dal tempo.

Il meccanismo di rimozione del BPA dalla fase liquida prevalente, quindi, è la volatilizzazione, mentre l'adsorbimento ai fiocchi di fango e la degradazione biologica contribuiscano in minima parte.

Al fine di valutare la ripartizione del BPA tra fase liquida e fase solida, in Tabella 8.10 sono riportati i valori del BPA residuo in fase liquida, la quantità di BPA (ng) adsorbita per kg di Solidi Sospesi Totali presenti nella miscela, nonché due coefficienti specifici per valutare il bioadsorbimento: il K_D e il K_{OM} .

Tabella 8.10 – Concentrazione residua in fase liquida (BPA_{RES}), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi al BPA

Bisfenolo A				
tempo (h)	BPA_{RES} [ng/l]	q [ng/kg]	$\log K_D$	$\log K_{OM}$
0.5	51,22	76832	2,98	3,31
1	34,27	25075	2,35	2,66
4	34,57	46775	2,95	3,33
8	25,72	59312	2,54	2,92
24	18,44	46690	2,95	3,28
48	10,54	103174	4,27	4,60

In Figura 8.13 è riportato l'andamento del BPA residuo e della capacità di bioadsorbimento in funzione del tempo. Dopo un tempo di contatto pari a 1/2h, la concentrazione in fase liquida passa da 1000 ng/l a meno di 100 ng/l, dovuto alla somma di effetti di volatilizzazione, adsorbimento e degradazione biologica. La quantità di BPA adsorbita ai fiocchi di fango aumenta nel tempo, poi diminuisce ed aumenta di nuovo, a conferma dei fenomeni di adsorbimento e successivo desorbimento del BPA dai fiocchi di fango, presentando un picco in corrispondenza del batch a 1/2 h (circa 80000 ng/kg); all'aumentare del tempo di contatto, il BPA viene rilasciato in fase fase liquida (prova ad 1 h) e progressivamente adsorbito ai fiocchi di fango, raggiungendo una concentrazione di circa 100000 ng/kg nella prova batch a 48 h.

Il valore medio del $\log K_{OM}$, pari a 3,35, rientra nel range 3,32 – 3,40 riportato da in EURAR (2003), che attribuisce al BPA una moderata tendenza alla bioconcentrazione.

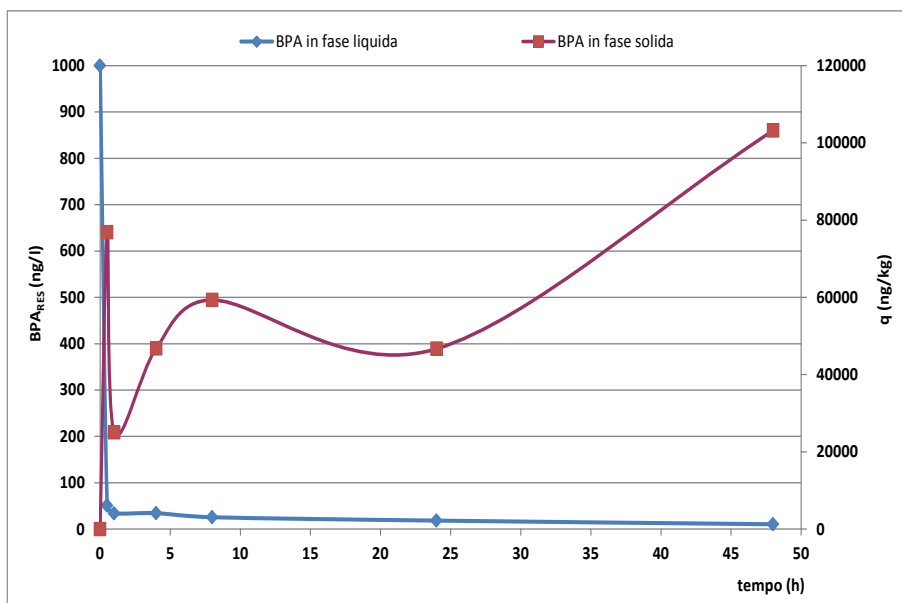


Figura 8.13 – Ripartizione del BPA tra fase liquida (BPA_{RES}) e fase solida (q) in funzione del tempo

8.4 – Prove in batch con soluzione contaminata da Estrone

Le prove in batch con la soluzione contaminata da Estrone sono state realizzate seguendo le modalità descritte nel capitolo 6 § 6.5.1. Si ricorda che la soluzione contaminata ha una concentrazione nominale pari a 1000 ng/l di Estrone.

8.4.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi

Durante l'esecuzione delle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) sono stati monitorati nel tempo la Temperatura, l'Ossigeno Disciolto e il pH. In Tabella 8.11 si riportano i valori medi monitorati a cadenza oraria per ciascun parametro.

Tabella 8.11 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da E1

tempo (h)	Bianco			Fanghi Inattivi			Fanghi Attivi		
	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH
0.5	24,7	8,0	7,6	22,3	4,9	7,5	22,3	1,0	7,6
1	25,3	7,8	7,4	20,6	5,9	7,8	20,6	0,5	7,5
4	26,9	7,7	7,0	22,5	6,2	8,0	22,6	2,0	7,4
8	25,3	7,9	6,1	23,5	6,4	7,3	23,8	1,6	5,0
24	26,6	7,7	7,3	25,7	6,3	8,0	26,0	4,1	5,6
48	25,3	7,9	6,8	24,5	6,6	7,8	25,0	2,6	5,4

La temperatura (Figura 8.14) per le prove in bianco ha mostrato un andamento pressoché costante nel tempo e pari a circa 25 ± 1 °C.

Le prove batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi, invece, hanno mostrato un andamento analogo nel tempo, con valori di temperatura compresi tra i 20 °C ed i 22 °C per le prove batch a ½ h, 1 h e 4 h e successivamente valori compresi tra i 24 °C ed i 26 °C per le successive prove.

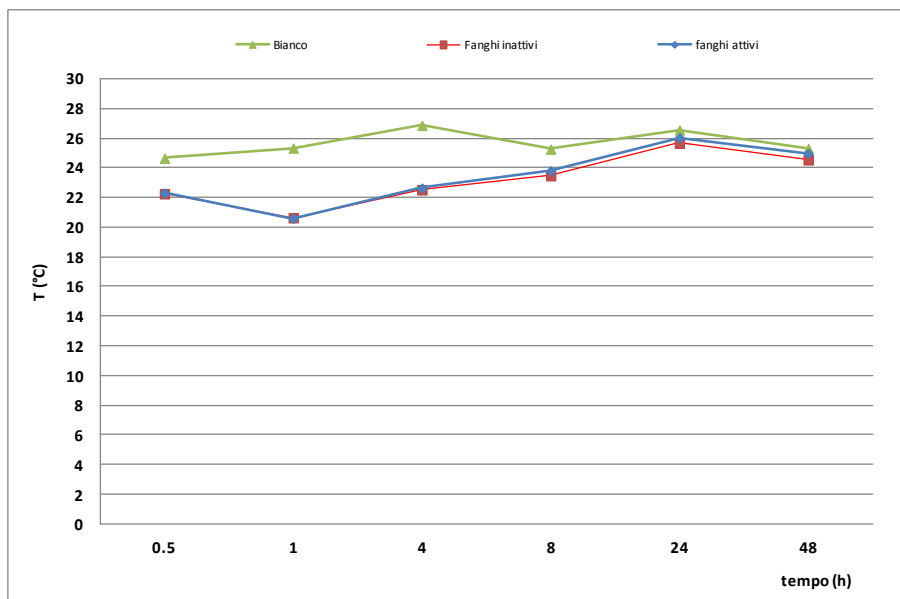


Figura 8.14 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E1

L'Ossigeno Disciolto (Figura 8.15) per le prove in bianco ha mostrato un andamento costante nel tempo e pari a 8 mg/l, così come nella serie di batch con i fanghi inattivi, con valore di circa 6 mg/l.

Per la serie di batch con i fanghi attivi, invece, si osserva una concentrazione di ossigeno disciolto pari a circa 1 mg/l per le prove a ½ h e ad 1 h, probabilmente dovuto sia ad una intensa attività metabolica della biomassa e sia ad una insufficiente agitazione fornita al sistema al fine di garantire il passaggio in fase disciolta dell'ossigeno atmosferico. Per le prove batch a 4 h e ad 8 h, si osserva una concentrazione di ossigeno disciolto pari a circa 2 mg/l, così come per la prova a 48 h.

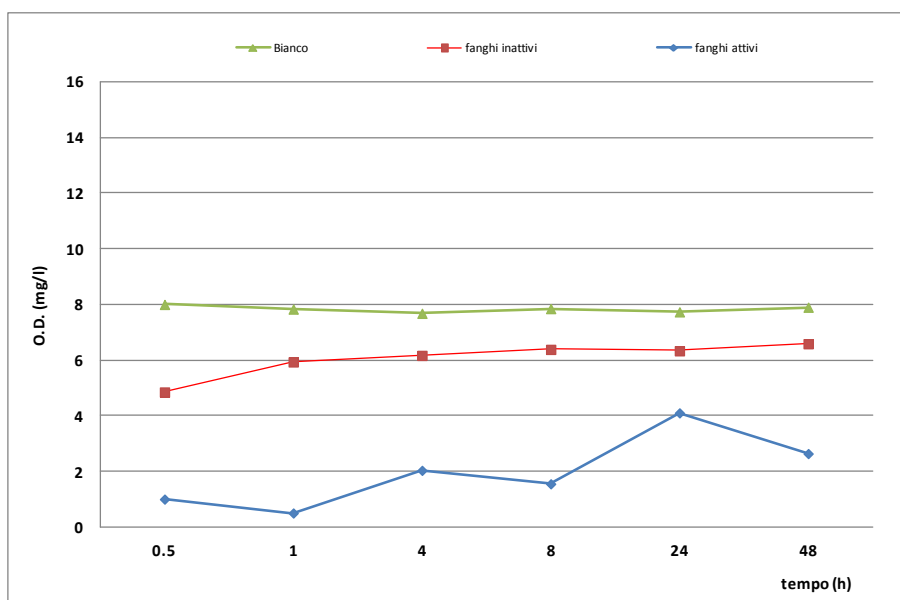


Figura 8.15 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E1

Il pH (Figura 8.16) per le prove in batch in bianco e per le prove batch con i fanghi inattivi, ha mostrato un andamento pressoché costante nel tempo e pari a circa 8 unità di pH e 7 unità di pH rispettivamente.

Per la serie di batch realizzata con i fanghi attivi e soluzione contaminata da E1, si osserva un andamento costante per i batch a ½ h, 1 h e 4 h pari a circa 7,5 unità di pH, ed una successiva diminuzione per le prove batch a 8 h, 24 h e 48 h, con valori di circa 5 – 5,5 unità di pH.

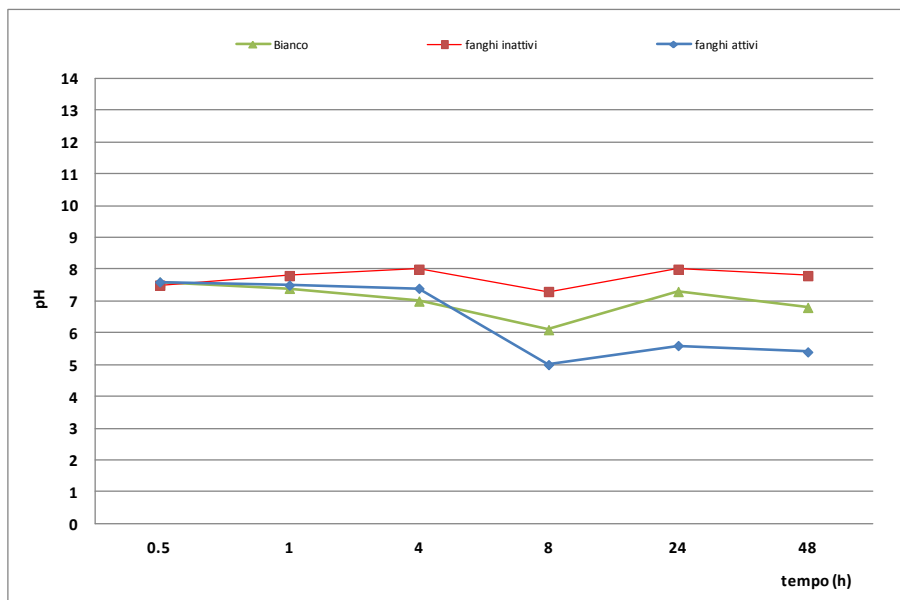


Figura 8.16 – pH in funzione del tempo nelle prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E1

I risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi prima dell'esecuzione delle prove batch sono riportati, rispettivamente, in Tabella 8.12 e in Tabella 8.13; in Tabella 8.14 e in Tabella 8.15 sono riportati, invece, i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi al termine di ciascuna prova.

Tabella 8.12 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da E1

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	68	2415	2099	98,16	0,02	0
1	49	2680	2314	92,83	0,05	0,21
4	48	2755	2379	95,64	0,06	0,51
8	67	2670	2247	98,73	0,03	0,53
24	38	2630	2268	97,74	0,07	0,67
48	77	2620	2300	97,74	0,03	0,03

Tabella 8.13 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da E1

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	362	2440	2059	94,66	0,01	0
1	411	2715	2278	95,08	0	1,66
4	320	2630	2217	93,11	0	0,11
8	378	2520	2121	99,29	0	0,02
24	310	2630	2193	96,76	0	0,42
48	368	2535	2154	95,50	0	0,46

Tabella 8.14 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da E1

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	58	2545	2186	93,39	0,09	0
1	68	2720	2347	96,20	0,02	0
4	48	2655	2206	81,46	0,68	6,51
8	67	8690	2265	49,18	0,64	24,67
24	67	2560	2246	45,11	0,53	7,08
48	67	8705	2360	41,46	0,03	42,53

Tabella 8.15 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da E1

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	411	2535	2122	95,78	0	0,03
1	392	2615	2174	97,18	0,001	0,21
4	388	2615	2199	99,01	0,004	0,09
8	446	8615	2100	93,81	0	0
24	640	2545	2034	96,20	0,005	0,57
48	689	8520	2195	85,25	0,006	0,49

L'andamento temporale del COD prima e dopo l'esecuzione delle prove batch con fanghi attivi e fanghi inattivi è riportato in Figura 8.17. Il COD nella serie batch con fanghi attivi, sia prima che dopo la realizzazione delle prove, ha mostrato un andamento pressoché costante, con valore pari a circa 50 mg/l, così come osservato per le prove batch con fanghi attivi realizzati con la soluzione contaminata da Bisfenolo A.

Il COD prima dell'esecuzione delle prove batch con i fanghi inattivi (Figura 8.17a), invece, ha evidenziato un andamento variabile nel tempo, con valori compresi tra circa 400 mg/l per la prova a 1 h e 300 mg/l per la prova a 24 h.

Al termine delle prove con i fanghi inattivi, i valori del COD hanno assunto un andamento crescente nel tempo: in corrispondenza dei batch a ½ h, 1 h e 4 h, il COD ha assunto valori pari a circa 400 mg/l mentre all'aumentare del tempo di contatto il valore del COD ha mostrato un andamento crescente fino al valore massimo nel batch a 48 h, pari a circa 700 mg/l.

Anche in questo caso, l'aumento del COD globale nel tempo è dovuto all'Azoturo di sodio utilizzato per l'inattivazione della biomassa presente inizialmente nei fanghi attivi.

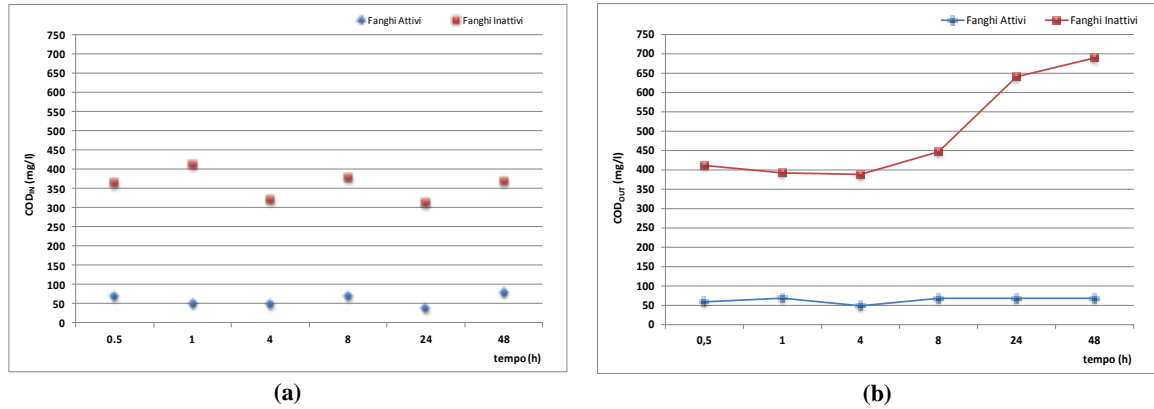


Figura 8.17 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1

I Solidi Sospesi Totali presentano valori compresi nel range 2400 - 2700 mg/l sia nei batch con i fanghi attivi che in quelli con i fanghi inattivi (Figura 8.18a)

Al termine delle prove, parimenti, l'andamento dei Solidi Sospesi Totali è pressoché costante nel tempo, con valori compresi nel range 2400 - 2600 mg/l per entrambe le serie batch (Figura 8.18b), con valori confrontabili con quelli misurati in ingresso.

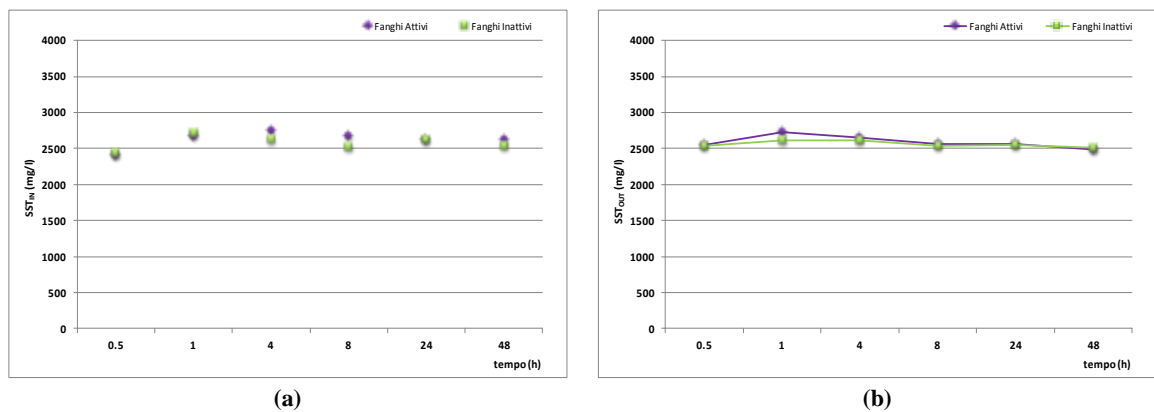


Figura 8.18 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1

Anche i Solidi Sospesi Volatili prima (Figura 8.19a) e dopo (Figura 8.19b) la realizzazione delle prove batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi hanno mostrato un andamento pressoché costante nel tempo, con valore medio, per entrambe le serie, pari a circa 2500 mg/l. L'andamento dei SSV al termine delle prove batch con i fanghi attivi, in questo caso, è probabilmente imputabile all'instaurarsi della fase stazionaria (numero di microrganismi costante) a causa della scarsa disponibilità di substrato e di nutrienti.

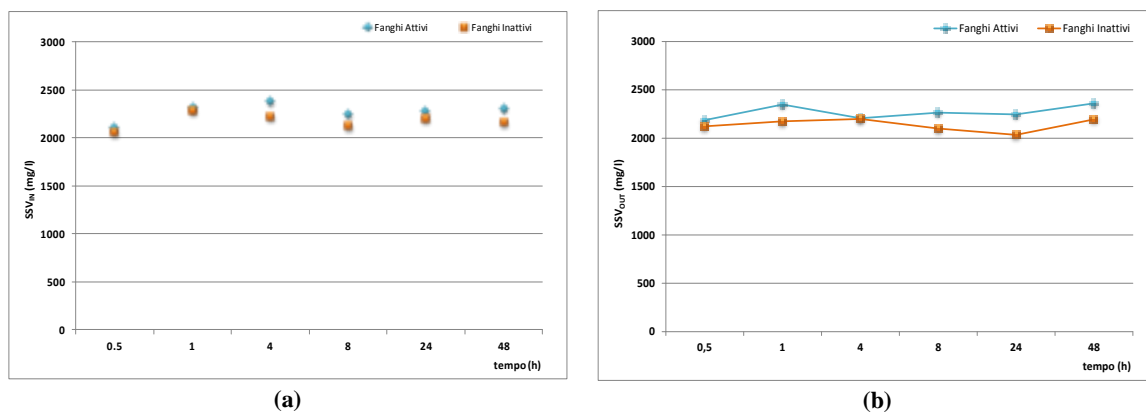


Figura 8.19 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1

L'Azoto ammoniacale, prima della realizzazione delle prove batch (Figura 8.20a) ha mostrato valori pressoché costanti e pari a circa 95 mg/l.

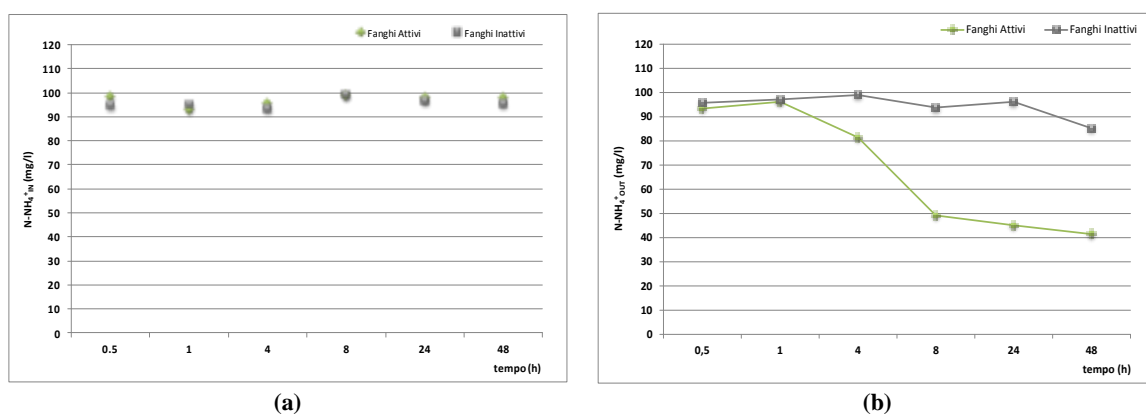


Figura 8.20 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1

Al termine delle prove (Figura 8.20b), l'Azoto ammoniacale nei batch con i fanghi inattivi è pressoché costante e inalterato rispetto al refluo in ingresso con valori di circa 95 mg/l; questo andamento, testimoniato anche dall'andamento costante dell'O.D. in funzione del tempo (cfr. Figura 8.14), conferma che la biomassa all'interno dei batch è inattiva, in quanto l'Azoto ammoniacale non viene ossidato come dimostrato anche dai valori assunti dall'Azoto nitroso (Figura 8.21) e dall'Azoto nitrico (Figura 8.22).

Al termine delle prove batch con i fanghi attivi, invece, la concentrazione di Azoto ammoniacale diminuisce nel tempo a seguito del processo di nitrificazione: da circa 90 mg/l nei batch a ½ h e 1 h, a circa 40 mg/l nel batch a 48 h. Andamento simile per l'Azoto ammoniacale si è osservato anche per i batch realizzati con soluzione contaminata da Bisfenolo A.

L'Azoto nitroso non è stato misurato né prima (Figura 8.21a) né dopo (Figura 8.21b) l'esecuzione dei batch con i fanghi inattivi. L'Azoto nitroso nei batch con i fanghi attivi prima della realizzazione delle prove (Figura 8.21a) ha mostrato un andamento pressoché costante con valore medio pari a circa 0,04 mg/l; al termine delle prove (Figura 8.21b), invece, l'andamento è variabile nel tempo, in seguito al processo di nitrificazione che trasforma l'Azoto ammoniacale prima in nitriti e poi in nitrati.

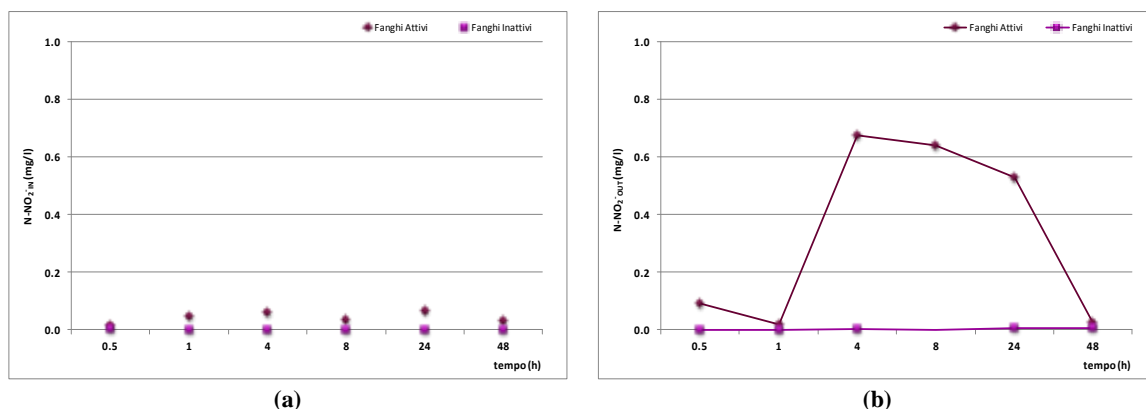


Figura 8.21 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1

Per l'Azoto nitrico nei batch con i fanghi attivi prima della realizzazione delle prove (Figura 8.22a) sono stati misurati valori compresi nel range 0,2 – 0,6 mg/l.

Al termine delle prove batch con i fanghi attivi (Figura 8.22b), si osserva un andamento crescente a partire dal batch ad 1 h, con concentrazione di circa 8 mg/l, fino ad arrivare ad una concentrazione di Azoto ammoniacale pari a circa 40 mg/l nel batch a 4 h, con un punto singolare in corrispondenza della prova batch a 24 h, con concentrazione pari a circa 8 mg/l.

I valori di Azoto ammoniacale nei batch con i fanghi inattivi prima della realizzazione delle prove batch sono compresi tra un valore massimo di 1,6 mg/l nel batch a 1 h ed un valore minimo di 0,1 mg/l nel batch a 4 h.

Al termine delle prove batch con i fanghi inattivi (Figura 8.22b) l'Azoto ammoniacale è stato rilevato in concentrazioni comprese nel range 0,2 – 0,6 mg/l.

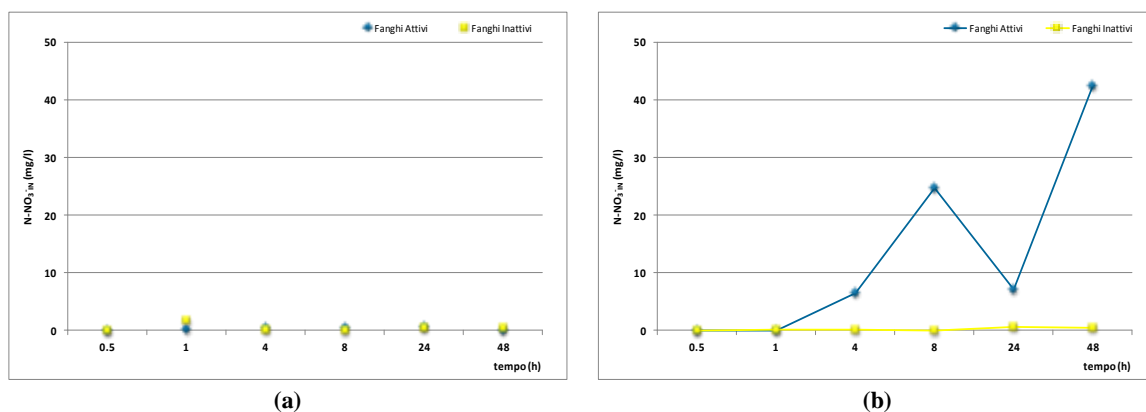


Figura 8.22 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E1

8.4.2 – La cinetica di rimozione dell'Estrone

La concentrazione di Estrone in soluzione al termine delle prove con i fanghi attivi, i fanghi inattivi e nelle prove in bianco è riportata in Tabella 8.16. Nel grafico di Figura 8.23, i dati sono riportati con la barra di errore, fissata al 10%, al fine di prendere in considerazione un intervallo di errore potenziale, positivo o negativo, derivante dalle basse concentrazioni analizzate.

Tabella 8.16 – Concentrazione di E1 in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi

tempo (h)	Estrone (ng/l)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
0.5	704,32	529,34	149,38
1	704,32	649,04	100,07
4	899,00	383,01	115,16
8	891,98	386,62	57,37
24	540,67	223,82	21,62
48	453,14	281,00	32,94

L'andamento di Estrone in soluzione nelle prove in bianco ha mostrato andamento variabile nel tempo con valori compresi nell'intervallo 500 – 900 ng/l. La concentrazione maggiore di Estrone in soluzione rispetto al Bisfenolo A della serie di prove in batch descritte nel paragrafo precedente, è dovuta al fatto che l'Estrone ha una solubilità in acqua che varia nel campo tra moderato e alto. Inoltre, la quota parte mancante in soluzione nelle prove in bianco può essere imputabile all'elevata tendenza all'evaporazione che caratterizza la sostanza (cfr. capitolo 5 § 5.3.2). Si escludono, inoltre, fenomeni di fotodegradazione in quanto i reattori batch sono stati mantenuti al buio mediante copertura con fogli di alluminio.

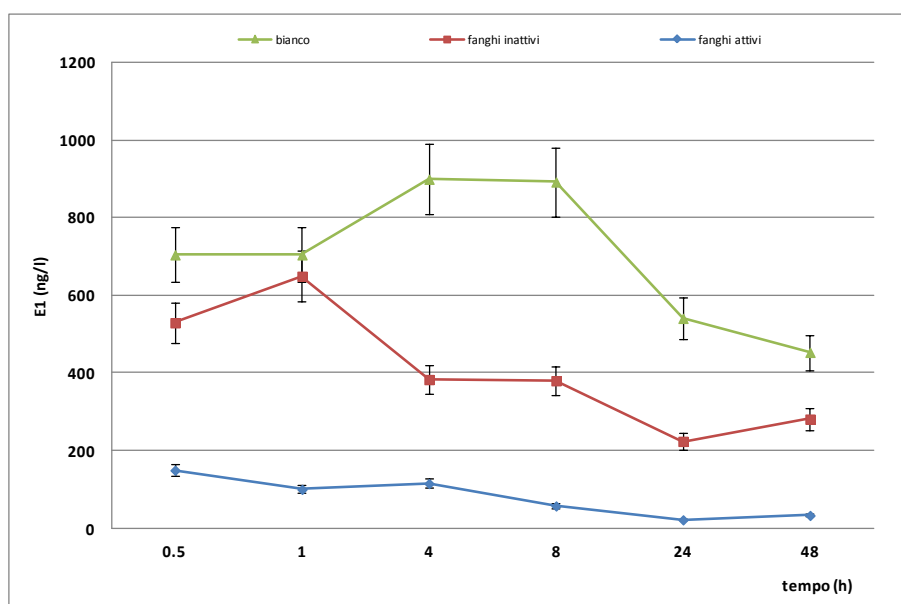


Figura 8.23 – Concentrazione residua di E1 in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo

Nella serie di batch con i fanghi inattivi si è osservata una diminuzione progressiva della concentrazione di Estrone in soluzione, con valori compresi tra circa 500 ng/l per il batch a ½ h a circa 300 ng/l per il batch a 48 h. L'andamento della concentrazione di Estrone nelle prove batch con fanghi inattivi presenta alcuni valori non in linea con l'andamento teorico decrescente; questo può essere imputabile sia alle forze di attrazione che si instaurano tra Estrone e fiocchi di fango, che alle dimensioni degli stessi. Infatti essendo l'adsorbimento dipendente sia dalla concentrazione dei fiocchi di fango che dalle dimensioni di questi, e ricordando l'andamento variabile dei Solidi Sospesi Totali osservato in uscita dalle prove batch, si può affermare che l'adsorbimento, nelle condizioni testate, sia dipendente da questi due parametri.

La serie di batch con i fanghi attivi, invece, ha mostrato un andamento decrescente nel tempo, con valore massimo in corrispondenza del batch a ½ h, pari a circa 150 ng/l, e valore minimo in corrispondenza del batch a 48 h, pari a circa 40 ng/l. Dell'Estrone che si adsorbe ai fiocchi di fango, già per un tempo di contatto

pari a ½ h, si verifica una rimozione per degradazione pari a circa il 75%. La percentuale di Estrone adsorbita e successivamente degradata varia tra il 77% e l'88% per i successivi tempi di contatto delle prove batch. In questo caso, a differenza del Bisfenolo A, la concentrazione di Estrone in soluzione a seguito dell'adsorbimento non coincide con la concentrazione di Estrone residua in soluzione per le prove batch con tempo di contatto pari a 48 h.

Sia per la serie di prove batch con i fanghi inattivi che per la serie di prove batch con i fanghi attivi, i dati sperimentali sono stati interpolati utilizzando l'espressione caratteristica della cinetica di ordine uno (Figura 8.24), sebbene i coefficienti di determinazione (R^2) per entrambe le serie sono stati pari rispettivamente a 0,5482 e 0,6199 (Tabella 8.17). Utilizzando le espressioni caratteristiche delle altre cinetiche (zero, due saturazione per i fanghi attivi), tuttavia, i dati sperimentali non approssimavano l'andamento lineare della cinetica utilizzata.

La rimozione dell'Estrone dalla fase liquida, quindi, può essere descritta da una cinetica di ordine uno, sia per quanto riguarda l'adsorbimento ai fiocchi di fango inattivi che per quanto riguarda la degradazione biologica.

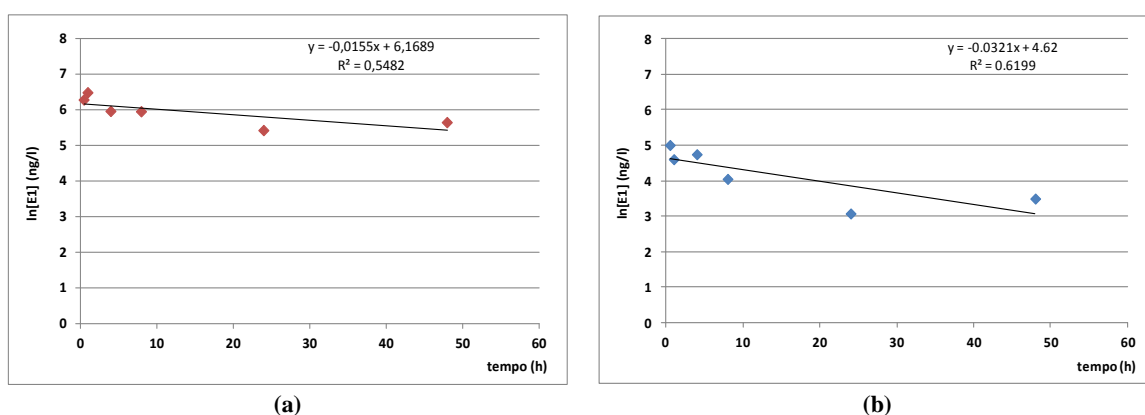


Figura 8.24 – Cinetica di rimozione dell'E1 dalla fase acquosa nei batch con fanghi inattivi (a) e nei fanghi attivi (b)

Dal valore delle costanti di velocità (K) riportate in Tabella 8.17, è interessante osservare come la costante di velocità relativa alla degradazione biologica (Fanghi Attivi) sia circa il doppio rispetto a quella relativa al processo di adsorbimento (Fanghi Inattivi). Da questo si può dedurre che l'Estrone, successivamente all'adsorbimento sui fiocchi di fango, viene degradato con una velocità doppia rispetto all'adsorbimento stesso.

Tabella 8.17 – Costanti di velocità (K) e coefficienti di determinazione (R^2) relativi alla rimozione di E1 nelle prove batch con fanghi inattivi e con fanghi attivi

	Estrone	
	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
K_1 (l/ng·h)	0,0155	0,0321
R^2	0,5482	0,6199

8.4.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa dell'Estrone

L'efficienza di rimozione dell'Estrone dalla fase liquida è stata calcolata rispetto alla massa in ingresso al sistema valutata a partire dalla concentrazione nominale di 1000 ng/l. In Tabella 8.18 e in Tabella 8.19 sono riportati, rispettivamente, i valori dell'efficienza di rimozione conseguita nei batch con i fanghi inattivi, nei batch con i fanghi attivi e la quantità di E1 residua in soluzione, tenendo anche conto della quantità di sostanza persa per volatilizzazione (bianco).

Tabella 8.18 – Efficienza di rimozione dell'E1 nei batch con fanghi inattivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione dell'Estrone (%)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	E1 Residuo
0.5	33,09	16,62	50,29
1	33,09	5,25	61,66
4	14,59	49,02	36,39
8	15,26	48,63	36,11
24	48,64	30,10	21,26
48	56,95	16,35	26,70

Tabella 8.19 – Efficienza di rimozione dell'E1 nei batch con i fanghi attivi

tempo (h)	Efficienze di Rimozione dell'Estrone (%)			
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	E1 Residuo
0.5	33,09	16,62	36,10	14,19
1	33,09	5,25	52,15	9,51
4	14,59	49,02	25,45	10,94
8	15,26	48,63	30,66	5,45
24	48,64	30,10	19,21	2,05
48	56,95	16,35	23,57	3,13

Una quantità di E1 variabile tra circa il 15 % e il 60 % viene persa per volatilizzazione (Figura 8.25a); in particolare per le prove batch a ½ h ed 1 h circa il 30 % di E1 viene perso per volatilizzazione. Nelle prove a 4 h e 8 h la volatilizzazione è di circa il 15 % mentre per le prove a 24 h e 48 h è di circa 50 %. Tuttavia, questa variabilità della quantità di E1 volatilizzata, non è influenzata dalla Temperatura, che ha mostrato un andamento costante per tutti i tempi di contatto investigati.

La volatilizzazione dell'E1 dalla fase liquida, invece, è funzione della costante di Henry tipica della sostanza, pari a $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, che se confrontata con i valori di riferimento riportati in Tabella 5.1, denota una elevata tendenza all'evaporazione.

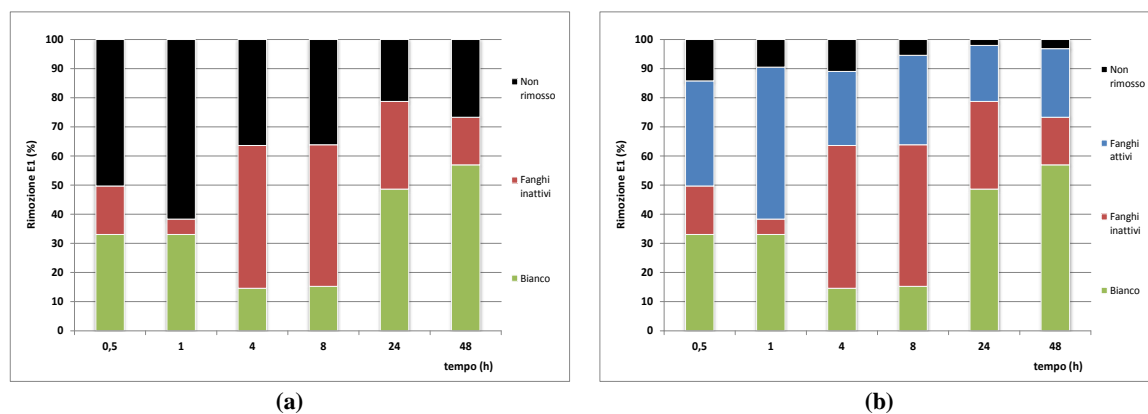


Figura 8.25 – Efficienza di rimozione dell'E1 nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)

Nei batch con i fanghi inattivi, l'Estrone viene adsorbito ai fiocchi di fango in quantità variabile tra circa il 6 % ed il 49 %. La quantità maggiore di E1 adsorbito ai fiocchi di fango si verifica in corrispondenza della minore volatilizzazione della sostanza. Una quantità variabile tra il 22 % ed il 60 % di E1 resta in soluzione.

L'E1 in soluzione nella miscela con i fanghi attivi (Figura 8.25b) a parità di E1 volatilizzato e adsorbito ai fiocchi di fango, viene degradato rispetto alla massa in ingresso al sistema in una quantità variabile tra circa il 20 % ed il 50 %. Dal grafico di Figura 8.25b, inoltre, è possibile dedurre come l'E1 sia maggiormente

rimosso per degradazione biologica piuttosto che per adsorbimento, e come la quantità di E1 in soluzione diminuisca nel tempo, passando da circa il 15 % nel batch a ½ h a circa il 3 % nel batch a 48 h.

Al fine di quantificare la ripartizione dell'Estrone tra la fase liquida e la fase solida, sono riportate in Tabella 8.20 la concentrazione residua di E1 in fase liquida, la quantità di E1 adsorbita ai fiocchi fango (q) nonché i coefficienti K_D e K_{OM} .

Tabella 8.20 – Concentrazione residua in fase liquida ($E1_{RES}$), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV) relativi all'E1

tempo (h)	Estrone			
	$E1_{RES}$ [ng/l]	q [ng/kg]	$\log K_D$	$\log K_{OM}$
0.5	149,39	69027	2,12	2,19
1	100,08	21140	1,51	1,59
4	115,17	197318	2,71	2,79
8	57,38	201541	2,72	2,81
24	21,63	124497	2,75	2,84
48	32,94	68525	2,39	2,45

Dal grafico in Figura 8.26 si evince una rapida rimozione dell'E1 dalla fase liquida già per tempi di contatto pari a ½ h, data dalla somma di volatilizzazione e bioadsorbimento ai fiocchi di fango, così come si evince dall'andamento della q in corrispondenza del batch a ½ h.

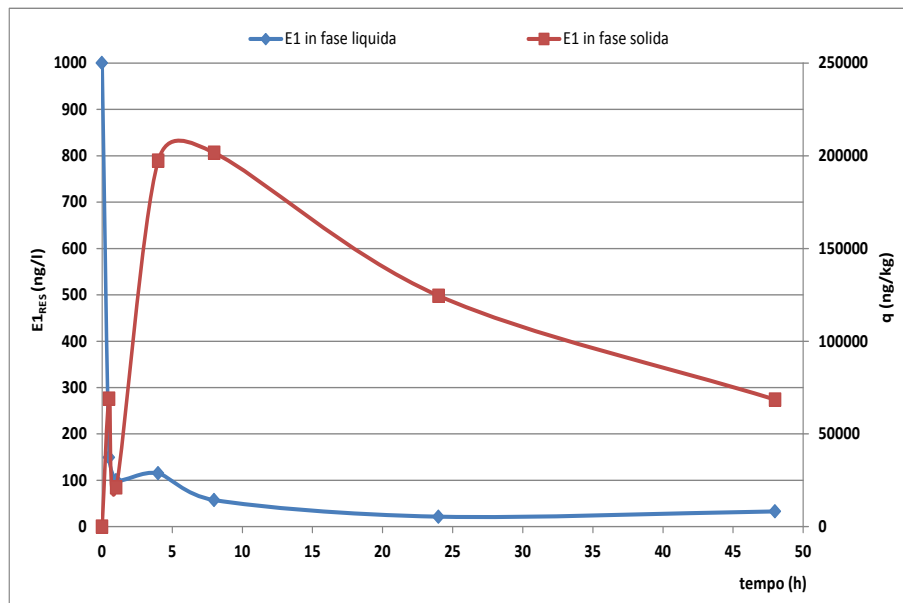


Figura 8.26 – Ripartizione dell'E1 tra fase liquida ($E1_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo

All'aumentare del tempo di contatto tra la soluzione contaminata da E1 ed i fanghi attivi, si assiste ad una diminuzione di E1 in soluzione e ad un contemporaneo aumento di E1 in fase solida. Per brevi tempi di contatto l'E1 viene rapidamente adsorbito e successivamente rilasciato in corrispondenza della prova ad 1 h, con concentrazione in fase solida pari a circa 25000 ng/kg. All'aumentare del tempo di contatto, l'E1 viene adsorbito nel tempo ai fiocchi di fango, raggiungendo circa 200000 ng/kg in corrispondenza delle prove a 4 h ed 8 h. A partire dalla prova batch ad 8 h, si osserva una diminuzione nel tempo dell'E1 adsorbito ai fanghi ed una concentrazione di E1 in soluzione costante nel tempo, per effetto della degradazione biologica ad opera dei microrganismi presenti nei fanghi attivi. La concentrazione di E1 in fase solida passa da 200000 ng/kg per la prova ad 8 h a circa 70000 ng/kg nella prova a 48 h.

Il valore medio di $\log K_{OM}$ estrapolato dai dati sperimentali (Tabella 8.20) è pari a 2,44; in base a questo valore l'E1 risulta avere una moderata tendenza alla bioconcentrazione, in linea con quanto riportato da Limpiyakorn *et al.*, 2001.

8.5 – Prove in batch con soluzione contaminata da 17 β -Estradiolo

Le prove in batch con la soluzione contaminata da 17 β -Estradiolo sono state realizzate secondo quanto riportato nel capitolo 6 § 6.5.1. Si ricorda che la soluzione contaminata ha una concentrazione nominale pari a 1000 ng/l di 17 β -Estradiolo.

8.5.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita

In Tabella 8.21 sono riportati i dati di Temperatura, Ossigeno Disciolto e pH monitorati durante le prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E2. I dati rappresentano la media dei valori orari rilevati durante la realizzazione delle prove.

Tabella 8.21 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da E2

tempo (h)	Bianco			Fanghi Inattivi			Fanghi Attivi		
	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH
0,5	23,5	8,5	7,6	22,6	5,1	7,7	22,6	1,8	7,4
1	23,2	8,5	7,6	23,0	5,5	7,8	23,2	2,5	7,6
4	24,3	8,4	7,7	23,0	6,3	8,0	23,2	1,2	7,4
8	25,4	8,3	7,8	24,7	6,5	8,2	25,0	2,0	6,6
24	24,5	8,4	7,5	24,1	7,0	8,2	24,4	4,0	5,8
48	24,7	8,4	7,1	24,1	7,5	8,1	13,5	13,8	7,7

Sia per le prove batch in bianco, che per le prove batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi, la temperatura (Figura 8.27) ha mostrato valori di circa $23 \pm 2^\circ\text{C}$, a meno di un valore singolare in corrispondenza della prove a 48 h con i fanghi attivi.

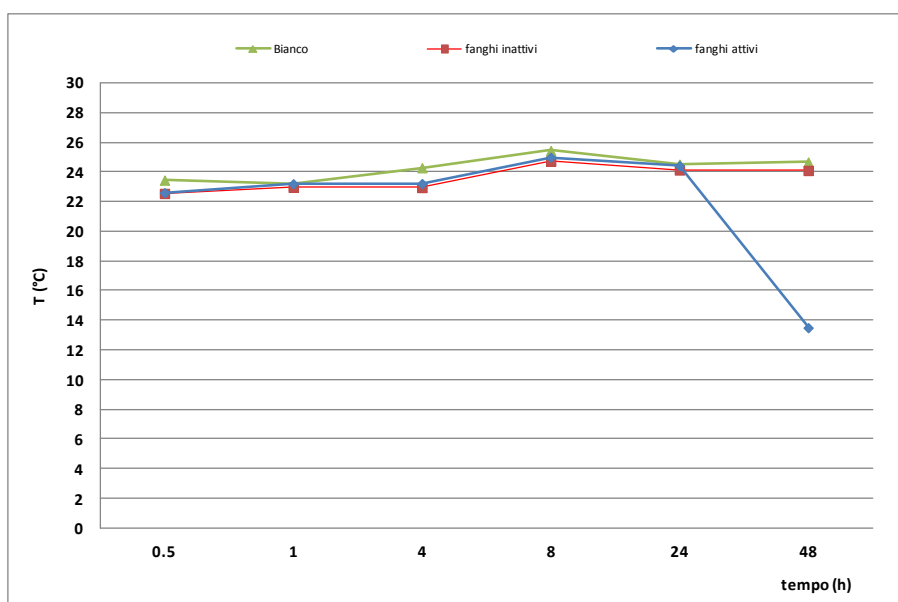


Figura 8.27 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E2

L'Ossigeno Disciolto (Figura 8.28) ha mostrato un andamento costante per le prove in bianco pari a circa 8 mg/l, così come già osservato per i batch con BPA ed E1. Per le prove batch con i fanghi inattivi, invece, si è osservato un andamento crescente nel tempo, a partire da valori di circa 5 mg/l nel batch a ½ h, fino a valori prossimi a 8 mg/l per il batch a 48 h.

La concentrazione di O.D. nella serie di batch con i fanghi attivi si è mantenuta pressoché costante, e pari a 2 mg/l per le prove batch a ½ h, 1 h, 4 h e 8 h, per poi subire un aumento a circa 4 mg/l per il batch a 24 h. Il valore di O.D. nel batch a 48 h, pari a circa 14 mg/l, sembra essere influenzato dal valore della temperatura nella prova a 48 h (cfr. Figura 8.27). Essendo l'O.D. funzione della Temperatura della miscela, in seguito ad una brusca diminuzione di temperatura può essersi verificato un aumento dell'Ossigeno Disciolto nel sistema.

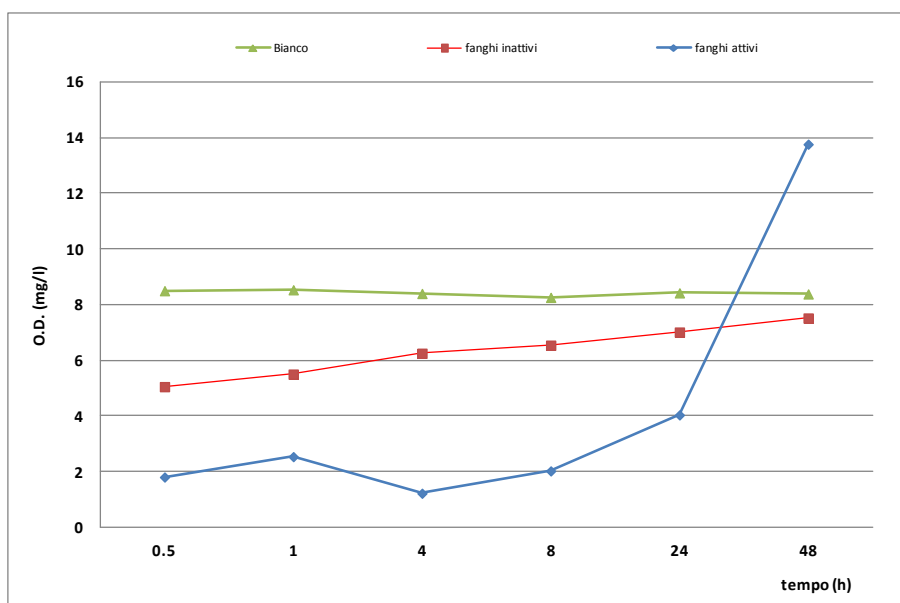


Figura 8.28 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E2

L'andamento del pH nel tempo riportato in Figura 8.29, è caratterizzato da valori costanti per le prove con i fanghi inattivi (circa 8 unità di pH) e per le prove in bianco (circa 7,5 unità di pH); per le prove batch con i fanghi attivi, l'andamento del pH in funzione del tempo è pari a circa 7,5 unità di pH per le prove a ½ h, 1 h e 4 h, per poi assumere un andamento debolmente decrescente nel tempo, fino a circa 6 unità di pH in corrispondenza del batch a 24 h. L'andamento del pH decrescente nel batch a 8 h è stato già osservato anche per la serie di batch realizzata con soluzione contaminata da BPA ed E1.

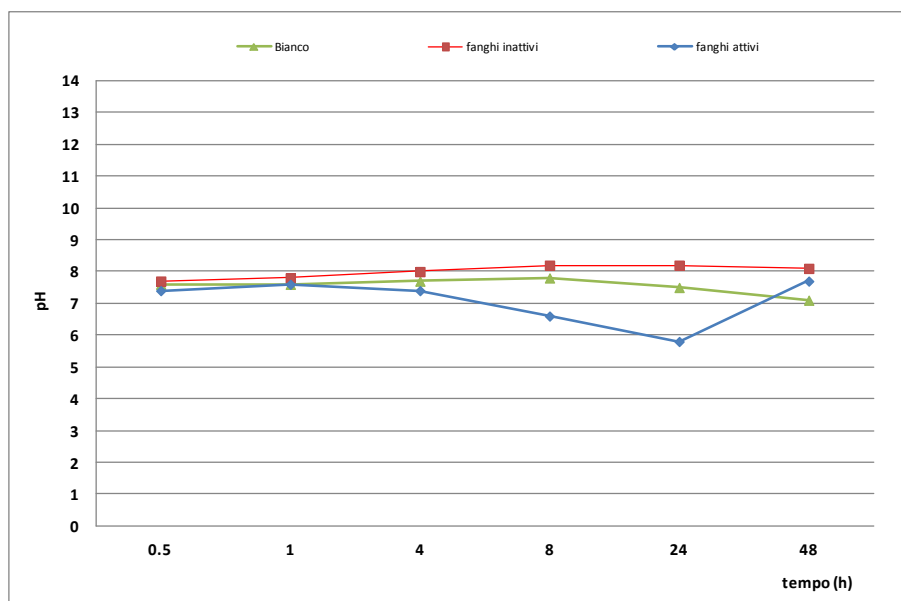


Figura 8.29 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da E2

In Tabella 8.22 e in Tabella 8.23 sono riportati i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi prima dell'esecuzione delle prove in batch, mentre in Tabella 8.24 e in Tabella 8.25 i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi al termine di ciascuna prova.

Tabella 8.22 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da E2

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	76	4075	3201	91,85	0,01	0,13
1	38	2930	2329	104,48	0,02	0,32
4	38	4045	3214	105,32	0,02	0,49
8	38	3675	2902	73,18	0,03	0,09
24	38	3530	2813	109,88	0,01	0,38
48	75	3530	2559	110,80	0,01	0,17

Tabella 8.23 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da E2

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	384	3880	3069	99,57	0	0,23
1	269	2600	2087	103,64	0,002	0,13
4	269	4375	3432	101,39	0,002	0,05
8	384	3525	2759	82,73	0,001	0,28
24	230	3395	2713	104,62	0,001	0,23
48	377	3560	2879	110,80	0,001	0,34

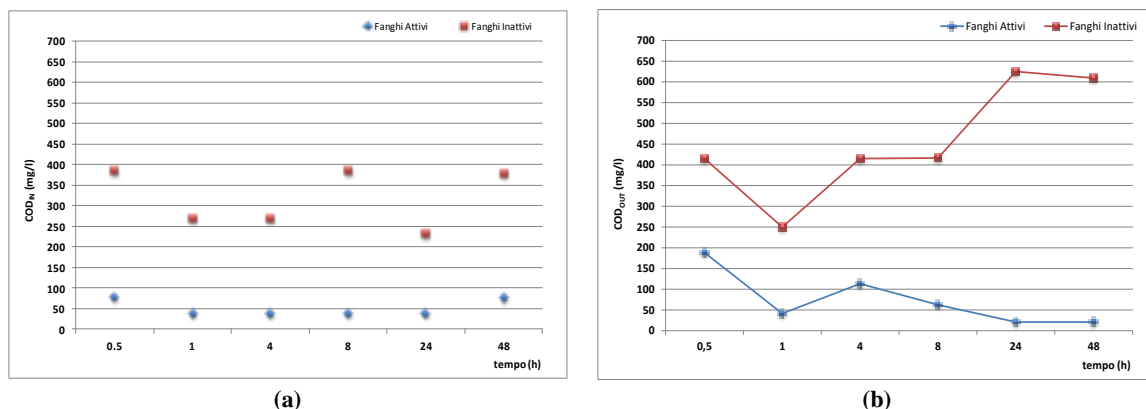
Tabella 8.24 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove batch con soluzione contaminata da E2

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	188	3915	3098	94,94	0,38	0,76
1	41	2710	2243	98,02	0,03	3,82
4	113	4055	3165	74,73	1,11	20,70
8	62	3435	2736	32,06	3,66	41,04
24	20	3620	2937	34,87	0,06	66,16
48	21	3605	2813	80,62	1,82	10,27

Tabella 8.25 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove batch con soluzione contaminata da E2

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	415	3495	2771	104,06	0,001	0
1	250	2540	2014	99,15	0,002	0,13
4	415	3980	3124	99,57	0,002	0,19
8	416	3410	2634	83,57	0,002	0,17
24	625	3460	2633	99,43	0,002	0,28
48	609	3755	2802	89,32	0,004	0,07

In Figura 8.30 è riportato l'andamento temporale del COD prima e dopo la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da 17 β -Estradiolo. Dai grafici in figura è possibile notare un andamento pressoché costante, pari a circa 50 mg/l, per il COD nelle serie di batch con i fanghi attivi prima della realizzazione delle prove (Figura 8.30a), così come osservato anche per le prove realizzate con soluzione contaminata da Estrone. Per quanto riguarda la caratterizzazione dei batch con i fanghi inattivi prima dell'esecuzione della prova (Figura 8.30a), invece, il COD ha mostrato un andamento variabile nel tempo, con valori compresi tra circa 200 mg/l e circa 400 mg/l.

**Figura 8.30 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2**

Il COD al termine delle prove batch con fanghi inattivi (Figura 8.30b) e soluzione contaminata da E2, ha mostrato andamento analogo a quello riscontrato per le prove batch con fanghi inattivi e soluzione contaminata da BPA ed E1 rispettivamente.

I valori del COD hanno evidenziato un andamento crescente nel tempo: in corrispondenza dei batch a 1/2 h il COD ha assunto valori pari a circa 400 mg/l, confrontabili con alcuni valori in ingresso, mentre all'aumentare del tempo di contatto il valore del COD in uscita è aumentato fino al valore massimo nel batch a 48 h, pari a circa 600 mg/l. Il COD nei batch con fanghi attivi al termine delle prove (Figura 8.30b) ha

mostrato un andamento decrescente nel tempo, con valore di circa 200 mg/l nella prova a ½ h e circa 20 mg/l nella prova a 48 h.

I Solidi Sospesi Totali in ingresso nei batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi (Figura 8.31a) mostrano un andamento variabile nel tempo, con valori compresi nel range 3000 - 4000 mg/l per i fanghi attivi, e nel range 2500 - 4300 mg/l per i fanghi inattivi. Anche al termine delle prove in batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi (Figura 8.31b), l'andamento dei Solidi Sospesi Totali è variabile, con valori del tutto confrontabili con quelli in ingresso, compresi nel range 2700 - 4000 mg/l per i fanghi attivi e nel range 2500 - 4000 mg/l per i fanghi inattivi.

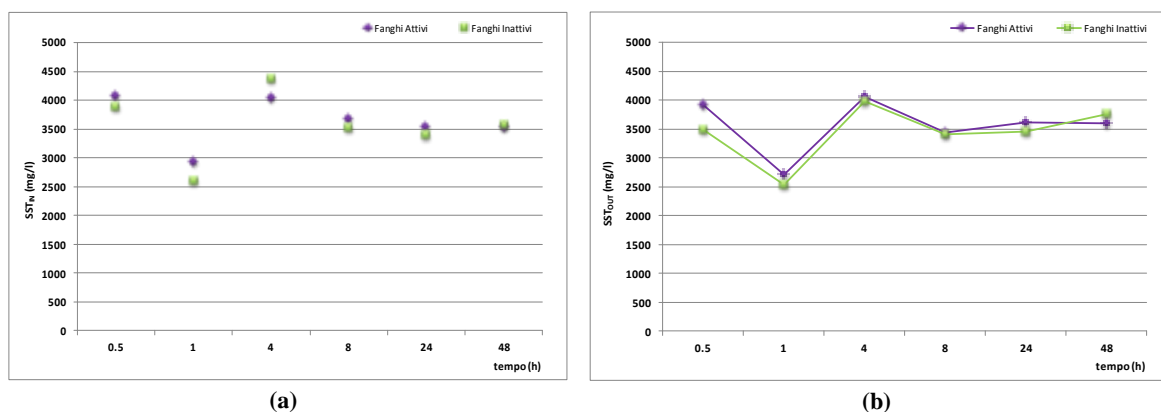


Figura 8.31 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2

Anche per i Solidi Sospesi Volatili prima (Figura 8.32a) e dopo (Figura 8.32b) la realizzazione delle prove batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi si osservano andamenti simili a quelli assunti per i Solidi Sospesi Totali. In questo caso le concentrazioni di SSV nei batch, prima della realizzazione delle prove, sono comprese nel range 2400 - 3000 mg/l per le prove batch con i fanghi attivi e nel range 2000 - 3500 mg/l per i fanghi inattivi. L'andamento dei SSV al termine delle prove batch con i fanghi attivi, in questo caso, è probabilmente imputabile all'instaurarsi della fase stazionaria (numero di microrganismi costante) a causa della scarsa disponibilità di substrato e di nutrienti.

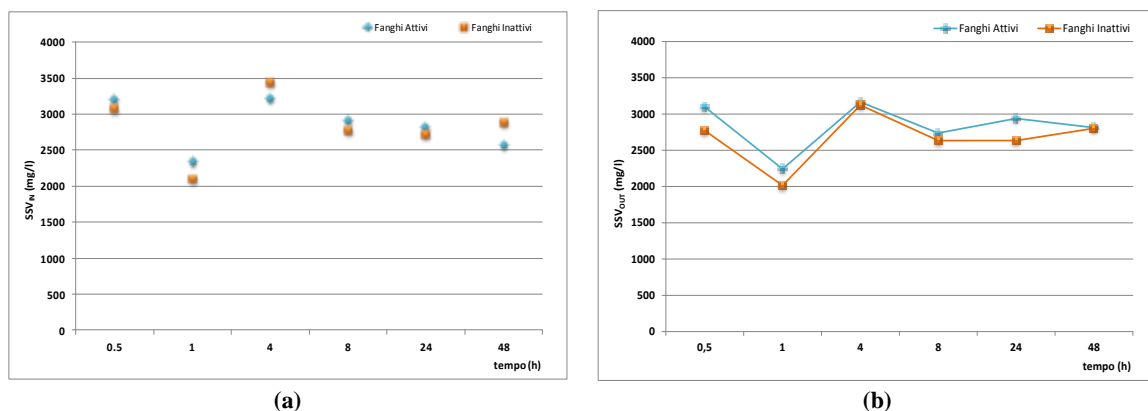


Figura 8.32 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2

L'Azoto ammoniacale prima dell'esecuzione delle prove (Figura 8.33a), sia nei batch con i fanghi attivi che con quelli con i fanghi inattivi, è caratterizzato da variabilità temporale e valori medi di circa 100 mg/l.

Al termine delle prove con i fanghi inattivi (Figura 8.33b), la concentrazione di Azoto ammoniacale nel tempo è pressoché costante (con valore medio di circa 100 mg/l) e inalterata rispetto ai valori misurati nei reflui prima della realizzazione delle prove. Nelle prove batch con i fanghi attivi, invece, la concentrazione di

Azoto ammoniacale diminuisce nel tempo, a seguito del processo di nitrificazione, a partire dal batch con tempo di contatto pari a 1 h (circa 100 mg/l) fino alle prove batch con tempo di contatto pari a 8 e 24 (circa 30 mg/l).

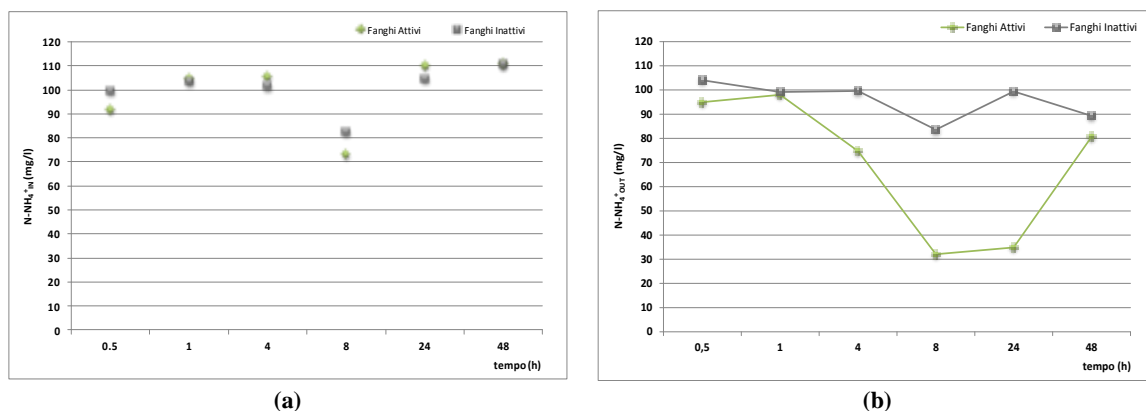


Figura 8.33 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2

La concentrazione di Azoto nitroso prima (Figura 8.34a) e dopo (Figura 8.34b) l'esecuzione delle prove batch con i fanghi inattivi è risultata inferiore al limite di rilevabilità dello strumento; stesso comportamento è stato osservato per l'Azoto nitroso (Figura 8.34a), nei batch con i fanghi attivi prima dell'esecuzione delle prove.

L'Azoto nitroso misurato nella miscela presente nei batch con fanghi attivi a seguito della realizzazione delle prove (Figura 8.34b), invece, ha mostrato un andamento variabile nel tempo, con valori compresi tra un minimo di circa 0,5 mg/l nel batch a ½ h e un massimo di circa 4 mg/l nel batch a 8 h.

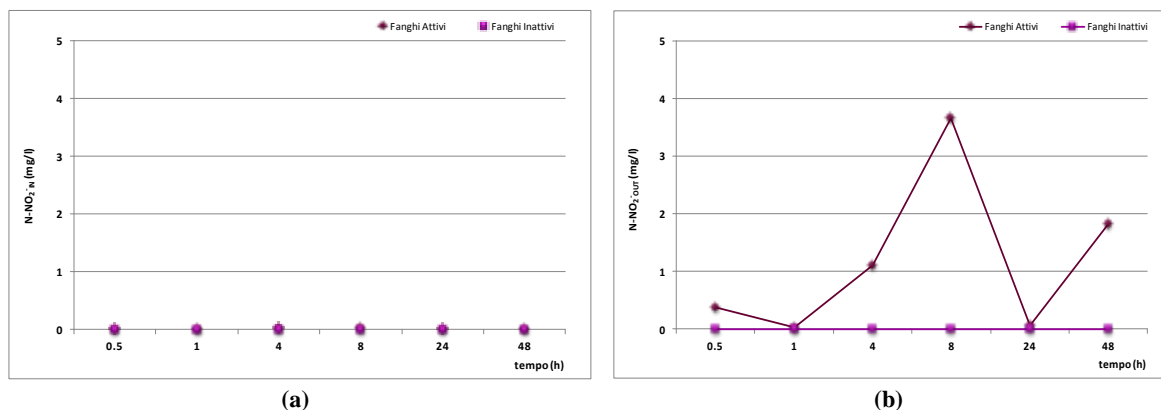


Figura 8.34 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2

L'Azoto nitrico a seguito del tempo di contatto tra la soluzione contaminata e i fanghi attivi (Figura 8.35b), ha mostrato un progressivo aumento delle concentrazioni nel tempo dovuto all'ossidazione dell'Azoto ammoniacale a nitrati. In particolare, si osserva un andamento crescente a partire dal batch a ½ h, fino ad arrivare ad una concentrazione di Azoto ammoniacale pari a circa 65 mg/l nel batch a 24 h, con un punto singolare in corrispondenza della prova batch a 48 h, con concentrazione pari a circa 10 mg/l.

Le prove in batch con i fanghi inattivi hanno mostrato una concentrazione di Azoto ammoniacale variabile nel range 0,1 – 0,35 mg/l prima dell'esecuzione delle prove e nel range 0,1 – 0,2 mg/l dopo la realizzazione delle stesse.

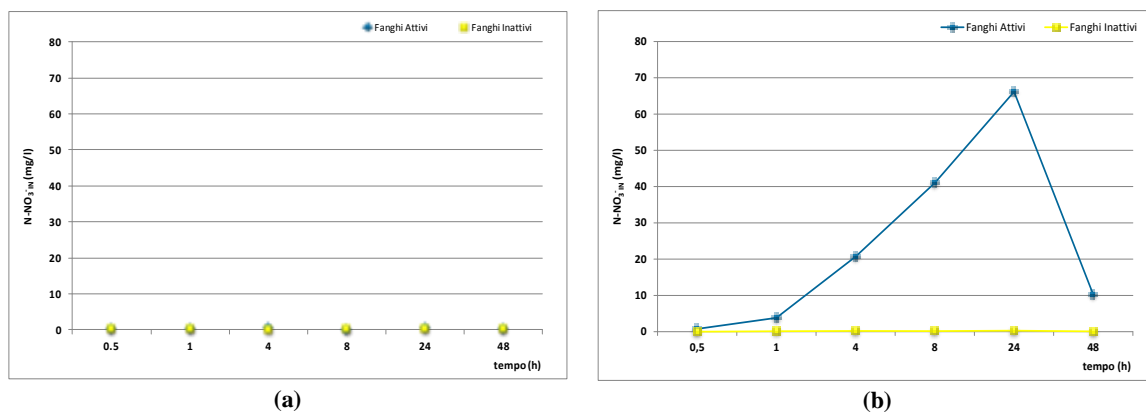


Figura 8.35 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da E2

8.5.2 – La cinetica di rimozione del 17 β -Estradiolo

In Tabella 8.26 sono riportate le concentrazioni di 17 β -Estradiolo al termine delle prove in bianco, delle prove batch con i fanghi attivi e con i fanghi inattivi. In Tabella, inoltre, sono riportate anche le concentrazioni di Estrone misurate negli stessi campioni, in quanto il 17 β -Estradiolo viene degradato ad Estrone secondo lo schema riportato in Figura 5.8a. Nel grafico di Figura 8.36 i dati sono riportati con la barra di errore, fissata al 10%, al fine di prendere in considerazione un intervallo di errore potenziale, positivo o negativo, derivante dalle basse concentrazioni analizzate.

Tabella 8.26 – Concentrazione di E2 in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi

tempo (h)	17 β -Estradiolo (ng/l)			Estrone (ng/l)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
0.5	1061,94	< LOD ⁽¹⁾	5,53	924,46	452,75	217,03
1	696,45	< LOD ⁽¹⁾	19,49	238,15	145,96	165,88
4	749,83	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	155,99	277,72	132,20
8	707,52	100,77	< LOD ⁽¹⁾	279,44	240,32	< LOD ⁽¹⁾
24	760,62	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	215,79	92,18	126,47
48	484,93	< LOD ⁽¹⁾	< LOD ⁽¹⁾	23,96	219,24	134,71

⁽¹⁾ LOD (Limit of Detection): concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità del metodo cioè i valori per cui il rapporto segnale-rumore (S/N) è inferiore a 3;

⁽²⁾ LOQ (Limit of Quantification): valori inferiori al limite di quantificazione del metodo (S/N<10), per i quali è possibile affermare che gli analiti sono presenti nel reflu, ma possono essere affetti da errori di misurazione a causa delle scarse quantità presenti, quindi il valore in sé potrebbe non essere perfettamente attendibile;

⁽³⁾ Valore: valori inferiore al limite di quantificazione del metodo (LOQ).

Il 17 β -Estradiolo in soluzione nelle prove in bianco (Figura 8.36) ha mostrato un andamento decrescente tra la prova a ½ h (circa 1000 ng/l) e la prova ad 1 h (circa 700 ng/l) per poi assumere andamento costante e pari a circa 700 ng/l per le prove tra 1 h e 24 h. Per la prova batch a 48 h, infine, si osserva una ulteriore diminuzione di E2 in soluzione fino a circa 500 ng/l. Nelle prove in bianco, inoltre, è stata misurata anche la concentrazione di Estrone in soluzione. L'E1 generato dall'E2, parimenti, è caratterizzato da un andamento decrescente tra la prova a ½ h e la prova ad 1 h, passando da circa 900 ng/l a circa 200 ng/l. Per le prove con tempo di contatto tra 1 h e 24 h, l'E1 generato dall'E2 ha assunto un andamento pressoché costante e pari a circa 200 ng/l, fino a circa 20 ng/l per la prova a 48 h.

L'E2 e l'E1 sono caratterizzati da una costante di Henry pari rispettivamente a $3,64 \cdot 10^{-11} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, che conferiscono ad entrambe le sostanze una elevata tendenza all'evaporazione. In particolare, essendo $H(E1) > H(E2)$, dal grafico è possibile notare una rimozione per volatilizzazione più rapida dell'E1 generato dall'E2 rispetto a quello ottenuta per l'E2 stesso.

Per le prove batch con i fanghi inattivi, la quota parte di 17β -Estradiolo in soluzione è risultata inferiore al limite di rilevabilità. La rimozione dell'E2 nelle prove batch con i fanghi inattivi è imputabile sia alla volatilizzazione, sia alla trasformazione in E1, che all'adsorbimento ai fiocchi di fango di parte dell'E2 non volatilizzato e non trasformato in E1. L'E1 generato dall'E2, nella serie di batch con i fanghi inattivi, invece, ha mostrato andamento e concentrazioni confrontabili rispetto alle prove in bianco, con valori compresi tra 400 ng/l nel batch a ½ h e 200 ng/l per la prova a 48 h.

Anche per quanto riguarda la serie di batch con i fanghi attivi, sono state misurate concentrazioni di E2 residuo in soluzione inferiori al limite di rilevabilità strumentale mentre per quanto riguarda l'E1 generato dall'E2 si osserva una diminuzione nel tempo, con valore di circa 400 ng/l in corrispondenza del batch a ½ h e di circa 200 ng/l per il batch a 48 h. La serie di batch con i fanghi attivi conferma l'ipotesi di rimozione per volatilizzazione ed adsorbimento ai fanghi di quota parte dell'E2; la restante parte di E2 che si trasforma in E1 viene in parte rimossa per degradazione biologica, con andamento di E1 decrescente nel tempo.

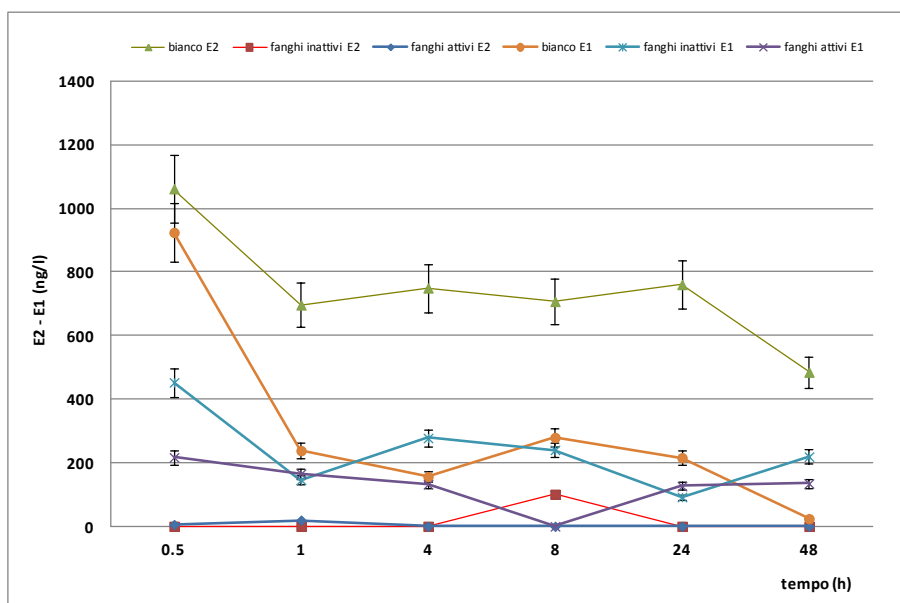


Figura 8.36 – Concentrazione residua di E2, e di E1 generato da E2, in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo

In Figura 8.37 sono stati riportati separatamente gli andamenti temporali del 17β -Estradiolo (Figura 8.37a) e dell'Estrone generato dal 17β -Estradiolo (Figura 8.37b).

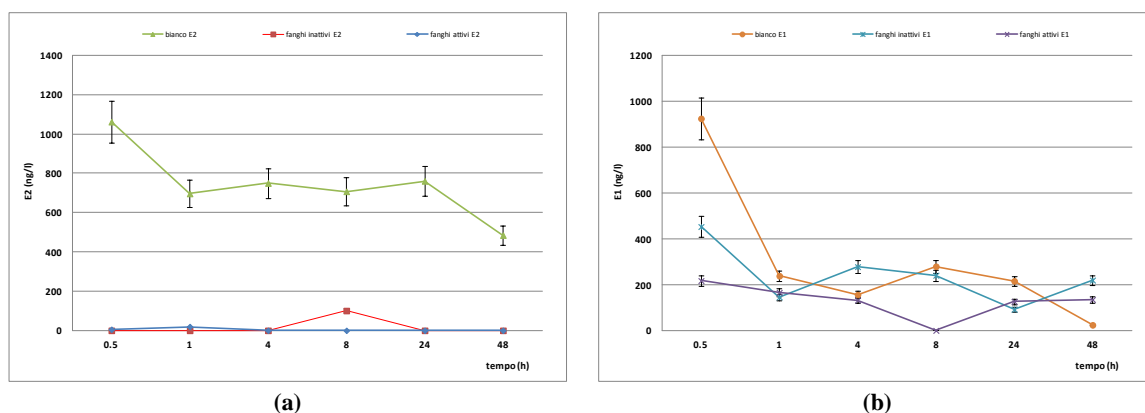


Figura 8.37 – Concentrazione residua in fase liquida di E2 (a) e di E1 (b) nei batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi

Per entrambe le sostanze, l'andamento è decrescente nel tempo, imputabile alla elevata tendenza all'evaporazione che caratterizza entrambe le sostanze (cfr. capitolo 5 § 5.3.2).

Dalla Figura 8.37a si evince che i valori di 17 β -Estradiolo in soluzione in uscita dalle prove batch con i fanghi attivi e con i fanghi inattivi sono al di sotto del limite di rilevabilità strumentale (LOD). Questo comportamento permette di confermare il processo di degradazione che segue il 17 β -Estradiolo, riportato nello schema di Figura 5.8a. Parimenti, in Figura 8.37b, è possibile osservare la “generazione” dell'Estrone in tutte e tre le serie batch e la progressiva rimozione per adsorbimento e degradazione biologica nel tempo.

Per quanto riguarda la rimozione dell'E2, e dell'E1 generato dall'E2, sia nei batch con i fanghi inattivi che nei batch con i fanghi attivi, non è stata trovata una cinetica di rimozione teorica che rappresenti i dati sperimentali estrapolati dai batch.

8.5.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa del 17 β -Estradiolo

L'efficienza di rimozione del 17 β -Estradiolo nei batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi è riportata, rispettivamente, in Tabella 8.27 e in Tabella 8.28.

Tabella 8.27 – Efficienza di rimozione dell'E2 nei batch con i fanghi inattivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione del 17 β -Estradiolo (%)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	E2 Residuo
0.5	0	100,00	0
1	33,84	66,16	0
4	28,77	71,23	0
8	32,78	57,64	9,57
24	27,74	72,26	0
48	53,93	46,07	0

Tabella 8.28 – Efficienza di rimozione dell'E2 nei batch con i fanghi attivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione del 17 β -Estradiolo (%)			
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	E2 Residuo
0.5	0	100	0	0
1	33,84	66,16	0	1,85
4	28,77	71,23	0	0
8	32,78	57,64	9,57	0
24	27,74	72,26	0	0
48	53,93	46,07	0	0

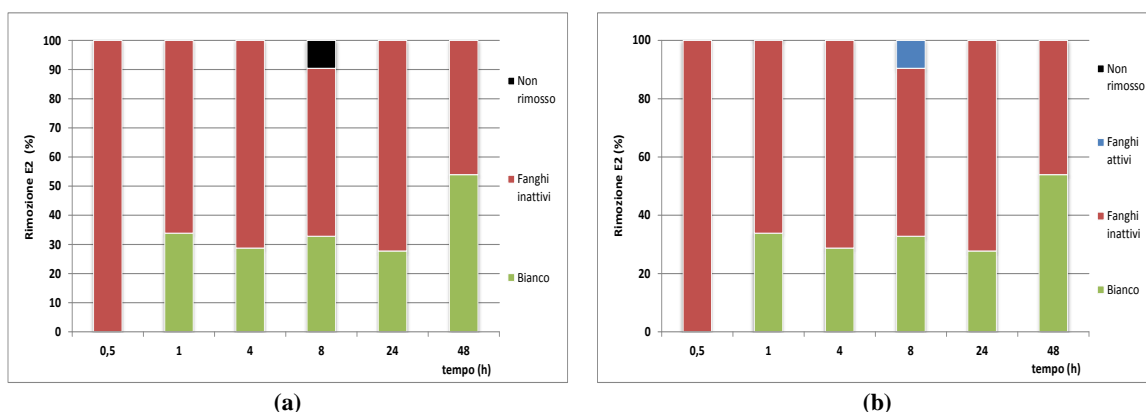


Figura 8.38 – Efficienza di rimozione dell'E2 nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)

La volatilizzazione dell'E2 (Figura 8.38) è pari a circa il 30 % rispetto alla quantità in ingresso ai batch, dovuto alla elevata tendenza all'evaporazione che caratterizza il composto in esame (cfr. capitolo 5 § 5.3.2).

L'adsorbimento (Figura 8.38a) contribuisce per circa il 70 % alla rimozione dell'E2, essendo l'E2 caratterizzato da una elevata tendenza alla bioconcentrazione ($\log K_{OW} = 4,01$). Non si osservano differenze di rimozione tra la serie di batch con i fanghi inattivi (Figura 8.38a) e con i fanghi attivi (Figura 8.38b). La rimozione dell'E2 che non si degrada ad E1 dalla fase acquosa, avviene principalmente per volatilizzazione e per adsorbimento ai fanghi.

In Tabella 8.29 e in Tabelle 8.30 si riportano i valori dell'efficienza di rimozione dell'E1 generato dall'E2.

Tabella 8.29 – Efficienza di rimozione dell'E1 generato dall'E2 nei batch con i fanghi inattivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione dell'Estrone (%)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	E1 Residuo
0.5	5,00	48,45	46,56
1	75,48	9,47	15,05
4	83,92	0	16,08
8	71,24	4,02	24,74
24	77,78	12,69	9,53
48	97,48	0	2,52

Tabella 8.30 – Efficienza di rimozione dell'E1 generato dall'E2 nei batch con i fanghi attivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione dell'Estrone (%)			
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	E1 Residuo
0.5	5,00	48,45	24,21	22,29
1	75,48	9,47	0	17,04
4	83,92	0	14,95	13,58
8	71,24	4,02	24,68	0,00
24	77,78	12,69	0	12,99
48	97,48	0	8,68	13,84

Circa l'80 % dell'E1 generato dall'E2 viene persa per volatilizzazione (Figura 8.39a) nelle prove con tempo di contatto compreso tra 1 h e 24 h. Il contributo della volatilizzazione nella prova a ½ h è pari al 5 % mentre nella prova a 48 h è pari a circa il 98 %.

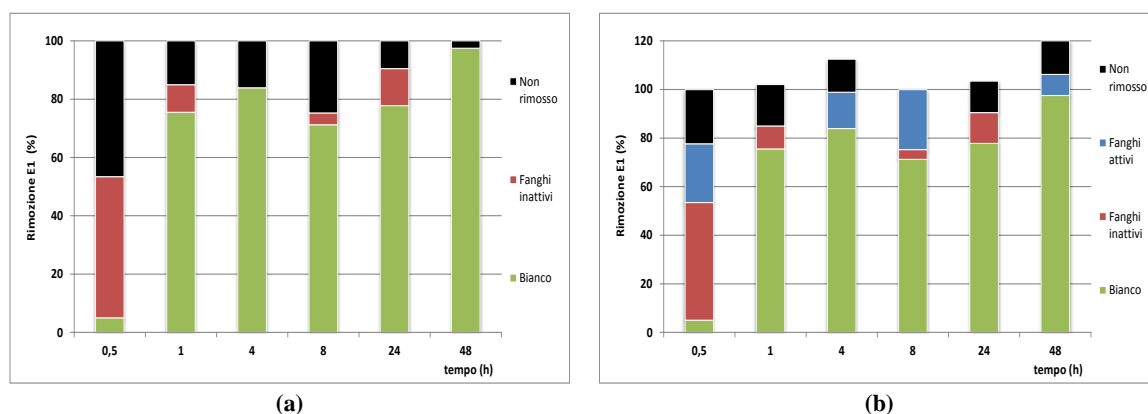


Figura 8.39 – Efficienza di rimozione dell'E1 generato dall'E2 nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)

La rimozione dell'E1 generato dall'E2 per adsorbimento è irregolare nel tempo, in quantità variabile tra circa il 50 % nel batch a ½ h, 10 % nel batch ad 1 h, 4 % nel batch ad 8 h e 13 % nel batch a 24 h. A 4 h e 48 h non si è osservato rimozione per adsorbimento.

La quantità residua di E1 generato dall'E2, tuttavia, ha mostrato un andamento decrescente nel tempo a partire da circa il 50 % nel batch a ½ h a circa il 3 % nel batch a 48 h. Assumendo che nel batch con i fanghi attivi (Figura 8.39b) la rimozione per volatilizzazione e quella per adsorbimento sia stata la stessa riscontrata nei batch con i fanghi inattivi, quota parte dell'E1 generato dall'E2 residuo, viene rimosso per degradazione biologica. Il bilancio di massa mostra quantità di E1 al termine delle prove maggiori rispetto alla quantità di E1 generato dall'E2. Questo è dovuto alla differenza di E1 in soluzione nelle tre serie di batch; in particolare, per la serie con i fanghi attivi, la maggiore quantità di E1 in soluzione al termine del tempo di contatto potrebbe essere attribuita alla temperatura della miscela (circa 14 °C, cfr. Figura 8.27) che non ha consentito la volatilizzazione della stessa quantità nelle tre prove batch realizzate in parallelo.

Al fine quindi di effettuare un bilancio di massa tra la quantità di E2 in soluzione e quelle adsorbite ai fiocchi di fango inattivi, in Tabella 8.31 sono stati riportati la concentrazione di E2 residua in fase liquida e la quantità di E2 adsorbita per kg di Solidi Sospesi Totali.

Tabella 8.31 – Concentrazione residua in fase liquida ($E2_{RES}$), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi all'E2

tempo (h)	17 β -Estradiolo			
	$E2_{RES}$ [ng/l]	q [ng/kg]	$\log K_D$	$\log K_{OM}$
0.5	5,53	303845	-	-
1	19,50	274196	-	-
4	0	188402	-	-
8	0	177934	-	-
24	0	219835	-	-
48	0	129145	-	-

Il 17 β -Estradiolo, a partire dal batch a ½ h, tende ad adsorbirsi ai fiocchi di fango fino ad un valore massimo pari a circa 300000 ng/kg. Successivamente si osserva un rilascio graduale nel tempo, fino ad arrivare a circa 130000 ng/kg nel batch a 48 h.

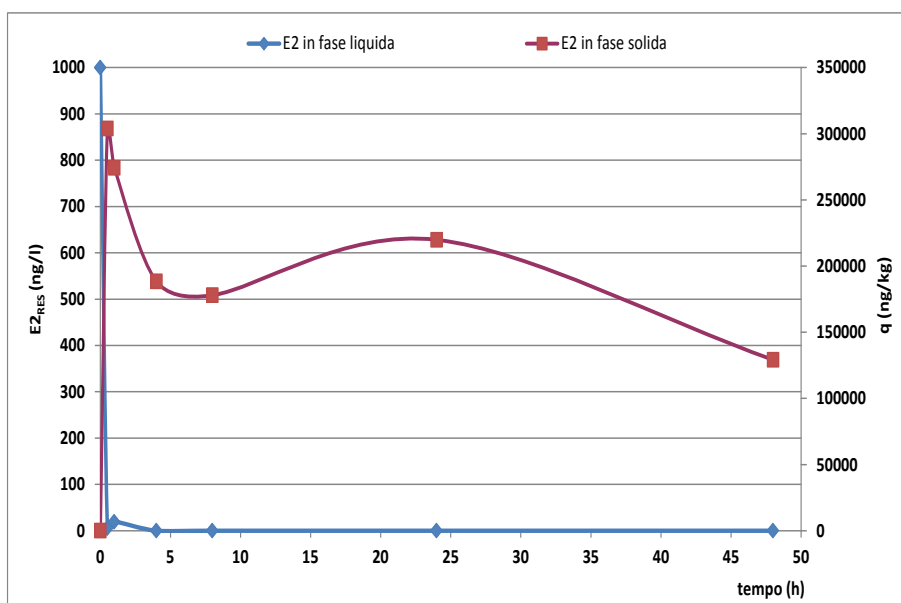


Figura 8.40 – Ripartizione dell'E2 tra fase liquida ($E2_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo

Contestualmente è stato valutato il comportamento dell'E1 generato dall'E2. In Tabella 8.32 sono riportati la concentrazione residua in fase liquida ($E1_{RES}$), la capacità di bioadsorbimento (q) nonché il coefficiente di ripartizione solido/liquido K_D ed il coefficiente di ripartizione n-ottanolo acqua K_{OW} .

Tabella 8.32 – Concentrazione residua in fase liquida ($E1_{RES}$), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi all'E1

tempo (h)	Estrone			
	$E1_{RES}$ [ng/l]	q [ng/kg]	$\log K_D$	$\log K_{OM}$
0.5	217,04	134968	2,47	2,58
1	165,89	36295	2,40	2,50
4	132,20	0	-	-
8	129,34	11472	1,68	1,79
24	126,47	35725	2,59	2,71
48	134,71	0	-	-

Anche l'Estrone generato dal 17 β -Estradiolo (Figura 8.41) tende ad adsorbirsi istantaneamente ai fiocchi di fango, raggiungendo una concentrazione di circa 140000 ng/kg nel batch a ½ h. Successivamente si osserva, in corrispondenza del batch a 4 h, un completo rilascio dell'E1 adsorbito. All'aumentare del tempo di contatto, la concentrazione di E1 è pari a 40000 ng/kg. L'E1 bioaccumulato nei fanghi tende a zero tra la prova a 24 h e 48 h per effetto sia della degradazione da parte della biomassa che del rilascio in fase liquida. Il valore medio del $\log K_{OM}$ ricavato dai dati sperimentali è pari a 2,4 e coincide con il valore medio calcolato con i dati sperimentali ricavati dalle prove batch e soluzione contaminata da Estrone (cfr. Tabella 8.20).

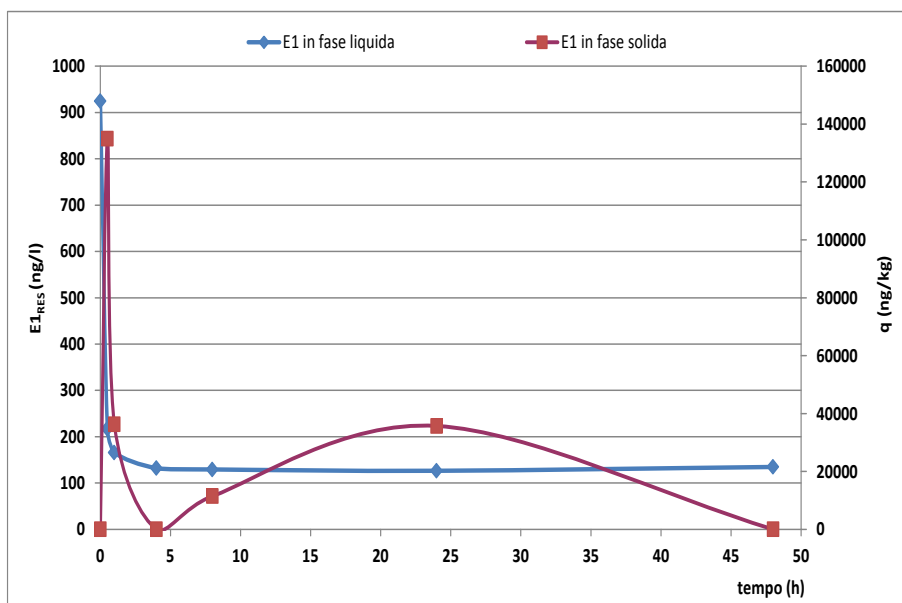


Figura 8.41 – Ripartizione dell'E1 generato dall'E2 tra fase liquida ($E1_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo

In Figura 8.42 è riportato il grafico che riassume la ripartizione dell'E2 e dell'E1 generato dall'E2 tra la fase liquida e la fase solida nel tempo. È possibile osservare che l'E2 e l'E1 generato dall'E2 sono caratterizzati dal medesimo comportamento. In particolare, per entrambi gli estrogeni si assiste ad un rapido passaggio della sostanza dalla fase liquida alla fase solida.

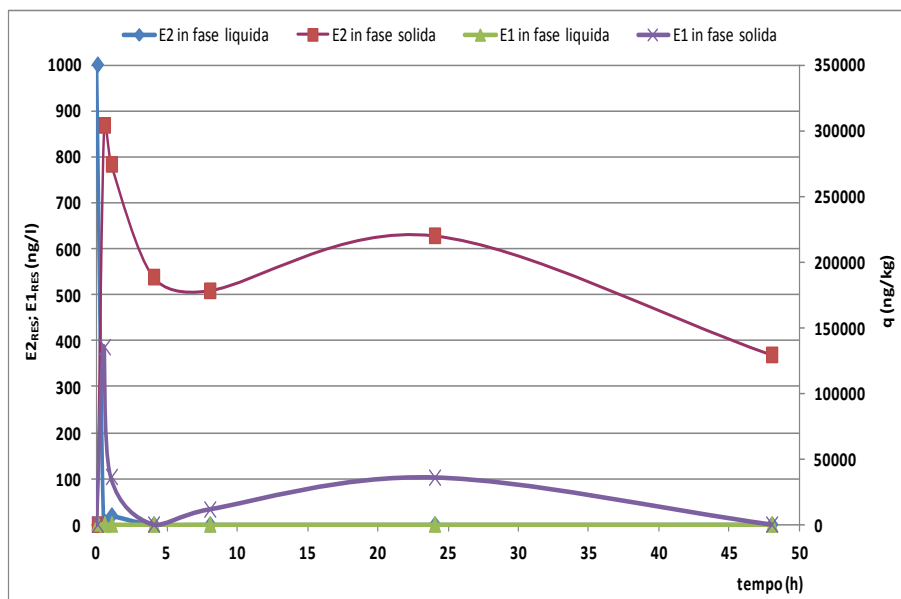


Figura 8.42 – Ripartizione dell'E2 e dell'E1 generato dall'E2 tra fase liquida ($E2_{RES}$, $E1_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo

La concentrazione di E2 e di E1 generato dall'E2 in fase solida, in corrispondenza di un tempo di contatto pari a 4 h, diminuisce a circa 160000 ng/kg per l'E2 e tende a zero per l'E1 generato dall'E2. Nel batch con tempo di contatto pari a 24 h, per entrambi gli estrogeni si assiste ad un aumento della concentrazione in fase solida e ad un successivo rilascio nel tempo.

8.6 – Prove in batch con soluzione contaminata da 17 α -Etinilestradiolo

Le prove in batch con la soluzione contaminata da 17 α -Etinilestradiolo sono state realizzate secondo quanto riportato nel capitolo 6 § 6.5.1. Si ricorda che la soluzione contaminata ha una concentrazione nominale pari a 1000 ng/l di 17 α -Etinilestradiolo.

8.6.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita

Durante l'esecuzione delle prove batch con il 17 α -Etinilestradiolo, sono stati monitorati, così come per le precedenti sostanze investigate, la Temperatura, l'Ossigeno Disciolto e il pH (Tabella 8.33)

Tabella 8.33 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da EE2

tempo (h)	Bianco			Fanghi Inattivi			Fanghi Attivi		
	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH
0.5	20,6	9,0	7,5	18,3	7,8	7,7	18,0	4,7	7,5
1	19,3	9,2	8,3	17,1	6,9	8,5	16,9	5,1	8,2
4	21,4	8,9	8,5	20,3	8,2	8,8	20,8	3,5	8,2
8	21,5	9,0	8,4	20,6	8,3	8,8	20,9	4,1	7,9
24	21,5	8,9	8,3	20,8	6,6	8,8	20,6	5,1	6,7
48	21,4	8,8	7,9	21,3	7,3	8,9	21,4	4,1	6,3

La Temperatura (Figura 8.43), per tutte e tre le prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) ha mostrato valori variabili tra 18 °C e 20 °C per le prove a ½ h e 1 h, mentre per le prove a 4 h, 8 h, 24 h e 48 h, un andamento costante nel tempo e pari a circa 21 \pm 1 °C.

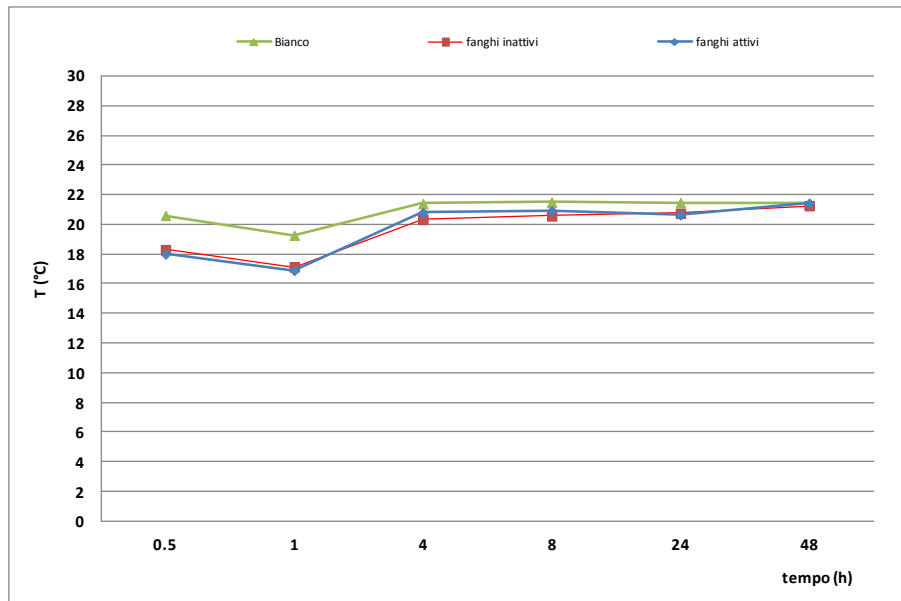


Figura 8.43 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da EE2

L'Ossigeno Disciolto (Figura 8.44) nella serie di prove batch in bianco ha mostrato andamento costante e pari a 9 mg/l. Per la serie di batch con i fanghi inattivi, l'O.D. ha presentato concentrazioni comprese nel range 7 – 8 mg/l, mentre per la serie di batch con i fanghi attivi nel range 4 – 5 mg/l.

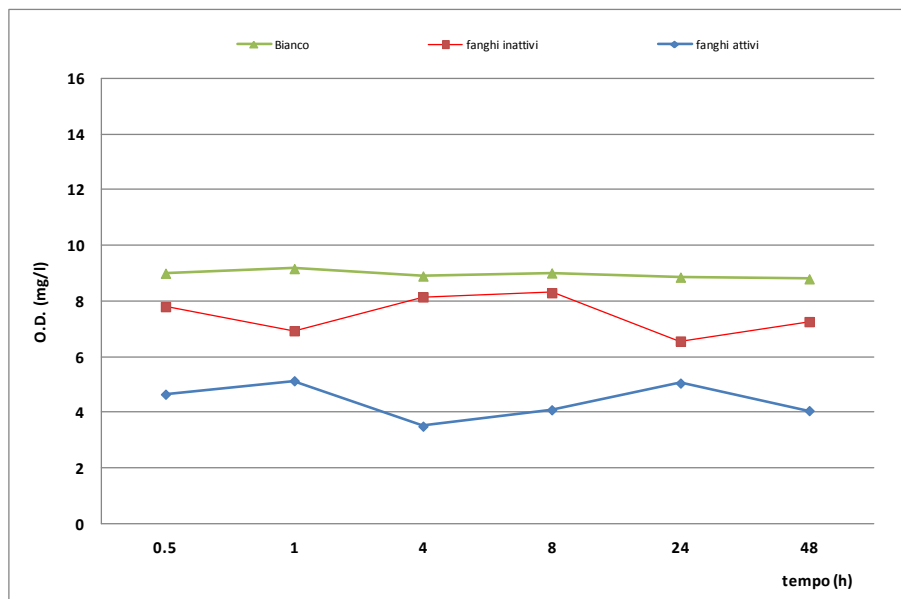


Figura 8.44 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da EE2

Il pH (Figura 8.45) ha mostrato un andamento pressoché analogo per le serie di prove batch in bianco e con i fanghi inattivi. Per la serie in bianco, il pH nel batch a ½ h misurato è stato pari a circa 7,5 unità di pH, per poi crescere leggermente nel tempo e portarsi a valori pari a circa 8 unità di pH nel batch a 48 h. Il

monitoraggio del pH nella serie batch con i fanghi inattivi ha mostrato analogo comportamento a quello della serie in bianco, con valori prossimi a 9 unità di pH in corrispondenza del batch a 48 h.

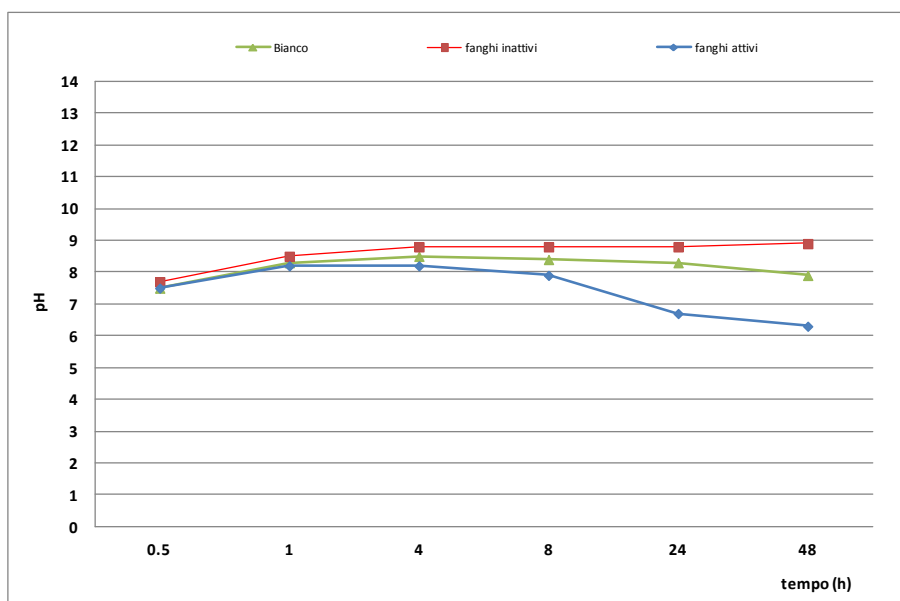


Figura 8.45 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da EE2

In Tabella 8.34 e in Tabella 8.35 sono riportati i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi prima dell'esecuzione delle prove in batch, mentre in Tabella 8.36 e in Tabella 8.37 i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi al termine di ciascuna prova.

Tabella 8.34 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da EE2

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	102	3180	2486	86,94	0,04	8,38
1	61	2800	2204	95,92	0,13	5,12
4	61	2990	2369	95,64	1,14	3,21
8	20	2910	2271	98,30	0,03	0,19
24	82	2575	2096	97,04	0,02	2,46
48	81	3320	2605	96,20	0,05	2,36

Tabella 8.35 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove batch con soluzione contaminata da EE2

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	228	3035	2362	89,75	0	6,32
1	332	2475	1944	93,40	0	5,34
4	456	2925	2269	96,91	0	4,03
8	311	2915	2255	97,05	0	0,15
24	311	2000	1536	95,92	0	2,86
48	394	3110	2504	93,12	0	2,35

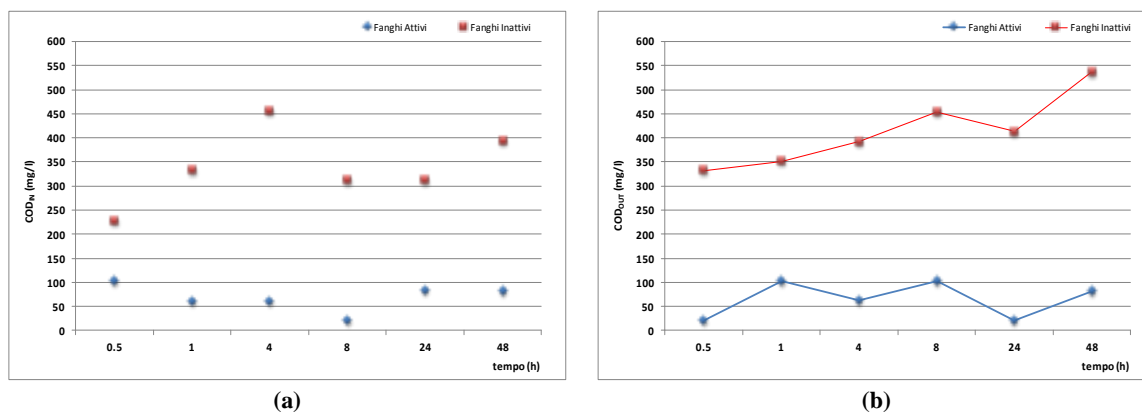
Tabella 8.36 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove batch con soluzione contaminata da EE2

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	21	3045	2359	87,78	0,25	8,42
1	104	2760	2099	90,73	0,40	4,12
4	62	3030	2350	75,15	0,32	7,62
8	103	3140	2250	62,81	0,40	22,63
24	21	2700	2133	27,71	0,02	8,86
48	83	3255	2552	41,19	0,01	53,00

Tabella 8.37 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove batch con soluzione contaminata da EE2

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	332	3085	2399	90,17	0	5,23
1	351	2775	2207	94,10	0	4,79
4	393	2885	2251	92,70	0	3,40
8	455	2830	2213	94,24	0	0,17
24	413	2480	1880	91,15	0	3,36
48	537	3180	2411	81,61	0	2,78

In Figura 8.46 è riportato l'andamento temporale del COD prima e dopo la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da 17 α -Ethinilestradiolo. Dai grafici in figura è possibile notare un andamento pressoché costante, pari a circa 70 mg/l, per il COD nelle serie di batch con i fanghi attivi prima della realizzazione delle prove (Figura 8.46a). Per quanto riguarda la caratterizzazione dei batch con i fanghi inattivi prima dell'esecuzione della prova (Figura 8.46a), invece, il COD ha mostrato un andamento variabile nel tempo, con valori compresi tra circa 200 mg/l e circa 450 mg/l.

**Figura 8.46 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2**

Al termine delle prove batch con i fanghi inattivi (Figura 8.46b), invece, i valori del COD hanno evidenziato un andamento crescente nel tempo: in corrispondenza dei batch a ½ h il COD ha assunto valori pari a circa 350 mg/l, mentre all'aumentare del tempo di contatto il valore del COD in uscita è aumentato fino al valore massimo nel batch a 48 h, pari a circa 550 mg/l. Anche in questo caso si osserva per il COD lo stesso andamento rilevato per le precedenti prove batch con fanghi inattivi e soluzione contaminata dagli altri microinquinanti organici emergenti oggetto dello studio precedentemente discussi.

Il COD nei batch con fanghi attivi al termine delle prove (Figura 8.46b) ha mostrato un andamento variabile nel tempo, compresi nel range 20 – 100 mg/l.

I Solidi Sospesi Totali in ingresso nei batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi (Figura 8.47a) mostrano un andamento variabile nel tempo, con valori compresi nel range 2500 - 3500 mg/l per i fanghi attivi, e nel range 2500 - 3000 mg/l per i fanghi inattivi. Anche al termine delle prove in batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi (Figura 8.47b), l'andamento dei Solidi Sospesi Totali è variabile, con valori del tutto confrontabili con quelli in ingresso, compresi nel range 2700 - 3000 mg/l per i fanghi attivi e nel range 2500 - 3000 mg/l per i fanghi inattivi.

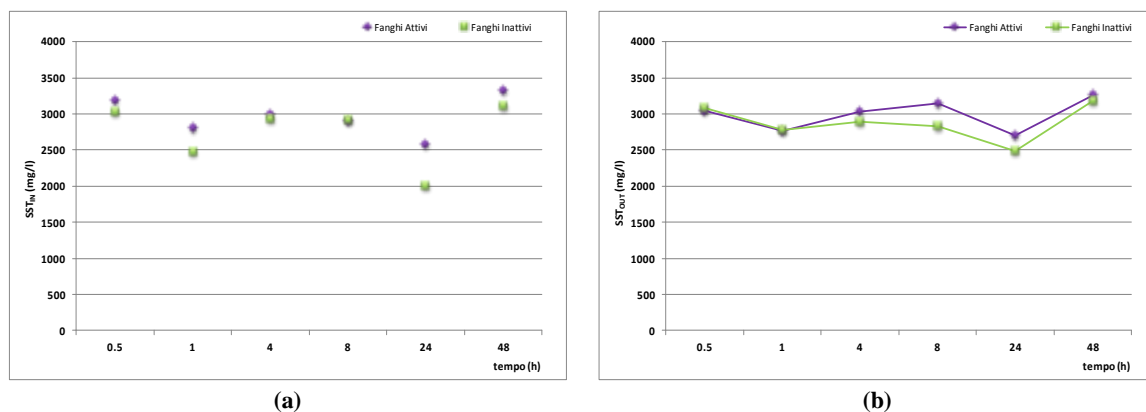


Figura 8.47 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata EE2

Anche per i Solidi Sospesi Volatili prima (Figura 8.48a) e dopo (Figura 8.48b) la realizzazione delle prove batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi si osservano andamenti simili a quelli assunti per i Solidi Sospesi Totali. In questo caso le concentrazioni di SSV nei batch, prima della realizzazione delle prove, sono comprese nel range 2000 - 2500 mg/l per le prove batch con i fanghi attivi e con i fanghi inattivi. L'andamento dei SSV al termine delle prove batch con i fanghi attivi, in questo caso, è probabilmente imputabile all'instaurarsi della fase stazionaria (numero di microrganismi costante) a causa della scarsa disponibilità di substrato e di nutrienti.

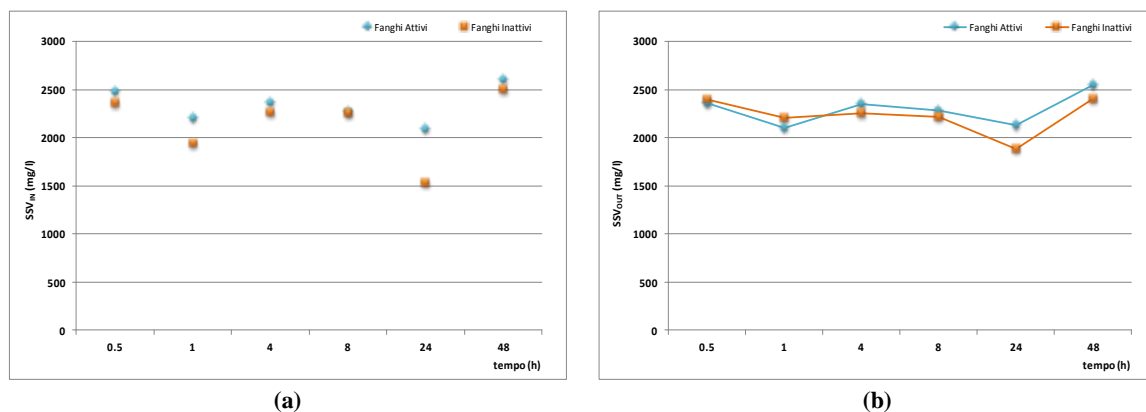


Figura 8.48 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2

L'Azoto ammoniacale prima dell'esecuzione delle prove (Figura 8.49a), sia nei batch con i fanghi attivi che con quelli con i fanghi inattivi, è caratterizzato da un andamento pressoché costante nel tempo e in media pari a 95 mg/l.

Al termine delle prove con i fanghi inattivi (Figura 8.49b), la concentrazione di Azoto ammoniacale nel tempo è pressoché costante (con valore medio di circa 90 mg/l) e inalterata rispetto ai valori misurati nei reflui prima della realizzazione delle prove. Nelle prove batch con i fanghi attivi, invece, la concentrazione di Azoto ammoniacale diminuisce nel tempo, a seguito del processo di nitrificazione, a partire dal batch con

tempo di contatto pari a 1 h (circa 90 mg/l) fino alla prova batch con tempo di contatto pari a 48 h (circa 30 mg/l), così come osservato nelle precedenti prove batch con le altre sostanze oggetto dello studio fin qui analizzate.

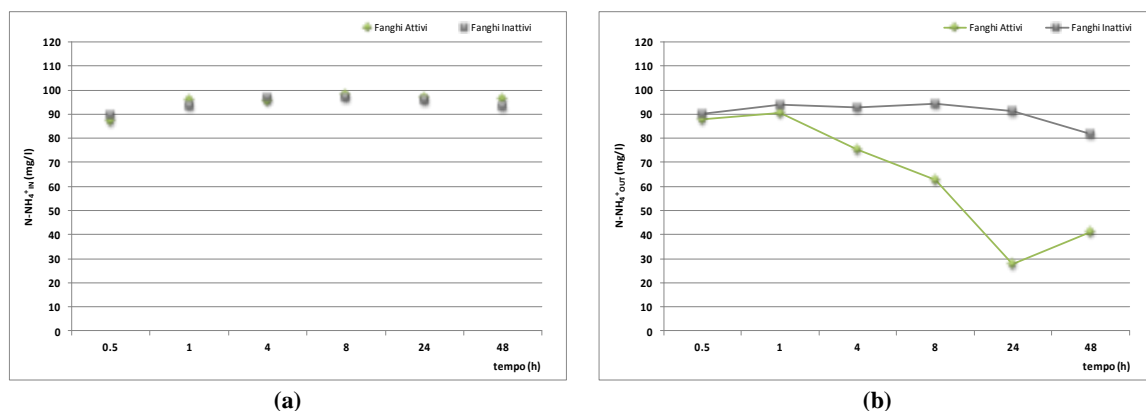


Figura 8.49 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2

La concentrazione di Azoto nitroso prima (Figura 8.50a) e dopo (Figura 8.50b) l'esecuzione delle prove batch con i fanghi inattivi è risultata inferiore al limite di rilevabilità dello strumento; per l'Azoto nitroso nei batch con i fanghi attivi prima dell'esecuzione delle prove (Figura 8.50a), si osserva un andamento variabile nel tempo, con valori, in media, pari a circa 0,05 mg/l.

L'Azoto nitroso misurato nella miscela presente nei batch con fanghi attivi a seguito della realizzazione delle prove (Figura 8.50b), invece, ha mostrato un andamento variabile nel tempo, con valori compresi tra circa 0,2 mg/l nel batch a ½ h e circa 0,4 mg/l nel batch a 8 h.

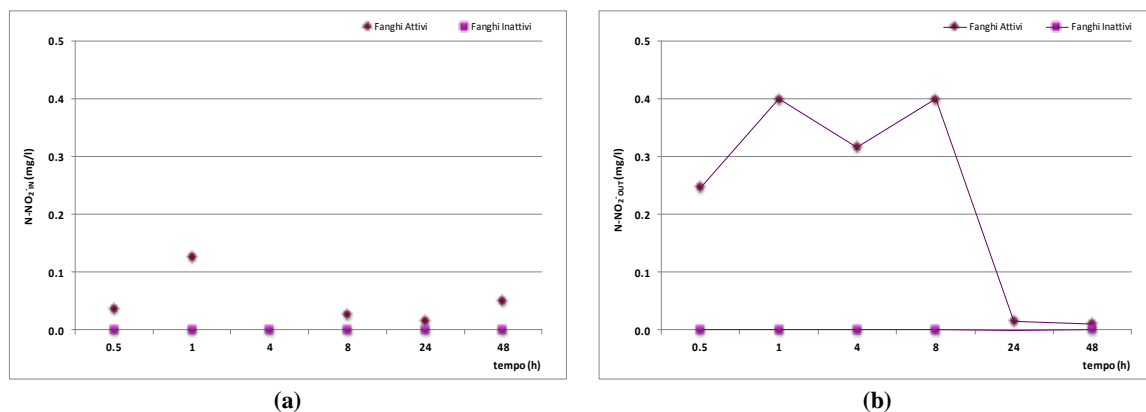


Figura 8.50 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2

L'Azoto nitrico a seguito del tempo di contatto tra la soluzione contaminata e i fanghi attivi (Figura 8.51b), ha mostrato un progressivo aumento delle concentrazioni nel tempo dovuto all'ossidazione dell'Azoto ammoniacale a nitrati. In particolare, si osserva un andamento crescente a partire dal batch a ½ h, fino ad arrivare ad una concentrazione di Azoto ammoniacale pari a circa 50 mg/l nel batch a 48 h, con un punto singolare in corrispondenza della prova batch a 24 h, con concentrazione pari a circa 10 mg/l.

Le prove in batch con i fanghi inattivi hanno mostrato una concentrazione di Azoto ammoniacale variabile nel range 0,1 – 6 mg/l sia prima dell'esecuzione delle prove che dopo la realizzazione delle stesse.

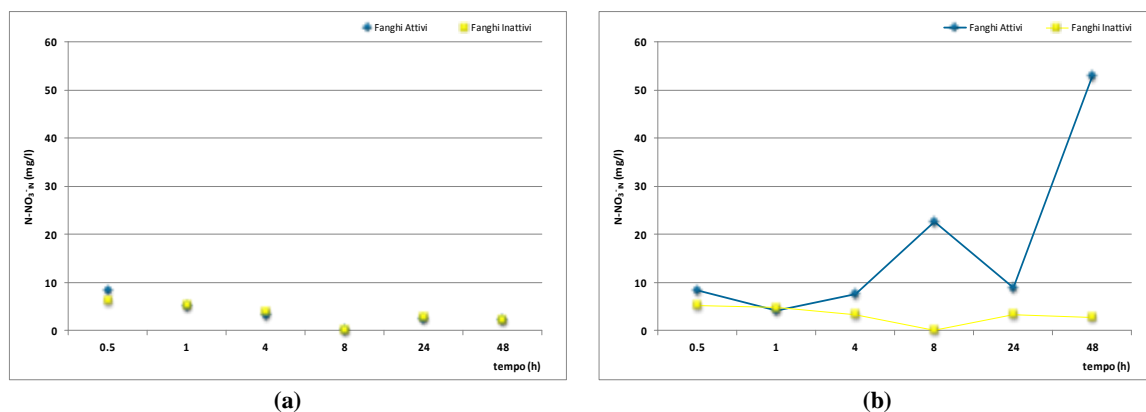


Figura 8.51 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da EE2

8.6.2 – La cinetica di rimozione del 17 α -Ethinilestradiolo

In Tabella 8.38 sono riportate le concentrazioni di 17 α -Ethinilestradiolo al termine delle prove in bianco, delle prove batch con i fanghi attivi e con i fanghi inattivi. Nel grafico di Figura 8.52, i dati sono riportati con la barra di errore, fissata al 10%, al fine di prendere in considerazione un intervallo di errore potenziale positivo o negativo derivante dalle basse concentrazioni analizzate.

Tabella 8.38 – Concentrazione di EE2 in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi

tempo (h)	17 α -Ethinilestradiolo (ng/l)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
0.5	906,59	366,39	142,73
1	714,80	314,27	228,85
4	718,93	197,08	130,84
8	562,36	222,34	67,42
24	627,44	234,42	47,99
48	533,31	246,49	28,57

Le prove batch in bianco (Figura 8.52) hanno mostrato un andamento decrescente in funzione del tempo; in particolare, si osserva una diminuzione dal valore iniziale (batch a ½ h) pari a circa 900 ng/l ad un valore di circa 550 ng/l nelle prove con tempi di contatto pari a 8 h, 24 h e 48 h. La diminuzione della concentrazione di EE2 nel tempo è imputabile alla elevata tendenza all'evaporazione che caratterizza il 17 α -Ethinilestradiolo ($H = 7,94 \cdot 10^{-12} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Assumendo che le stesse quantità perse per volatilizzazione nelle prove in bianco siano state perse anche nei batch con i fanghi inattivi, anche la concentrazione di EE2 in soluzione ha assunto un andamento decrescente nel tempo: nella prova batch a ½ h, l'EE2 viene rimosso dalla fase liquida per adsorbimento ai fiocchi di fango inattivi. La concentrazione di EE2 in soluzione passa da circa 380 ng/l nel batch a ½ h a circa 250 ng/l nel batch a 48 h. L'adsorbimento dell'EE2 nel tempo è imputabile alla moderata tendenza alla bioconcentrazione caratteristica della sostanza (cfr. capitolo 5 § 5.3.2). Assumendo quindi che la quantità di EE2 adsorbita nei batch con i fanghi inattivi si adsorba anche nei batch con i fanghi attivi, è possibile notare come la concentrazione di EE2 diminuisca nel tempo, in seguito alla degradazione biologica esercitata dalla biomassa nel tempo. Si osserva, per la serie di prove batch con i fanghi attivi, inoltre, come già dalla prova a ½ h, la biomassa riesca a degradare gran parte della quantità adsorbita ai fiocchi di fango, ottenendo una concentrazione residua in soluzione pari a circa 100 ng/l. Con l'aumento del tempo di contatto tra soluzione contaminata e fanghi attivi, la rimozione per degradazione biologica aumenta, ottenendo una concentrazione residua di EE2 in soluzione, nella prova a 48 h, pari a circa 30 ng/l.

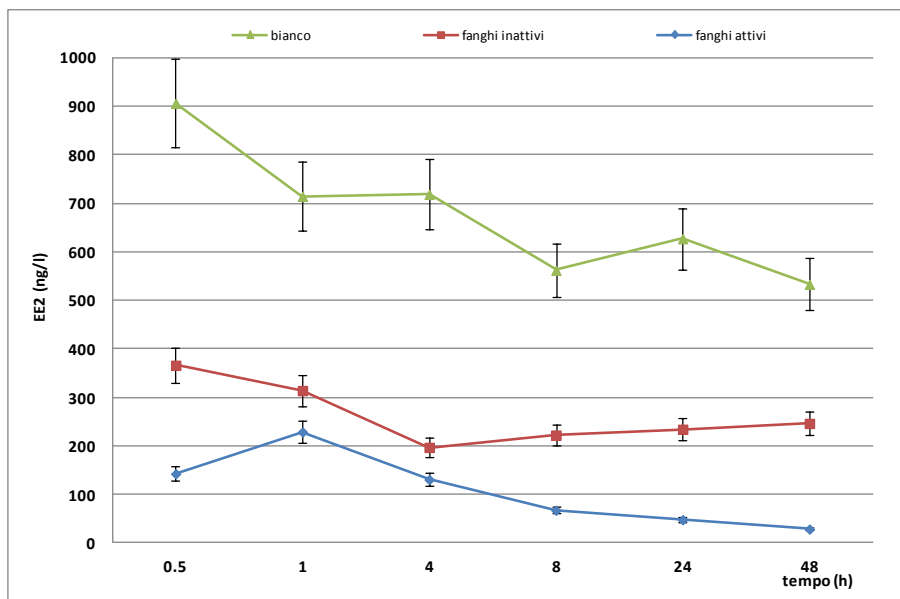


Figura 8.52 – Concentrazione residua di EE2 in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo

Per descrivere i processi che hanno avuto luogo nei batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi per la rimozione dell'EE2 dalla fase acquosa, risulta necessario conoscere il tipo di cinetica che caratterizza le reazioni chimiche coinvolte, il che si traduce nella necessità di determinarne l'ordine di reazione.

Per quanto riguarda la rimozione dell'EE2 nei batch con i fanghi inattivi non è stata trovata una cinetica teorica che rappresenti con soddisfacente approssimazione i dati sperimentali estrapolati.

In Figura 8.53, per contro, è riportata la linearizzazione della concentrazione residua di EE2 nei batch con i fanghi attivi, utilizzando l'espressione teorica caratteristica della cinetica di ordine due.

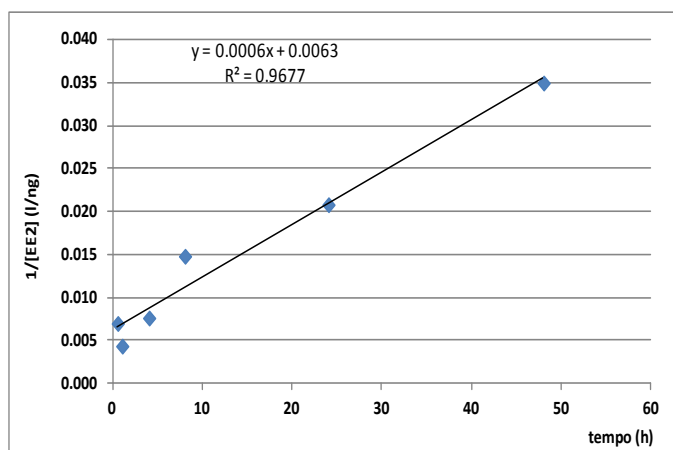


Figura 8.53 – Cinetica di rimozione dell'EE2 dalla fase acquosa nei batch con i fanghi attivi

I dati sperimentali ricadono con sufficiente approssimazione nell'andamento lineare della cinetica utilizzata, come indicato dal valore del coefficiente di determinazione (R^2) riportato in Tabella 8.39.

La reazione che coinvolge la rimozione dell'EE2 dalla fase acquosa, quindi, può essere descritta da una cinetica di ordine due. Dai parametri della retta interpolante è stato calcolato il valore della costante di velocità pari a 0,0006 l/ng-h.

Tabella 8.39 – Costante di velocità (k) e coefficiente di determinazione (R²) relativi alla rimozione dell'EE2 nelle prove batch con i fanghi attivi

	17 α -Ethinilestradiolo (ng/l)	
	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
K ₂ (l/ng·h)	-	0,0006
R ²	-	0,9677

8.6.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa del 17 α -Ethinilestradiolo

Per quantificare la rimozione dell'EE2 dalla fase acquosa e quali meccanismi sono coinvolti nella rimozione, sono state calcolate le efficienze di rimozione rispetto alla massa iniziale di analita in fase liquida.

In Tabella 8.40 e in Tabella 8.41 sono riportate rispettivamente le efficienze di rimozione ottenute nei batch con i fanghi inattivi e nei batch con i fanghi attivi, nonché la quantità di EE2 residua in soluzione.

Tabella 8.40 – Efficienza di rimozione dell'EE2 nei batch con i fanghi inattivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione del 17 α -Ethinilestradiolo (%)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	EE2 Residuo
0.5	13,87	51,32	34,81
1	32,09	38,05	29,86
4	31,70	49,58	18,72
8	46,58	32,30	21,12
24	40,39	37,34	22,27
48	49,34	27,25	23,42

Tabella 8.41 – Efficienza di rimozione dell'EE2 nei batch con i fanghi attivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione del 17 α -Ethinilestradiolo (%)			
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	EE2 Residuo
0.5	13,87	51,32	21,25	13,56
1	32,09	38,05	8,12	21,74
4	31,70	49,58	6,29	12,43
8	46,58	32,30	14,72	6,40
24	40,39	37,34	17,71	4,56
48	49,34	27,25	20,70	2,71

L'EE2 viene rimosso dalla fase liquida (Figura 8.54) gradualmente nel tempo, a partire da circa il 15 % nel batch a ½ h per arrivare a circa il 50 % nel batch a 48 h. Una quota parte di EE2, compresa tra circa il 30 % ed il 50 %, viene rimossa invece per adsorbimento ai fiocchi di fango. Il complemento a 100 rispetto alla quantità iniziale di EE2 rappresenta il 17 α -Ethinilestradiolo residuo in soluzione. È possibile notare come all'aumentare del tempo di contatto, la concentrazione di EE2 diminuisca nel tempo in funzione dell'azione combinata di volatilizzazione e adsorbimento ai fiocchi di fango inattivi. Partendo dall'assunto che nella serie di batch con i fanghi attivi si sia verificato lo stesso comportamento dell'EE2 osservato nel bianco e nei batch con i fanghi inattivi, in Figura 8.54b è possibile notare come la presenza della biomassa intervenga nella rimozione di una ulteriore quantità di EE2. La rimozione per degradazione, essendo vincolata ad un primo step di adsorbimento, fa sì che parte dell'EE2 adsorbito ai fiocchi di fango venga degradato, lasciando di conseguenza siti attivi liberi per l'adsorbimento di ulteriore quantità di EE2.

Ne consegue che la rimozione dell'EE2 dalla fase liquida è dato dalla somma di volatilizzazione, adsorbimento e degradazione biologica.

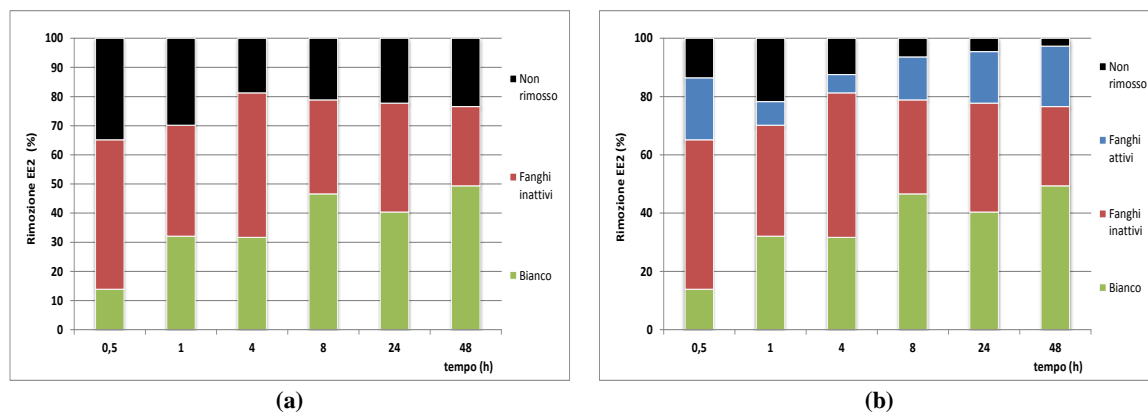


Figura 8.54 – Efficienza di rimozione dell’EE2 nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)

Al fine di valutare la ripartizione dell’EE2 tra la fase liquida e la fase solida, in Tabella 8.42 sono riportate la concentrazione residua di EE2 nel tempo, la capacità di bioadsorbimento (q) e i coefficienti K_D e K_{OM} che forniscono indicazioni circa la tendenza dell’EE2 a ripartirsi tra le due fasi.

Tabella 8.42 – Concentrazione residua in fase liquida ($EE2_{RES}$), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi all’EE2

tempo (h)	17 α -Ethinilestradiolo			
	$EE2_{RES}$ [ng/l]	q [ng/kg]	$\log K_D$	$\log K_{OM}$
0,5	142,73	175104	2,68	2,79
1	228,85	144335	2,66	2,76
4	130,84	180885	2,96	3,07
8	67,42	120146	2,73	2,84
24	47,99	158477	2,83	2,95
48	28,57	90195	2,56	2,68

La rimozione dell’EE2 dalla fase liquida (Figura 8.55) è caratterizzata da una rapida diminuzione in corrispondenza del batch a ½ h a discapito dell’adsorbimento ai fanghi. In corrispondenza del batch ad 1 h, si osserva un debole incremento della concentrazione di EE2 in fase liquida (circa 200 ng/l) dovuto al rilascio dello stesso dalla fase solida, come si evince al valore assunto dalla capacità di bioadsorbimento valutata al medesimo tempo di contatto. Per i tempi di contatto successivi, la concentrazione di EE2 diminuisce nel tempo fino a raggiungere valori di circa 30 ng/l per la prova batch a 48 h, dovuto all’effetto combinato di volatilizzazione, adsorbimento e degradazione biologica. In merito alla capacità di bioadsorbimento, inoltre, si evince come nella prova a 4 h l’EE2 viene nuovamente adsorbito ai fanghi in quantità pari a circa 180000 ng/kg. Successivamente si osserva un rilascio in fase liquida (batch a 8 h) ed una “nuova” fase di adsorbimento nella prova a 24 h (160000 ng/kg). A 48 h si osserva una concentrazione di EE2 in fase solida pari a circa 90000 ng/kg.

Il valore medio del $\log K_{OM}$ per l’EE2 è pari a 2,84, che sebbene risulti leggermente inferiore a quello estrapolato da Limpiyakorn *et al.* (2011), pari a 3,67, conferisce alla sostanza una moderata tendenza alla bioconcentrazione nei fanghi.

La ripartizione tra fase liquida e fase solida permette di concludere che il 17 α -Ethinilestradiolo viene rimosso rapidamente dalla fase liquida per adsorbimento. La quota parte adsorbita viene quindi degradata dalla biomassa presente nei fanghi attivi lasciando siti attivi disponibili per l’adsorbimento di nuove molecole di EE2 che a loro volta subiranno l’effetto della degradazione biologica nel tempo.

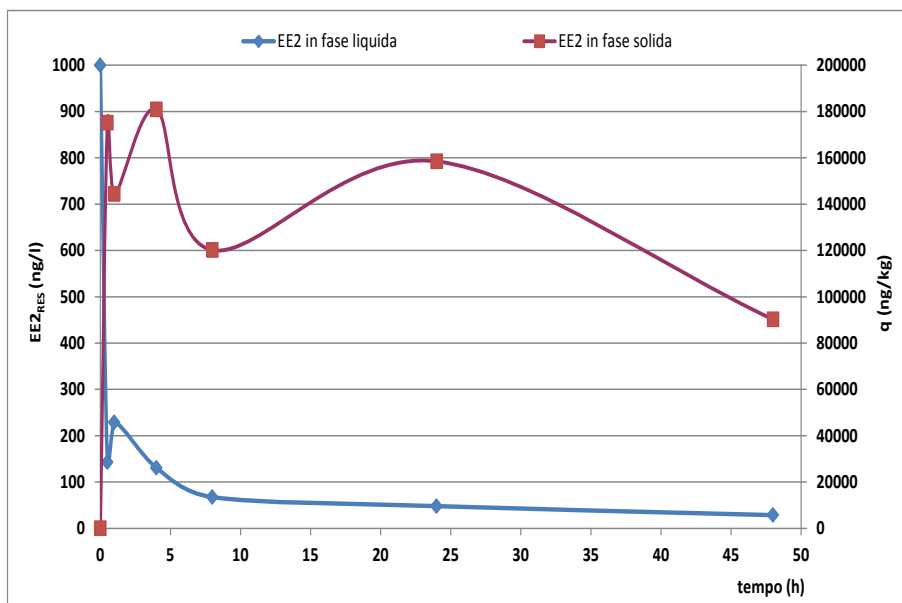


Figura 8.55 – Ripartizione dell'EE2 tra fase liquida ($EE2_{RES}$) e fase solida (q) in funzione del tempo

8.7 – Prove in batch con soluzione contaminata da Amfetamina

Le prove in batch con la soluzione contaminata da Amfetamina sono state realizzate secondo quanto riportato nel capitolo 6 § 6.5.1. Si ricorda che la soluzione contaminata ha una concentrazione nominale pari a 1000 ng/l di Amfetamina.

8.7.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita

Le prove batch in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi sono state monitorate nel tempo in termini di Temperatura, Ossigeno Disciolto e pH. In Tabella 8.43 si riportano i dati medi ottenuti dal monitoraggio orario delle tre serie di prove batch.

Tabella 8.43 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi inattivi) con soluzione contaminata da AM

tempo (h)	Bianco			Fanghi Inattivi			Fanghi Attivi		
	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH
0.5	21,8	8,9	7,7	19,0	5,7	8,0	18,8	4,5	7,9
1	22,3	8,7	7,7	20,8	7,2	8,0	20,6	6,1	7,9
4	25,1	8,2	7,9	24,3	7,2	8,2	24,1	2,9	7,9
8	23,7	8,6	7,7	22,9	7,6	8,3	23,1	4,3	7,8
24	23,6	8,6	7,5	23,2	7,8	8,3	23,1	6,3	7,7
48	24,1	8,5	7,2	23,3	8,4	8,3	23,4	7,3	6,0

L'andamento della temperatura in funzione del tempo nelle tre serie di batch (Figura 8.56) realizzate con la soluzione contaminata da Amfetamina ha assunto un andamento debolmente crescente per le prove batch con tempi di contatto pari a ½ h, 1 h e 4 h e successivamente, per i tempi di contatto più lunghi ha assunto un andamento pressoché costante e pari a circa 24°C. Nei batch con tempi di contatto più brevi, il valore della temperatura è stato influenzato sia dalla temperatura alla quale sono stati conservati i fanghi (4°C) e sia dal fatto che nei brevi tempi di contatto non è stato possibile portare quasi istantaneamente la temperatura a valori maggiori.

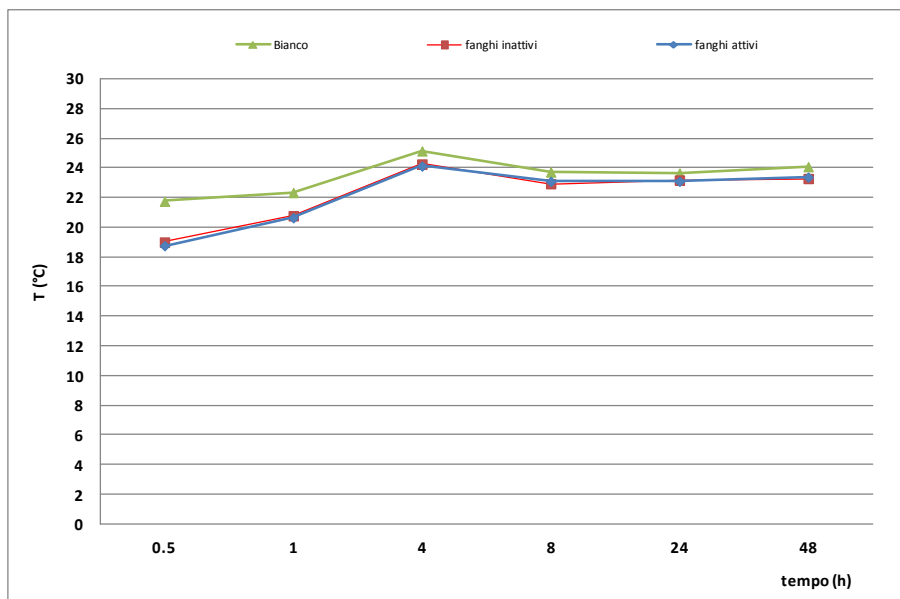


Figura 8.56 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da AM

L'Ossigeno Disciolto (Figura 8.57) è stato monitorato per verificare l'inattivazione dei fanghi e, contemporaneamente, per monitorare e garantire i fenomeni di biodegradazione.

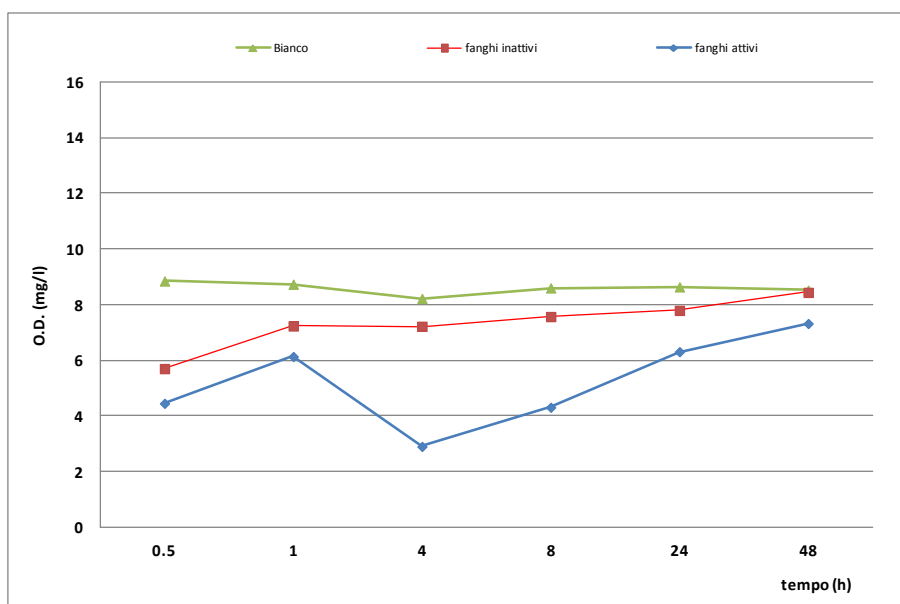


Figura 8.57 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da AM

La concentrazione di Ossigeno Disciolto nelle prove in bianco si è mantenuta pressoché costante e pari a circa 9 mg/l, come osservato anche nelle precedenti prove batch realizzate con le altre sostanze oggetto di indagine.

Per quanto riguarda la serie di prove batch con i fanghi inattivi, l'Ossigeno Disciolto ha avuto un andamento debolmente crescente nel tempo, e variabile in un range 6 - 8 mg/l, confermando così

l'inattivazione dei fanghi. In questo modo è stato possibile attribuire ai fiocchi di fango il solo “ruolo” di materiale adsorbente.

Per quanto riguarda la serie di prove batch con i fanghi attivi, l'Ossigeno Disciolto è variabile nel tempo, a conferma dell'utilizzo dello stesso da parte della biomassa nel processo di biodegradazione, con valori compresi tra 3 e 7 mg/l.

L'andamento temporale del pH in funzione del tempo nelle tre serie di batch realizzate con una soluzione contaminata da Amfetamina è riportato in Figura 8.58.

Il pH ha mostrato un andamento pressoché costante in tutte le tre serie di prove batch, compreso nel range 7,5 – 8 circa, tranne nella prova con fanghi attivi, dopo un tempo di contatto pari a 48h, mostrando un andamento decrescente fino ad valore pH pari a 6, confermando anche in questo caso un abbassamento del pH della miscela.

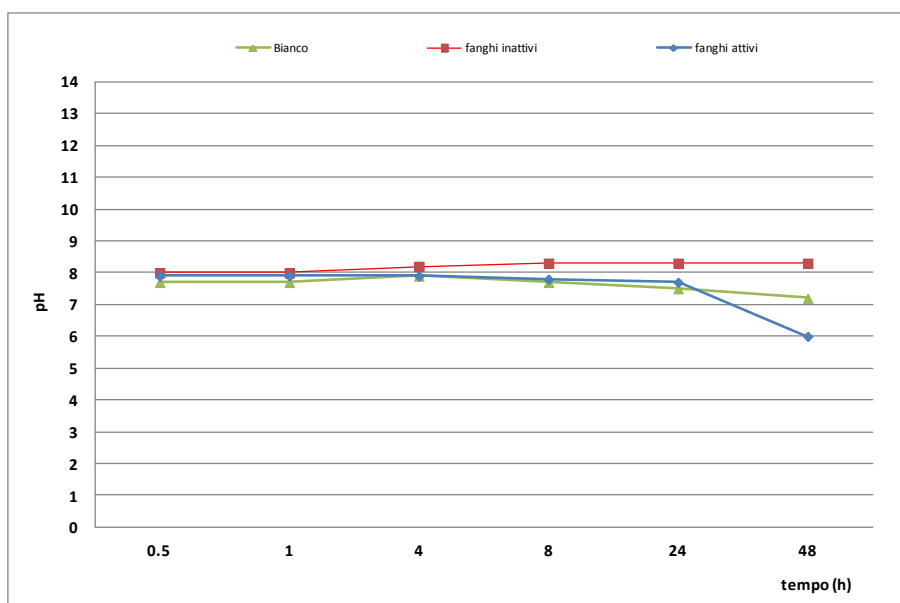


Figura 8.58 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da AM

In Tabella 8.44 e in Tabella 8.45 sono riportati i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi prime dell'esecuzione delle prove batch, mentre in Tabella 8.46 e in Tabella 8.47 i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi al termine di ciascuna prova.

Tabella 8.44 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da AM

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	183	3520	2839	105,60	0,03	0
1	75	3600	2878	100,27	0,05	0
4	41	3700	2931	99,01	0,02	0
8	175	3055	2420	106,16	0,04	0
24	183	2250	1816	107,71	0,03	0
48	49	2850	2059	110,23	0,05	0

Tabella 8.45 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da AM

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	241	3445	2743	105,74	0	0
1	241	3380	2545	99,85	0,004	0
4	283	3700	3000	100,41	0,002	0
8	291	3555	2767	101,81	0,002	0
24	283	2640	2109	108,41	0,003	0
48	262	2695	2149	107,71	0,003	0

Tabella 8.46 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da AM

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	12	3550	2782	107,57	0,11	0,23
1	158	3675	2898	100,83	0,03	0,09
4	108	3910	3079	86,09	0,05	0
8	138	3225	2504	93,11	0,11	11,91
24	29	2490	1937	70,94	0,04	27,71
48	12	2875	2311	42,59	0,01	41,52

Tabella 8.47 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da AM

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	275	3515	2756	135,78	0	0
1	275	3680	2914	109,25	0	0
4	250	3500	2780	104,48	0	0,13
8	247	3530	2663	106,45	0	0,26
24	180	2515	1958	92,41	0	0,23
48	117	2755	2072	78,38	0,005	0,47

Il COD della serie batch con fanghi attivi, prima e dopo l'esecuzione delle prove (Figura 8.59), ha evidenziato un andamento variabile nel tempo; in particolare, il COD prima della realizzazione delle prove batch con fanghi attivi ha evidenziato valori compresi tra un massimo di 180 mg/l nella prova a ½ h e un minimo di 50 mg/l nella prova a 4 h e 48 h. Il COD nelle prove batch con fanghi inattivi misurato prima dell'esecuzione delle prove batch, invece, ha mostrato un andamento leggermente crescente nel tempo, con valore medio pari a circa 280 mg/l.

Al termine delle prove con i fanghi inattivi, il COD ha mostrato un andamento decrescente nel tempo, con valore massimo nella prova a ½ h pari a circa 280 mg/l (confrontabile con i valori in ingresso) e circa 120 mg/l nella prova a 48 h; questo comportamento suggerisce che la biomassa non è stata completamente inattivata in seguito all'aggiunta di Azoturo di sodio alla miscela.

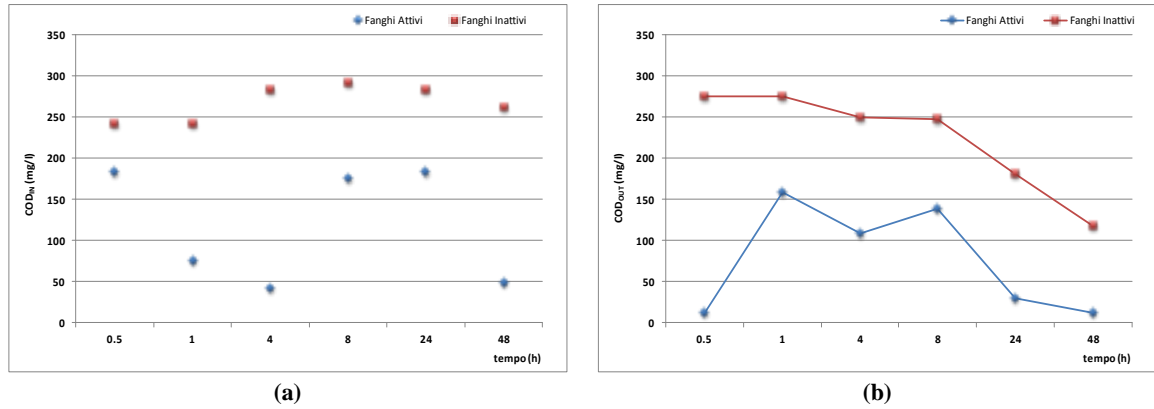


Figura 8.59 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM

I Solidi Sospesi Totali misurati nei batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi, prima della prova (Figura 8.60a), mostrano un andamento decrescente nel tempo, a partire da valori pari a circa 3500 mg/l per le prove in batch con tempo di contatto pari a ½ h, 1h e 4h, fino ad arrivare a circa 2500 mg/l nelle prove batch a 48 h.

Al termine delle serie di batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi (Figura 8.60b), i Solidi Sospesi Totali hanno mostrato valori delle concentrazioni dei SST paragonabili ai valori prima della realizzazione delle prove.

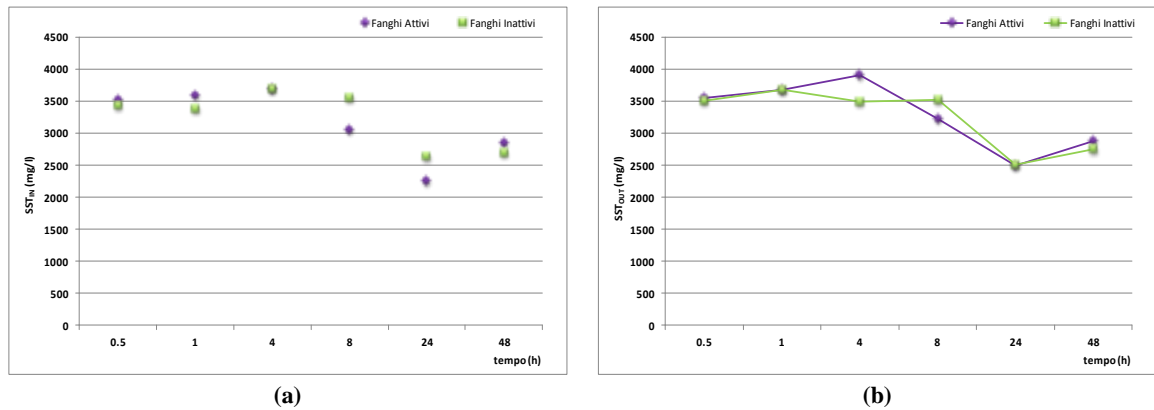


Figura 8.60 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM

Anche il contenuto di Solidi Sospesi Volatili nel refluo utilizzato per le prove (Figura 8.61a) è pressoché simile nei fanghi attivi e nei fanghi inattivi: le concentrazioni di SSV sono comprese nel range 2000 - 3000 mg/l. Al termine delle prove batch con i fanghi attivi e inattivi (Figura 8.61b) si osserva lo stesso andamento e lo stesso range di concentrazioni dei SSV.

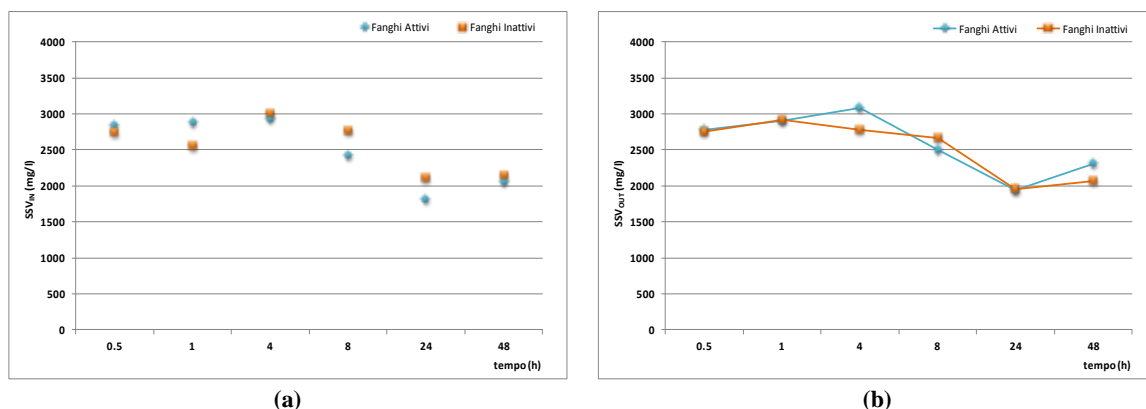


Figura 8.61 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM

L'Azoto ammoniacale misurato prima dell'esecuzione delle prove batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi (Figura 8.62a), ha mostrato valori pressoché costanti e pari a circa 100 mg/l.

Al termine delle prove (Figura 8.62b), l'Azoto ammoniacale è decrescente nel tempo sia per la serie di batch realizzata con i fanghi attivi e sia per quella realizzata con i fanghi inattivi. In particolare, per quanto riguarda la serie di prove batch con i fanghi attivi, si evince una diminuzione a partire da circa 100 mg/l in corrispondenza del batch a ½ h, fino ad arrivare ad una concentrazione di circa 40 mg/l nel batch a 48 h. Medesimo andamento si osserva per la serie di batch con i fanghi inattivi, con valori compresi tra circa 140 mg/l nel batch a ½ h e 80 mg/l nel batch a 48 h. L'andamento dell'Azoto ammoniacale, così come precedentemente osservato per il COD, conferma la parziale inattivazione della biomassa nella serie di batch con i fanghi inattivi.

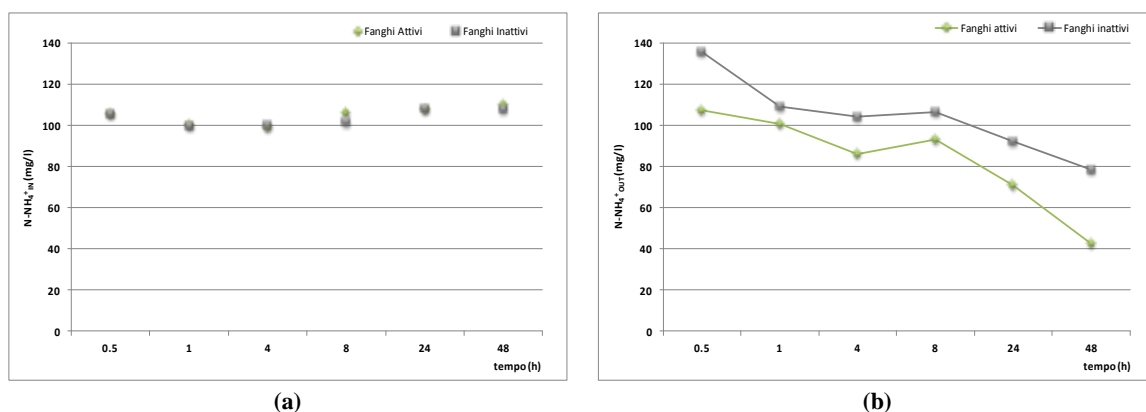


Figura 8.62 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM

L'Azoto nitroso prima (Figura 8.63a) e dopo (Figura 8.63b) la realizzazione delle prove batch con fanghi inattivi non è stato rilevato nei campioni analizzati. Nelle prove batch con i fanghi attivi, l'Azoto nitroso prima (Figura 8.63a) e dopo (Figura 8.63b) è stato misurato in concentrazioni al di sotto di 0,1 mg/l.

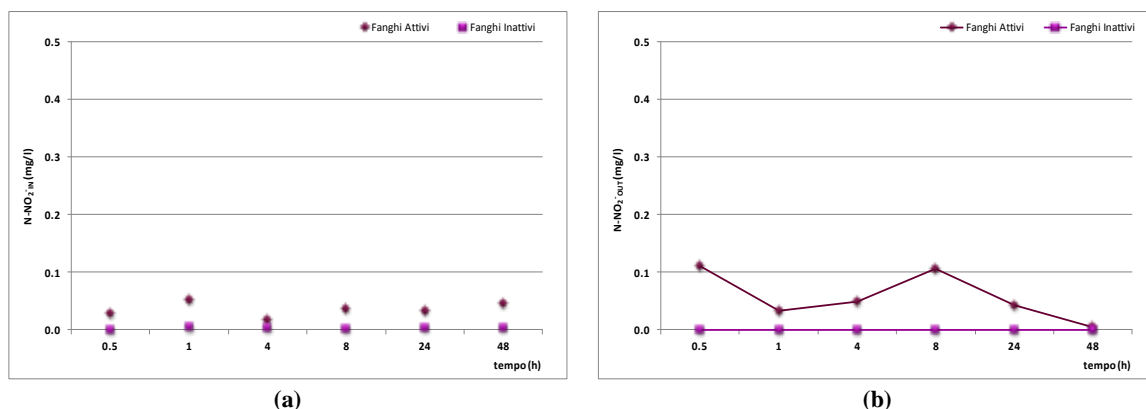


Figura 8.63 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM

Prima dell'esecuzione delle prove in batch (Figura 8.64a) con i fanghi attivi e con i fanghi inattivi, l'Azoto nitrico è risultato inferiore al limite di rilevabilità dello strumento.

Al termine delle prove (Figura 8.64b) l'Azoto nitrico ha mostrato un andamento crescente a partire dal batch a 4 h, fino arrivare alla concentrazione massima misurata pari a circa 40 mg/l nel batch a 48 h.

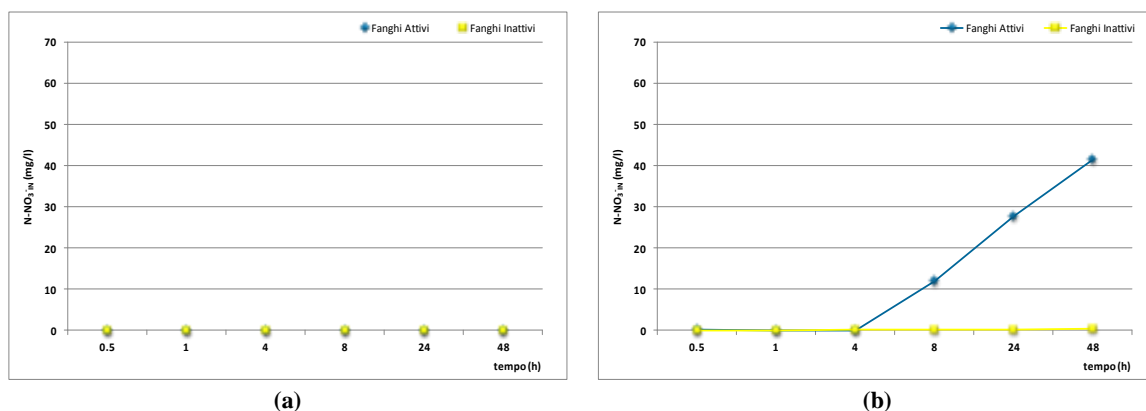


Figura 8.64 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da AM

8.7.2 – La cinetica di rimozione dell'Amfetamina

La concentrazione di Amfetamina in soluzione al termine delle prove con i fanghi attivi, i fanghi inattivi e nelle prove in bianco è riportata in Tabella 8.48. Nel grafico di Figura 8.65 i dati sono riportati con la barra di errore, fissata al 10%, al fine di prendere in considerazione un intervallo di errore potenziale, positivo o negativo, derivante dalle basse concentrazioni analizzate.

Tabella 8.48 – Concentrazione di AM in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi

tempo (h)	Amfetamina (ng/l)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
0.5	714,11	425,51	528,82
1	727,45	578,02	441,66
4	646,45	652,98	445,08
8	590,68	487,20	518,14
24	645,23	497,34	578,83
48	780,45	483,59	484,47

La cinetica di rimozione dell'Amfetamina dalla fase liquida nelle prove in bianco, nei batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi è riportata nel grafico di Figura 8.65.

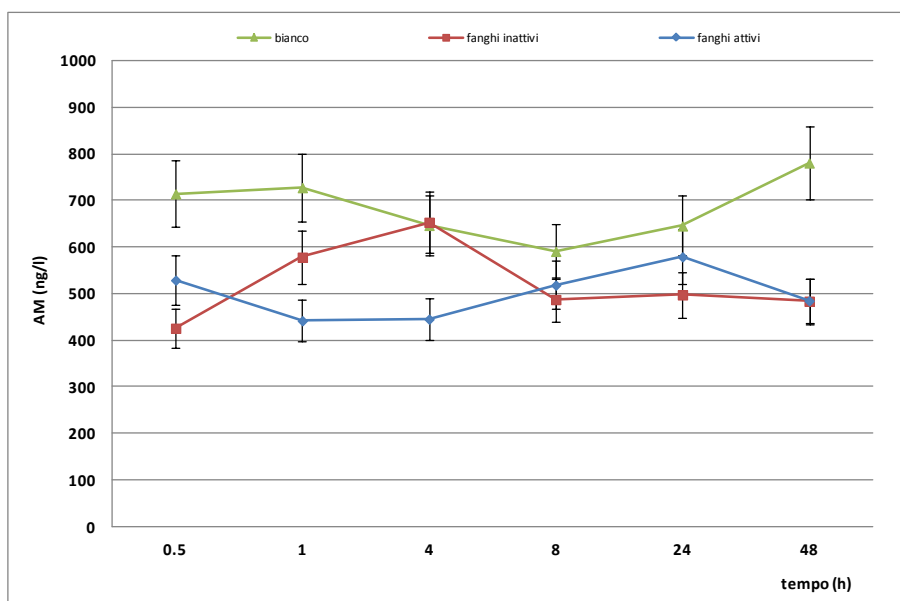


Figura 8.65 – Concentrazione residua di AM nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo

L'Amfetamina residua in soluzione nelle prove in bianco ha mostrato andamento variabile nel tempo con valori compresi nell'intervallo 600 – 800 ng/l. Rispetto alla concentrazione iniziale teorica, pari a 1000 ng/l, in questo caso si osserva una rimozione per volatilizzazione pressochè costante nel tempo e di minore entità rispetto agli estrogeni, dovuta alla moderata tendenza alla volatilizzazione ($H = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Nella serie batch con i fanghi inattivi si è osservato un andamento crescente nelle prove con tempo di contatto pari a ½ h, 1 h e 4 h, passando da circa 400 ng/l per la prova a ½ h a circa 650 ng/l per la prova a 4 h. Successivamente la concentrazione di AM residua in fase liquida ha mostrato andamento costante con valore pari a circa 500 ng/l. L'AM è caratterizzata da un coefficiente di bioadsorbimento stimato pari a 1,76 (cfr. capitolo 5, tabella 5.8) che le conferisce una bassa tendenza alla bioconcentrazione nei fanghi. Ne consegue che le quantità di AM rimossa per volatilizzazione e quella rimossa per bioadsorbimento sono confrontabili in termini di concentrazioni.

Per quanto riguarda la serie batch con in fanghi attivi, infine, si evince un andamento delle concentrazioni pressochè costante nel tempo, con concentrazioni in media pari a circa 500 ng/l. In questo caso, a meno di qualche prova batch in corrispondenza dello stesso tempo di contatto, la concentrazione residua di AM in soluzione nella serie di batch con i fanghi inattivi e nella serie di batch con i fanghi attivi risulta essere confrontabile. Da quanto esposto consegue che l'Amfetamina viene rimossa dalla fase liquida, sia nella miscela con i fanghi inattivi che in quella con i fanghi attivi, nella stessa quantità. Assumendo come base teorica un primo step di adsorbimento ed il successivo di degradazione biologica, nel caso in cui la biomassa fosse riuscita a rimuovere biologicamente l'AM, la concentrazione residua di quest'ultima nei batch con i fanghi attivi sarebbe dovuta essere inferiore a quella ottenuta nei batch con i fanghi inattivi. Per l'AM, invece, non essendo stata osservata questa differenza di concentrazione, è possibile ipotizzare che il meccanismo di rimozione dalla fase liquida, a meno della quantità persa per volatilizzazione, è l'adsorbimento. La rimozione dell'AM dalla fase liquida non è descritta con soddisfacente approssimazione da nessuna cinetica teorica.

8.7.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa dell'Amfetamina

L'efficienza di rimozione dell'AM dalla fase liquida nei batch con i fanghi inattivi e nei batch con i fanghi attivi è riportata rispettivamente in Tabella 8.49 e in Tabella 8.50.

Tabella 8.49 – Efficienza di rimozione dell'AM nei batch con i fanghi inattivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione dell'Amfetamina (%)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	AM Residua
0.5	32,16	52,48	15,36
1	30,89	48,24	20,87
4	38,59	37,84	23,57
8	43,89	38,53	17,59
24	38,70	43,34	17,95
48	25,86	56,69	17,46

Tabella 8.50 – Efficienza di rimozione dell'AM nei batch con i fanghi attivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione dell'Amfetamina (%)			
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	AM Residua
0.5	32,16	52,48	-	15,36
1	30,89	48,24	-	20,87
4	38,59	37,84	-	23,57
8	43,89	38,53	-	17,59
24	38,70	43,34	-	17,95
48	25,86	56,69	-	17,46

Le efficienze di rimozione dell'AM sono state calcolate rispetto alla quantità in ingresso al sistema. Come per le altre sostanze oggetto di indagine, anche in questo caso si è tenuto conto della quota parte di AM persa per volatilizzazione sia nei batch con i fanghi inattivi che nei batch con i fanghi attivi. Nel caso dell'AM, come precedentemente accennato, le concentrazioni in uscita dai batch con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi sono pressoché le stesse. Per i batch con i fanghi inattivi, volendo valutare il processo di bioadsorbimento ai fiocchi di fango, in Tabella 8.49 sono state riportate le percentuali di AM rimossa per adsorbimento ai fanghi. Parimenti, essendo le concentrazioni in uscita dai batch con i fanghi attivi più che confrontabili con quelle in uscita dai batch con i fanghi inattivi, è possibile ipotizzare che anche nei batch con i fanghi attivi l'unico processo di rimozione che ha preso parte alla rimozione dell'AM dalla fase liquida sia l'adsorbimento.

Per tale ragione, in Tabella 8.50 è riportata solo la percentuale di rimozione per adsorbimento e non quella per degradazione biologica. In realtà, i valori per degradazione biologica sarebbero pressoché uguali a quelli per adsorbimento dato che derivano dal calcolo della concentrazione residua in fase liquida.

In Figura 8.66 sono riportati i grafici delle efficienze di rimozione osservate nei batch con i fanghi inattivi e nei batch con i fanghi attivi. Dai grafici è possibile notare come circa il 30 % di AM viene persa per volatilizzazione, mentre una percentuale di circa il 50 % viene rimossa per bioadsorbimento. La quantità di AM non rimossa dalla fase liquida è di circa il 20 % ed è costante nel tempo: già a partire dalla prova a ½ h si osserva una ripartizione di AM tra fase gassosa, fase adsorbita e residuo pari rispettivamente al 30, 50 e 20 % che si mantiene costante nel tempo.

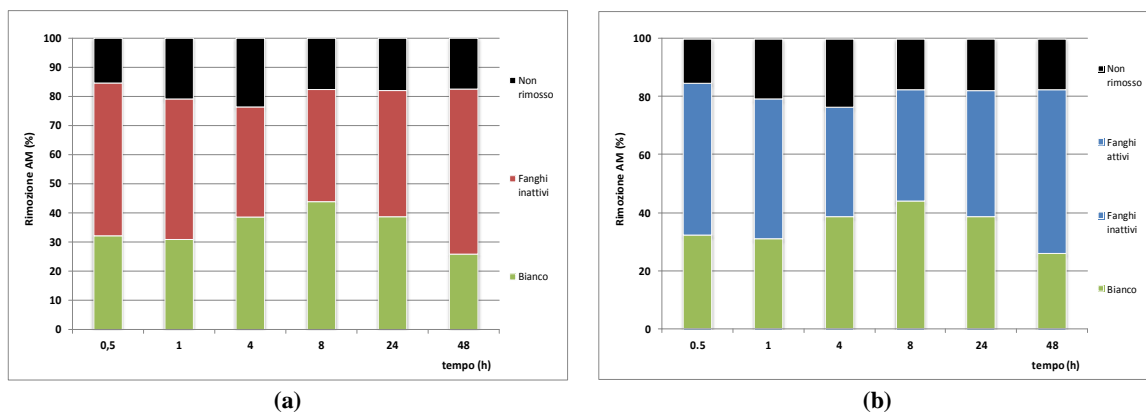


Figura 8.66 – Efficienza di rimozione dell'AM nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)

La valutazione della ripartizione dell'AM tra la fase liquida e la fase solida (Tabella 8.51) conferma quanto finora esposto.

Tabella 8.51 – Concentrazione residua in fase liquida (AM_{RES}), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi all'AM

tempo (h)	Amfetamina			
	AM_{RES} [ng/l]	q [ng/kg]	$\log K_D$	$\log K_{OM}$
0.5	528,82	157160	2,99	3,09
1	441,66	137989	2,80	2,90
4	445,08	113805	2,66	2,76
8	518,14	114886	2,79	2,92
24	578,83	181406	2,98	3,09
48	484,47	216584	3,07	3,19

Dalla Figura 8.67 è possibile notare come per la prova a ½ h, l'AM in soluzione passa da 1000 ng/l a 500 ng/l, valore che rimane pressoché invariato nel tempo fino alla prova a 48 h.

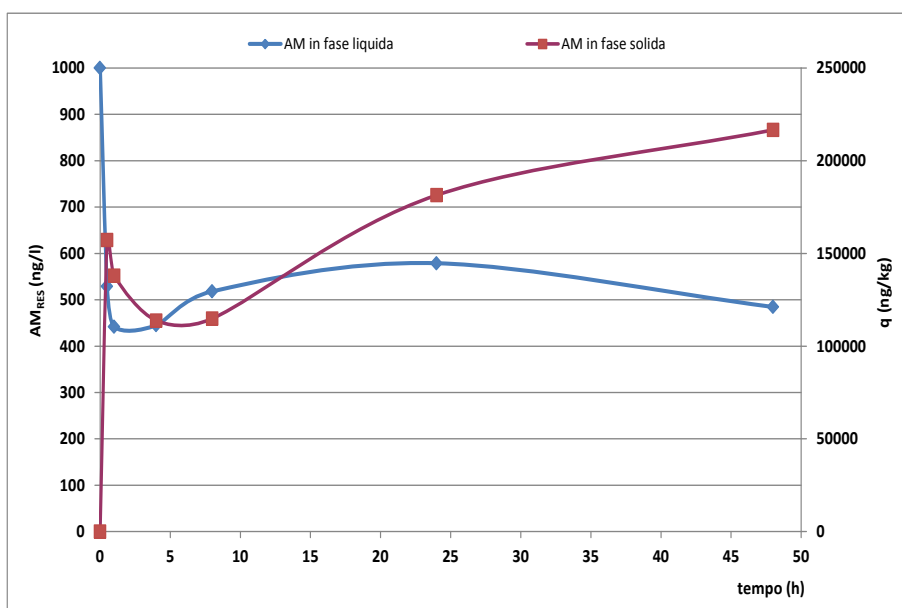


Figura 8.67 – Ripartizione dell'AM tra fase liquida (AM_{RES}) e fase solida (q) in funzione del tempo

L'Amfetamina viene quindi rimossa per effetto combinato di volatilizzazione e adsorbimento ai fanghi. In particolare per la prova a ½ h si osserva una concentrazione di AM in fase solida pari a circa 160000 ng/kg. Successivamente l'AM viene rilasciata dai fanghi in fase liquida, facendo di conseguenza aumentare la concentrazione in fase liquida, e dalla prova batch a 8 h si osserva un incremento della concentrazione in fase solida nel tempo fino a circa 210000 ng/kg nella prova batch a 48 h. Dai dati sperimentali è stato ricavato il log KOM che è pari a 2,99 (valore medio), che conferisce all'Amfetamina una moderata tendenza alla bioconcentrazione nei fanghi. Il valore calcolato nella presente sperimentazione non è in linea con quello stimato utilizzando la più recente versione di EPI Suite (cfr. capitolo 5 § 5.4.2), pari a 1,76, indicando una bassa tendenza alla bioconcentrazione.

8.8 – Prove in batch con soluzione contaminata da Metamfetamina

Le prove in batch con la soluzione contaminata da Amfetamina sono state realizzate secondo quanto riportato nel capitolo 6 § 6.5.1. Si ricorda che la soluzione contaminata ha una concentrazione nominale pari a 1000 ng/l di Metamfetamina.

8.8.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita

In Tabella 8.52 sono riportati i valori medi di Temperatura, Ossigeno Disciolto e pH, rilevati durante la realizzazione delle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo.

Tabella 8.52 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da MET

tempo (h)	Bianco			Fanghi Inattivi			Fanghi Attivi		
	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH
0.5	17,8	9,4	8,3	16,8	6,6	7,9	16,9	1,4	8,1
1	17,5	9,7	8,4	15,7	7,8	8,1	15,5	2,3	8,1
4	17,4	9,6	8,6	16,5	8,4	8,6	16,8	5,4	8,5
8	19,3	9,3	8,4	18,7	7,6	8,5	19,0	3,4	8,3
24	18,8	9,4	8,4	18,2	8,0	8,6	18,1	4,5	8,3
48	19,9	9,1	8,3	19,5	8,3	8,5	19,4	6,0	6,7

La temperatura nelle tre serie di batch (Figura 8.68) ha mostrato un andamento debolmente crescente nel tempo, con valori di circa $17 \pm 1^\circ\text{C}$ per le prove a ½ h, 1 h e 4 h, fino ad arrivare a valori di circa $19 \pm 1^\circ\text{C}$ per le prove con tempo di contatto pari a 8 h, 24 h e 48 h. Il valore della temperatura nei batch con brevi tempi di contatto, probabilmente, ha subito l'influenza dalla temperatura alla quale sono stati conservati i campioni (4°C), non permettendo di raggiungere per brevi tempi di contatto valori prossimi ai 20°C .

In Figura 8.69 è riportato, invece, l'Ossigeno Disciolto in funzione del tempo. Dal grafico in Figura 8.69 si evince che nelle prove in bianco, la concentrazione si è mantenuta costante e pari a circa 9 mg/l.

Per quanto riguarda la serie di prove batch con i fanghi inattivi, l'Ossigeno Disciolto ha avuto, ad esclusione del batch con tempo di contatto pari a 8 h, un andamento debolmente crescente nel tempo, compreso nel range 7 – 9 mg/l, dimostrando l'inattivazione dei fanghi, e attribuendo così ad essi la sola funzione di materiale adsorbente.

Nelle prove in batch con i fanghi attivi si evince un andamento crescente nel tempo a partire dal circa 2 mg/l per la prova a ½ h fino ad arrivare a circa 6 mg/l nella prova a 48 h. L'andamento dell'Ossigeno Disciolto nelle prove batch con i fanghi attivi testimonia l'attività della biomassa; in particolare, dal grafico si evince un consumo di ossigeno da parte della biomassa nei batch con brevi tempi di contatto. All'aumentare del tempo di contatto tra la soluzione contaminata da MET e i fanghi attivi, si osserva un utilizzo minore di ossigeno da parte della biomassa dovuto probabilmente ad una diminuzione dell'attività biologica.

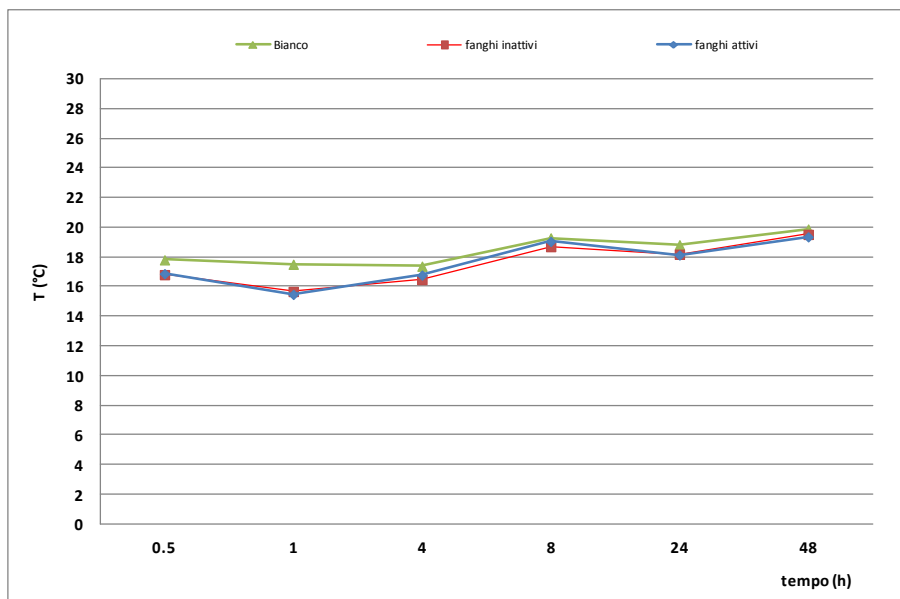


Figura 8.68 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da MET

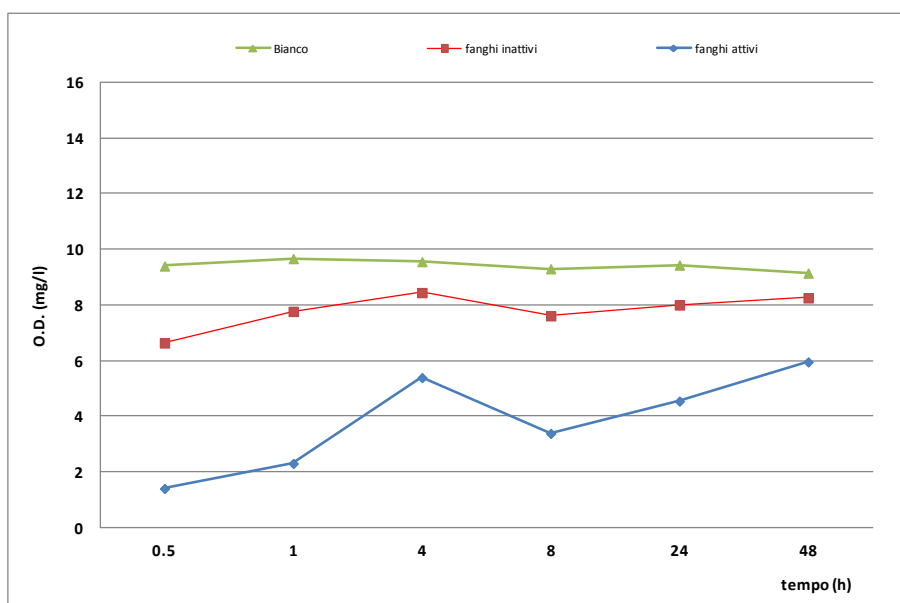


Figura 8.69 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da MET

L'andamento del pH in funzione del tempo (Figura 8.70) ha mostrato un andamento costante per la serie di prove in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi pari a circa 8,5 unità di pH, ad eccezione della prova batch con fanghi attivi a 48 h, per il quale si è osservato un decremento fino a circa 7 unità di pH.

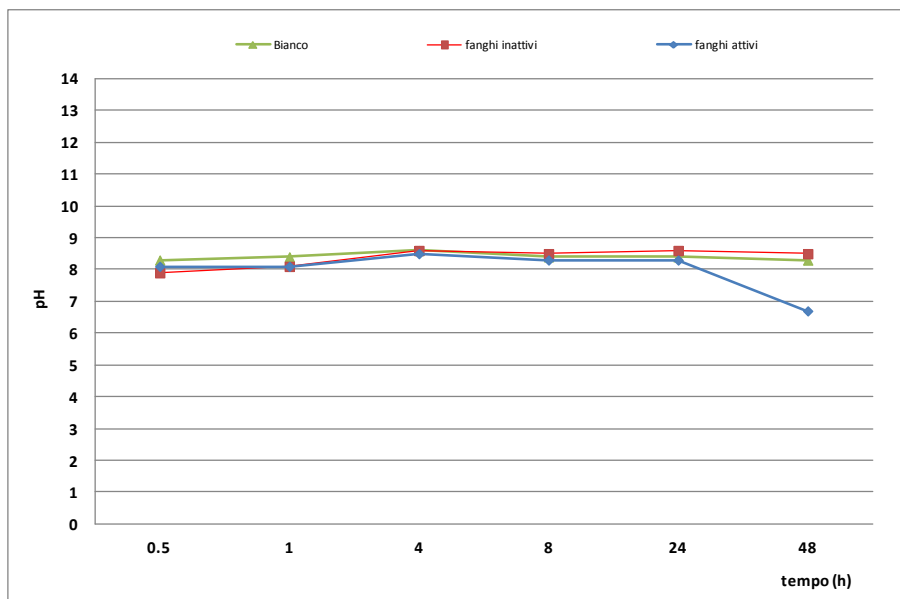


Figura 8.70 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da MET

In Tabella 8.53 e in Tabella 8.54 sono riportati i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi prima dell'esecuzione delle prove batch, mentre in Tabella 8.55 e in Tabella 8.56 i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi al termine di ciascuna prova.

Tabella 8.53 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da MET

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	524	3195	2547	89,19	3,51	0,17
1	451	3010	2394	86,38	0,05	0,05
4	620	3550	2854	84,70	0,07	0,09
8	549	3235	2567	87,92	0,13	0,26
24	613	2910	2324	90,31	0,10	1,52
48	437	3185	2554	82,17	0,02	0,57

Tabella 8.54 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da MET

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	889	3295	2604	90,59	0	8,44
1	1204	3050	2410	91,85	0	5,48
4	1113	3370	2642	91,15	0	4,48
8	951	3445	2699	95,92	0	3,05
24	986	2845	2236	91,01	0	2,23
48	1127	3010	2406	90,03	0	9,45

Tabella 8.55 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da MET

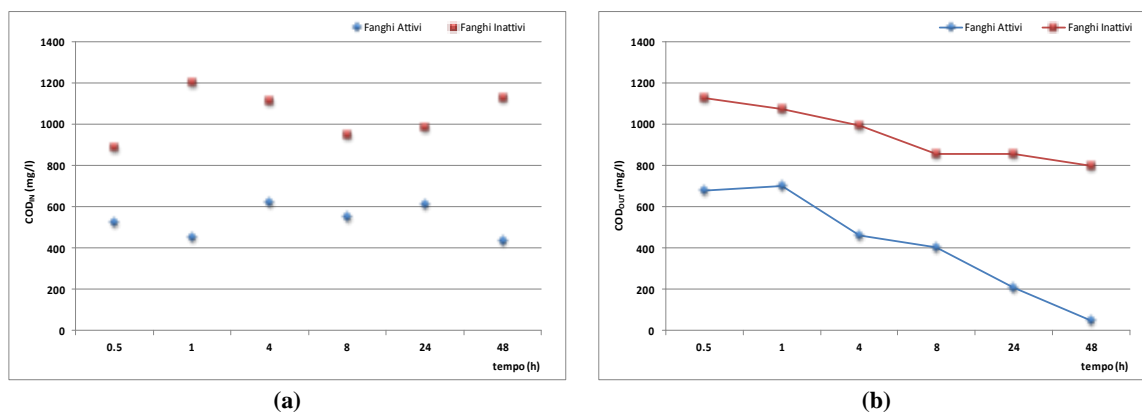
tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	680	3370	2772	89,61	0,06	0,09
1	700	2930	2318	91,85	0,03	0,13
4	463	3480	2796	81,05	0,06	2,14
8	404	3555	2828	74,17	0,09	11,59
24	207	3120	2524	58,17	0,06	17,26
48	49	3305	2703	33,33	0,05	26,43

Tabella 8.56 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da MET

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	1126	3220	2567	92,41	0	8,97
1	1074	3020	2404	93,54	0	6,07
4	995	3145	2498	92,98	0	4,87
8	857	3270	2840	99,43	0	2,94
24	857	3030	2354	96,48	0	2,56
48	798	2895	2254	102,38	0	1,85

In Figura 8.71 è riportato l'andamento temporale del COD prima e dopo la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da Metamfetamina. Dai grafici in figura è possibile notare un andamento variabile nel tempo nelle serie batch prima dell'esecuzione delle prove (Figura 8.71a), con valori compresi tra 400 e 600 mg/l circa per i fanghi attivi, e tra 850 e 1200 mg/l circa per i fanghi inattivi.

Al termine delle prove batch invece (Figura 8.71b), sia per i fanghi attivi che per i fanghi inattivi, i valori del COD hanno evidenziato un andamento decrescente nel tempo; in particolare per i fanghi attivi si è riscontrato in corrispondenza dei batch a ½ h un valore pari a circa 700 mg/l, mentre all'aumentare del tempo di contatto il valore del COD in uscita è diminuito fino al valore minimo nel batch a 48 h, pari a circa 50 mg/l. Per le prove batch con i fanghi inattivi, invece, da un valore massimo pari a circa 1100 mg/l per il batch a ½ h, il COD diminuisce in modo pressoché costante fino al valore di 800 mg/l circa.

**Figura 8.71 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET**

I Solidi Sospesi Totali misurati nei batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi, prima della prova (Figura 8.72a), presentano in entrambi i casi valori compresi nel range 3000 – 3500 mg/l.

Al termine delle prove, l'andamento dei Solidi Sospesi Totali è confrontabile con quello rilevato in ingresso, con valori compresi nel range 3000 – 3500 mg/l circa per entrambe le serie batch (Figura 8.72b).

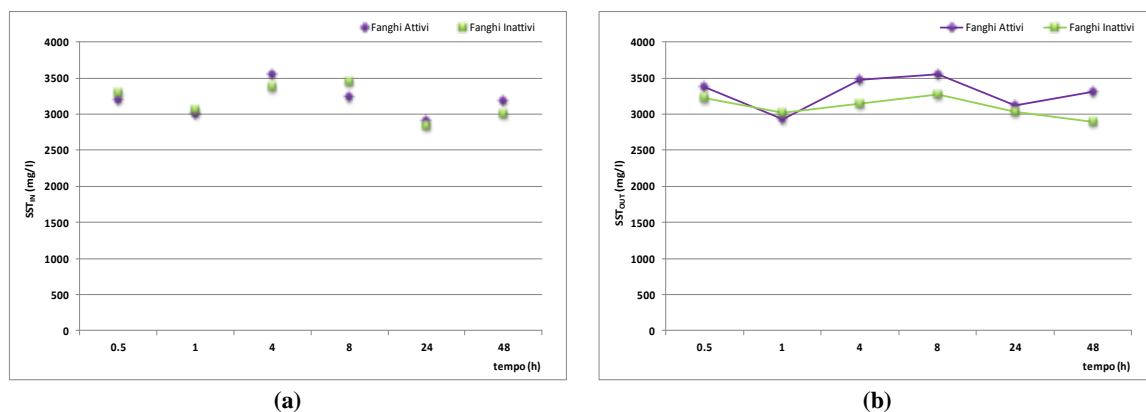


Figura 8.72 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET

Anche il contenuto di Solidi Sospesi Volatili nel refluo utilizzato per le prove (Figura 8.73a) è simile nei fanghi attivi e nei fanghi inattivi: le concentrazioni di SSV sono di circa 2500 mg/l. Al termine delle prove batch con i fanghi attivi e inattivi (Figura 8.73b) si osserva lo stesso andamento e lo stesso range di concentrazioni dei SSV prima dell'esecuzione della prova.

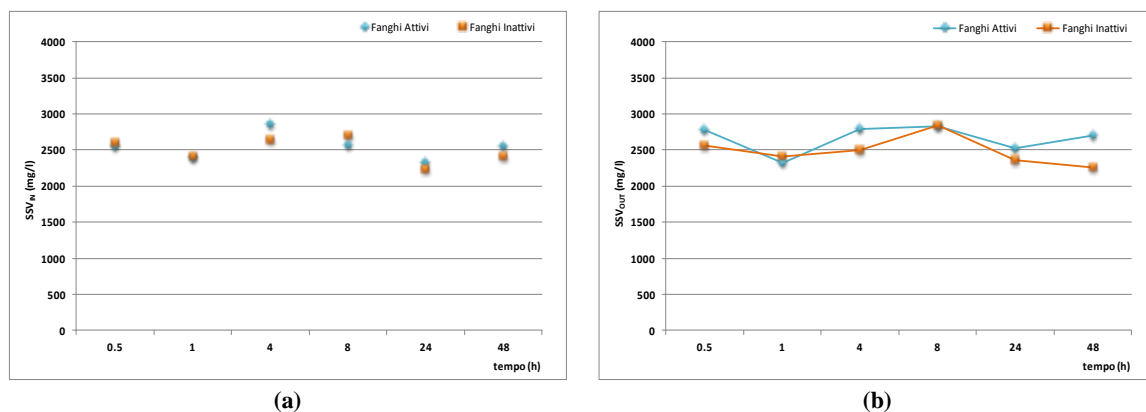


Figura 8.73 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET

L'Azoto ammoniacale prima dell'esecuzione delle prove (Figura 8.74a), sia nei batch con i fanghi attivi che con quelli con i fanghi inattivi, è caratterizzato da un andamento costante in entrambi i casi, con valori di circa 90 mg/l. Al termine delle prove con i fanghi inattivi (Figura 8.74b), la concentrazione di Azoto ammoniacale nel tempo risulta costante (con valore medio di circa 95 mg/l) e del tutto condronabile con i valori in ingresso, a conferma dell'inattivazione della biomassa. Nelle prove batch con i fanghi attivi, invece, la concentrazione di Azoto ammoniacale diminuisce nel tempo, a seguito del processo di nitrificazione, a partire dal batch con tempo di contatto pari a 1h (circa 90 mg/l) fino alla prova a 48h (circa 30 mg/l).

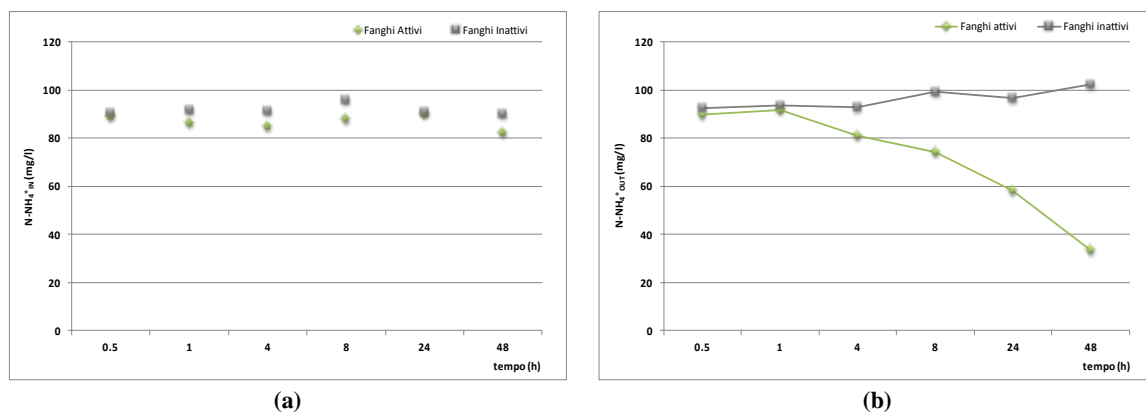


Figura 8.74 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET

L'Azoto nitroso non è stato rilevato né prima (Figura 8.75a) né dopo (Figura 8.75b) l'esecuzione dei batch con i fanghi inattivi. La concentrazione di Azoto nitroso nei fanghi attivi prima dell'esecuzione delle prove batch (Figura 8.75a) ha mostrato un andamento variabile nel tempo, presentando un valore massimo in corrispondenza della prova a 8 h. In uscita dalle prove batch con i fanghi attivi (Figura 8.75b) si osserva una variabilità temporale con valori compresi tra 0,04 e 0,09 mg/l.

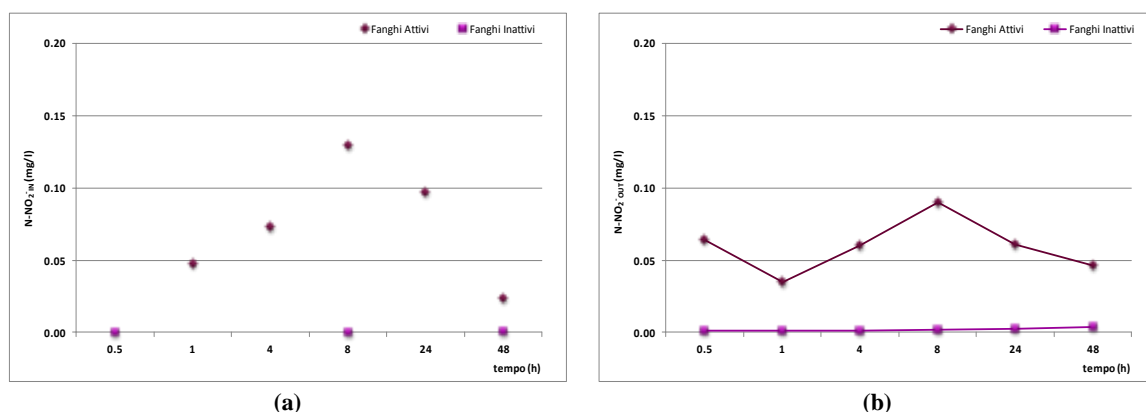


Figura 8.75 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET

Per l'Azoto nitrico nei batch con i fanghi inattivi, sia prima che dopo la realizzazione delle prove (Figura 8.76), sono stati misurati valori confrontabili, rilevando per entrambi i casi una diminuzione a partire dal tempo di contatto a $\frac{1}{2}$ h con valori di 9 mg/l fino ad arrivare ad una concentrazione pari a 2 mg/l nel batch a 48 h. Per l'Azoto nitrico misurato nei batch a fanghi attivi prima della prova (Figura 8.76a), sono stati misurati valori al di sotto del limite di rilevabilità strumentale.

Al termine delle prove batch con i fanghi attivi (Figura 8.76b), si osserva un andamento crescente a partire dal batch ad 1 h, con concentrazione di circa 0,15 mg/l, fino ad arrivare ad una concentrazione di Azoto nitrico pari a circa 26 mg/l nel batch a 48 h. Questo progressivo aumento delle concentrazioni nel tempo delle prove a fanghi attivi, è dovuto ad una eccessiva ossidazione dell'Azoto ammoniacale a nitrati.

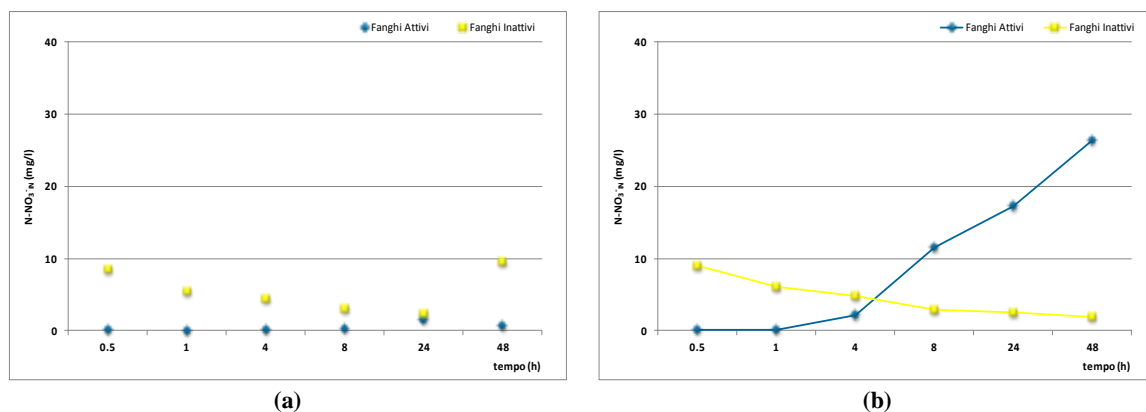


Figura 8.76 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da MET

8.8.2 – La cinetica di rimozione della Metamfetamina

La concentrazione di Metamfetamina in soluzione al termine delle prove con i fanghi attivi, i fanghi inattivi e nelle prove in bianco è riportata in Tabella 8.57. Nel grafico di Figura 8.77 i dati sono riportati con la barra di errore, fissata al 10%, al fine di prendere in considerazione un intervallo di errore potenziale, positivo o negativo, derivante dalle basse concentrazioni analizzate.

Tabella 8.57 – Concentrazione di MET in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi

tempo (h)	Metamfetamina (ng/l)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
0.5	977,28	2364,98	1653,49
1	1024,74	1026,26	988,62
4	701,65	837,24	736,87
8	491,36	484,99	923,80
24	371,73	464,86	409,17
48	528,25	345,11	1786,41

La cinetica di rimozione della Metamfetamina relativa alle prove in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi è riportata in Figura 8.77.

La concentrazione di MET nelle prove batch in bianco ha mostrato un andamento decrescente nel tempo a partire dal batch a 4 h, in corrispondenza del quale è stata misurata una concentrazione pari a 750 ng/l. Nei batch con tempi di contatto pari a 8 h, 24 h e 48 h, la MET in soluzione è pari a circa 500 ng/l. La Metamfetamina, come riportato in Tabella 5.9, è caratterizzata da una moderata tendenza alla volatilizzazione; di conseguenza la concentrazione di MET nelle prove in bianco, soprattutto per breve tempi di contatto (1/2 h e 1 h) coincide con la concentrazione teorica nominale scelta per la realizzazione delle prove batch.

Per la serie batch con i fanghi inattivi nel batch a 1/2 h è stata rilevata una concentrazione di MET pari a circa il doppio (circa 2000 ng/l) rispetto alla concentrazione teorica iniziale (1000 ng/l); questo valore, più che appartenere alla serie di dati, rappresenta un outlier della serie, in funzione anche del valore residuo di MET rilevato nei batch ad 1 h, pari a 1000 ng/l. In corrispondenza di questo batch, quindi, non si è verificata nessuna rimozione di MET per adsorbimento ai fiocchi di fango attivo. Successivamente, le prove batch con tempo di contatto compresa tra 4 h e 48 h mostrano il medesimo andamento osservato per le prove batch in bianco, evidenziando come la MET non venga adsorbita ai fiocchi di fango. Questo comportamento non è in linea con quanto riportato nel capitolo 5 § 5.4.2, nel quale dalla stime dei coefficienti di bioconcentrazione, la MET è classificata come sostanza a moderata tendenza alla bioconcentrazione.

La MET nei batch con i fanghi attivi, infine, ha mostrato simile comportamento a quello osservato nei batch con i fanghi inattivi. In particolare, anche per la serie di batch con i fanghi attivi si osserva un valore di MET in soluzione nella prova a ½ h superiore alla concentrazione teorica iniziale, pari a 1000 ng/l.

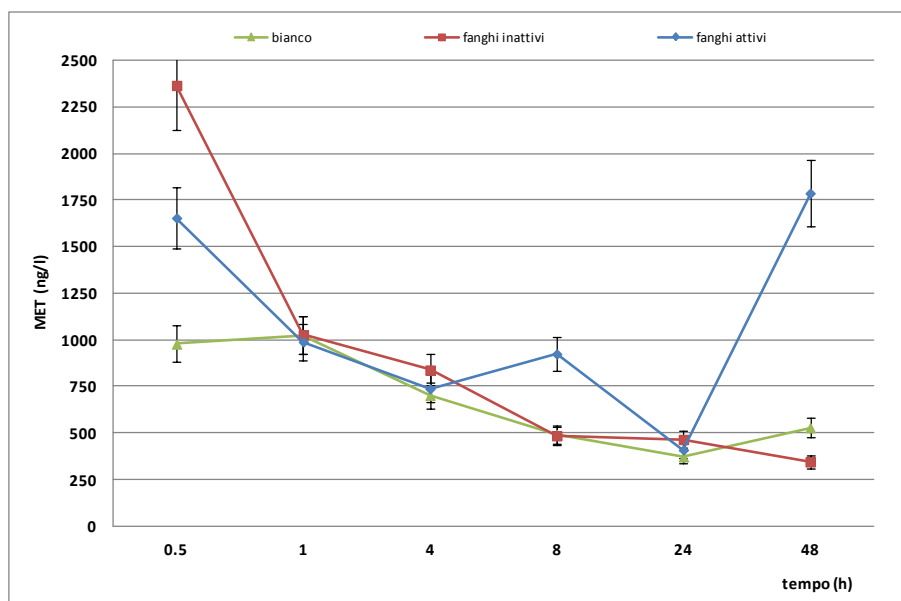


Figura 8.77 – Concentrazione residua di MET in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo

Anche in questo caso si ipotizza che il dato rappresenti un outlier della serie e non un dato appartenente alla serie. A partire poi dal batch ad 1 h, in cui è stata misurata una concentrazione pari a 1000 ng/l, si osserva un andamento decrescente nel tempo, a meno di due punti singolari in corrispondenza del batch a 8 h e di quello a 48 h.

Dal grafico della cinetica di rimozione è possibile dedurre come la MET non venga rimossa né per bioadsorbimento ai fanghi e né per degradazione biologica, ma solo per volatilizzazione. Per quanto riguarda la rimozione della MET dalla fase liquida, quindi, non è stata trovata una cinetica di rimozione teorica che rappresenti i dati sperimentali estrapolati dalle prove batch.

8.8.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa della Metamfetamina

L'efficienza di rimozione e il bilancio di massa della MET relativa ai fanghi inattivi (Tabella 8.58) e ai batch con i fanghi attivi (Tabella 5.59) confermano quanto già osservato per la cinetica di rimozione.

Tabella 8.58 – Efficienza di rimozione della MET nei batch con i fanghi inattivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione della Metamfetamina (%)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	MET Residua
0.5	7,16	0	92,84
1	2,65	0	97,35
4	33,34	0	66,66
8	53,32	0,6	46,07
24	64,69	0	35,31
48	49,82	17,40	32,79

Tabella 8.59 – Efficienza di rimozione della MET nei batch con i fanghi attivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione della Metamfetamina (%)			
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	MET Residua
0,5	7,16	0	-	92,84
1	2,65	0	3,43	97,35
4	33,34	0	-	66,66
8	53,32	0,61	-	46,07
24	64,69	0	-	35,31
48	49,82	17,40	-	32,79

La rimozione di MET nel tempo (Figura 8.87) avviene per volatilizzazione in quantità variabili tra circa il 5 % nel batch a ½ h e circa il 65 % nel batch a 24 h. Dal bilancio di massa, inoltre, si evince che nel batch a 48, circa il 15 % della massa in ingresso di MET viene rimossa per bioadsorbimento.

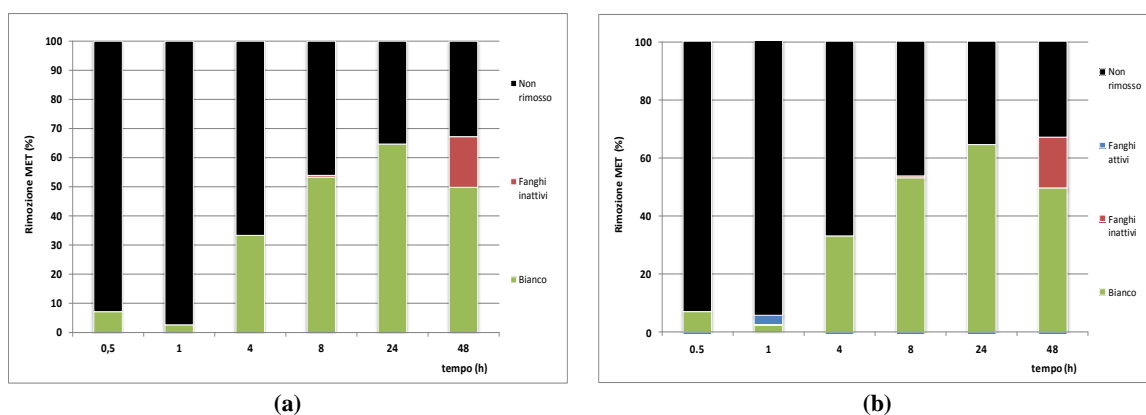


Figura 8.78 – Efficienza di rimozione della MET nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)

Il bilancio di massa eseguito considerando anche il contributo dei fanghi attivi (Figura 8.78b) conferma quanto già osservato per le prove con i fanghi inattivi. La MET non solo è risultata refrattaria alla degradazione biologica così come osservato per l'AM, ma è risultata refrattaria anche alla rimozione per adsorbimento.

Dallo studio della concentrazione residua in fase liquida correlata alla capacità di bioadsorbimento (Tabella 8.60) emerge infine come nei batch con tempi di contatto tra ½ h e 24 h, la concentrazione di MET in fase liquida è pari a circa 1000 ng/l.

Tabella 8.60 – Concentrazione residua in fase liquida (MET_{RES}), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi alla MET

tempo (h)	Metamfetamina			
	MET_{RES} [ng/l]	q [ng/kg]	$\log K_D$	$\log K_{OM}$
0,5	1653,49	0	-	-
1	988,62	0	-	-
4	736,87	0	-	-
8	923,80	1849	0,58	0,69
24	409,17	0	-	-
48	1786,41	60846	2,25	2,34

In fase solida, di conseguenza, la MET non risulta essere bioadsorbita ai fiocchi di fango. Solo in corrispondenza del batch a 48 h si osserva una concentrazione di MET in fase solida pari a circa 60000 ng/kg.

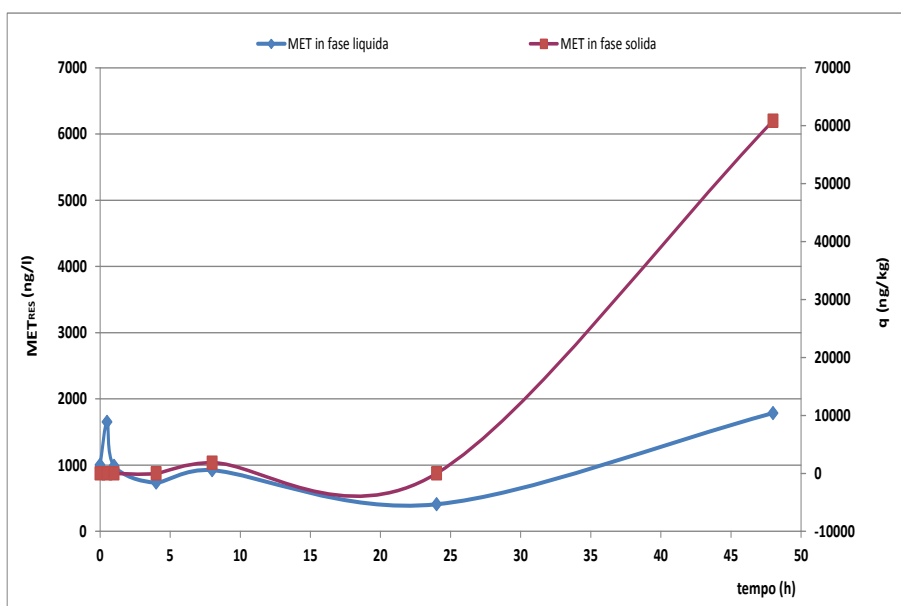


Figura 8.79 – Ripartizione della MET tra fase liquida (MET_{RES}) e fase solida (q) in funzione del tempo

8.9 – Prove in batch con soluzione contaminata da Benzoilecgonina

Le prove in batch con la soluzione contaminata da Benzoilecgonina sono state realizzate secondo quanto riportato nel capitolo 6 § 6.5.1. Si ricorda che la soluzione contaminata ha una concentrazione nominale pari a 1000 ng/l di Benzoilecgonina.

8.9.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita

Le prove batch in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi e soluzione contaminata da Benzoilecgonina sono state monitorate nel tempo in termini di Temperatura, Ossigeno Disciolto e pH (Tabella 8.61). I valori dei suddetti parametri rappresentano la media di misurazioni effettuate a cadenza oraria.

Tabella 8.61 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da BEG

tempo (h)	Bianco			Fanghi Inattivi			Fanghi Attivi		
	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH
0.5	16,8	9,6	8,1	15,3	7,9	7,8	15,7	6,0	8,3
1	17,6	9,4	8,4	17,3	8,3	8,7	17,9	3,1	8,4
4	21,3	8,9	8,4	20,4	8,3	8,7	21,2	2,0	8,4
8	20,9	9,0	8,4	20,5	8,2	8,7	21,9	4,4	8,3
24	20,4	9,2	8,4	20,2	8,7	8,8	21,5	4,5	7,7
48	19,8	9,1	8,0	17,8	10,2	8,8	20,3	5,7	6,6

La Temperatura (Figura 8.80) per le prove batch in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi ha mostrato un andamento crescente nel tempo per le prove a ½ h, 1 h e 4 h, passando da 16 ± 1 °C a 21 ± 1 °C. Per le prove con tempo di contatto compreso tra 4 h e 24 h, la temperatura ha assunto un andamento costante e pari 21 ± 1 °C.

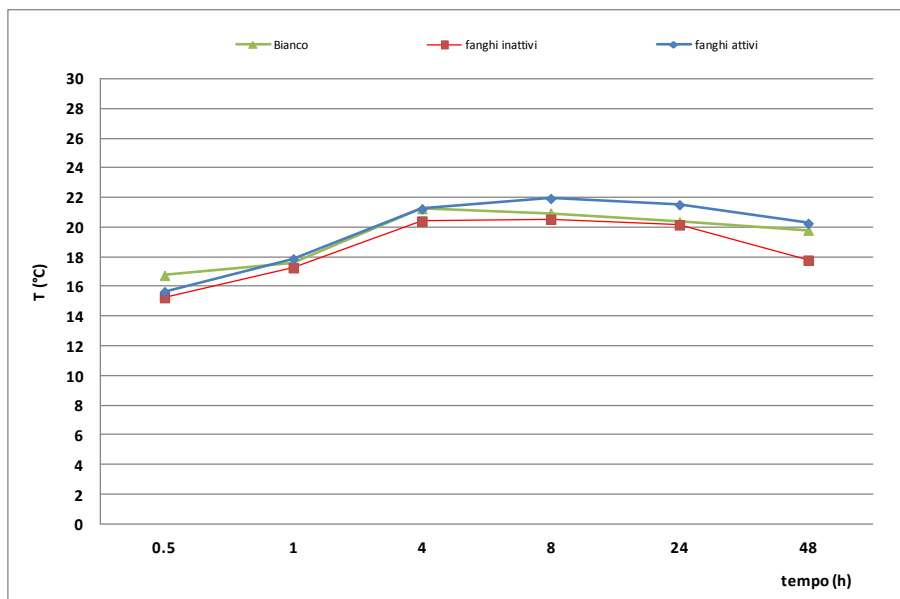


Figura 8.80 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BEG

L'Ossigeno Disciolto (Figura 8.81) per le prove batch in bianco, parimenti a quanto riscontrato anche nelle prove con soluzione contaminata dalle altre sostanze oggetto di indagine, ha mostrato andamento costante e pari a circa 9 mg/l. Simile comportamento si osserva anche per le prove batch con i fanghi inattivi, con concentrazione di Ossigeno Disciolto pari a 8 mg/l per le prove con tempo di contatto compreso tra ½ h e 8 h, per poi subire un leggero incremento fino a 10 mg/l per la prova a 48 h.

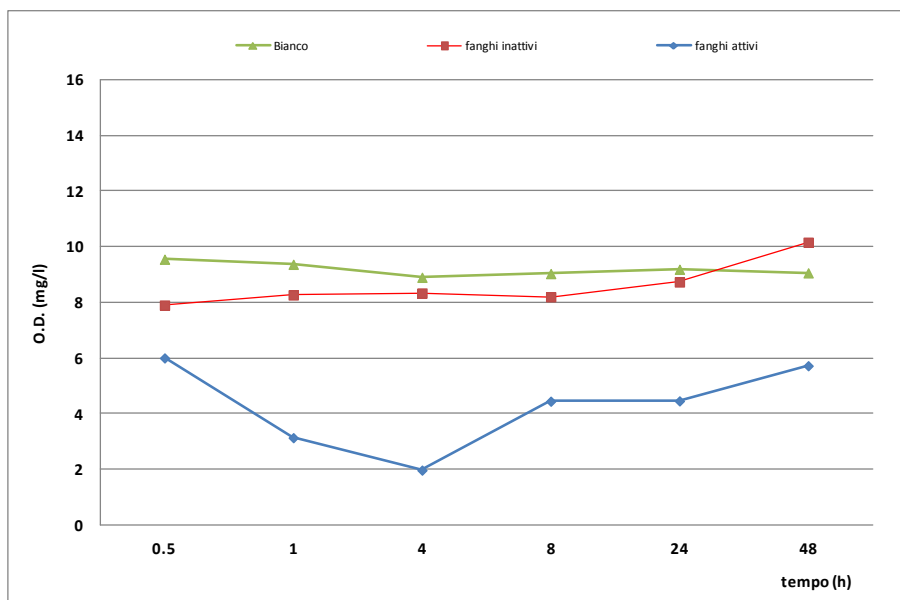


Figura 8.81 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BEG

Nella serie batch con i fanghi attivi, infine, si osserva un consumo di Ossigeno Disciolto nelle prove batch a ½ h, 1 h e 4 h, passando da 6 mg/l in corrispondenza del batch a ½ h fino a 2 mg/l nel batch a 4 h. Per i tempi di contatto superiori, si osserva un aumento della concentrazione di Ossigeno Disciolto, assestandosi

su 6 mg/l in corrispondenza della prova a 48 h. Questo andamento può essere attribuito al consumo di ossigeno da parte della biomassa per brevi tempi di contatto; successivamente, si ipotizza che sia a causa della scarsa disponibilità di substrato e nutrienti e sia alla eventuale completa degradazione della sostanza target, la biomassa non utilizza più l'ossigeno in soluzione e di conseguenza, per scambio con l'atmosfera, la concentrazione in soluzione aumenta.

Il pH (Figura 8.82), infine, per le prove batch in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi ha mostrato un andamento pressoché costante nel tempo e pari a circa 8 unità di pH, ad eccezione delle prove a 24 h e 48 h con i fanghi attivi, in corrispondenza delle quali (come già osservato per tutte le sostanze precedentemente analizzate) si osserva una diminuzione del pH, con valore di circa 6,5 unità di pH in corrispondenza del batch a 48 h.

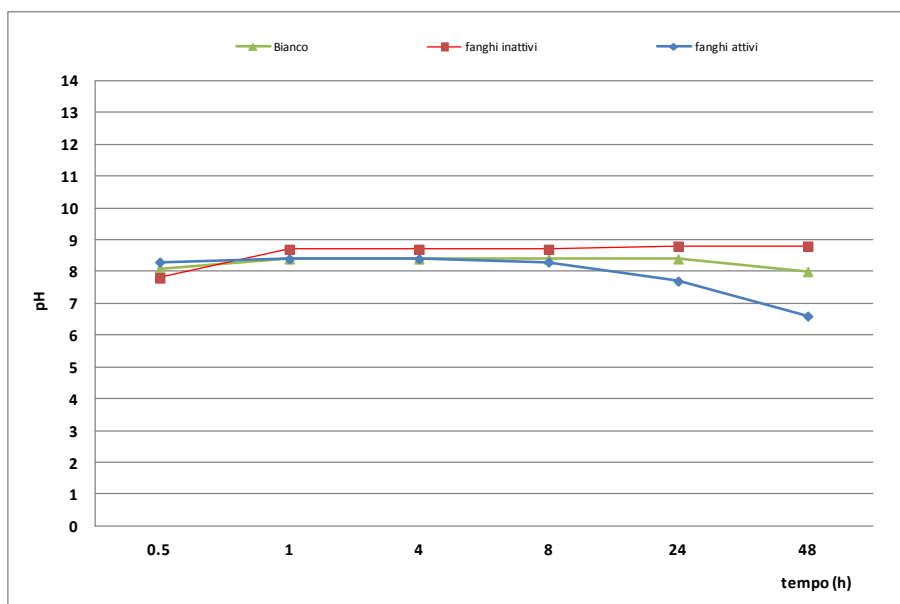


Figura 8.82 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da BEG

In Tabella 8.62 e in Tabella 8.63 sono riportati i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi prime dell'esecuzione delle prove batch, mentre in Tabella 8.64 e in Tabella 8.65 i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi al termine di ciascuna prova.

Tabella 8.62 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da BEG

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	780	2535	2005	92,70	0,09	0,09
1	656	3430	2739	73,19	0,02	0,02
4	640	3690	2850	90,03	0,03	0,02
8	902	3580	2763	83,01	0	0
24	963	3575	2794	74,03	0	0,03
48	480	3675	2914	78,80	0,02	0,05

Tabella 8.63 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da BEG

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	1400	2900	2291	97,75	0	2,52
1	1440	3670	2919	95,92	0	2,48
4	1340	2975	2379	97,75	0	0,51
8	1414	3410	2678	96,91	0	0,38
24	1414	3390	2608	95,22	0	0,15
48	1240	3780	3014	93,96	0	1,33

Tabella 8.64 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da BEG

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	1148	2385	1862	95,08	0,03	0
1	920	3515	2798	93,12	0,01	0
4	1230	3660	2842	86,52	0,01	0
8	615	3610	2748	79,78	0,01	4,18
24	123	3770	2961	44,84	0,09	30,92
48	61	3725	2952	36,27	0,01	52,88

Tabella 8.65 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da BEG

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	1496	2925	2179	96,34	0	2,14
1	1352	3710	2921	96,34	0	1,93
4	1332	2830	2173	96,63	0	0,30
8	1434	3385	2570	95,64	0	0,15
24	1004	3270	2491	92,84	0	0,19
48	697	3470	2605	84,56	0	1,29

L'andamento temporale del COD prima e dopo l'esecuzione delle prove batch con fanghi attivi e fanghi inattivi è riportato in Figura 8.83. Dai grafici in figura è possibile notare un andamento pressoché costante pari a circa 1400 mg/l, per il COD nelle serie di batch con i fanghi inattivi prima della realizzazione delle prove (Figura 8.83a). Per ciò che riguarda la caratterizzazione dei batch con i fanghi attivi prima dell'esecuzione della prova invece, il COD ha mostrato un andamento variabile nel tempo, con valori compresi tra 500 e 1000 mg/l circa.

Al termine delle prove batch con i fanghi inattivi, il COD ha mostrato un andamento pressoché costante con valore medio pari a circa 1400 mg/l e successivamente decrescente nel tempo a partire dalla prova ad 8 h. In questo caso si ipotizza una non completa inattivazione della biomassa nelle prove batch con tempo di contatto pari a 24 e 48 h, in quanto una diminuzione del COD nel tempo è imputabile alla degradazione della biomassa attiva ancora presente nel sistema, in contrapposizione al non consumo di O.D. nel tempo (cfr. Figura 8.80).

Per ciò che concerne invece i fanghi attivi, al termine delle prove batch, si osserva un consumo di COD nel tempo a partire da circa 1200 mg/l per la prova a ½ h per arrivare a circa 60 mg/l per la prova batch a 48 h.

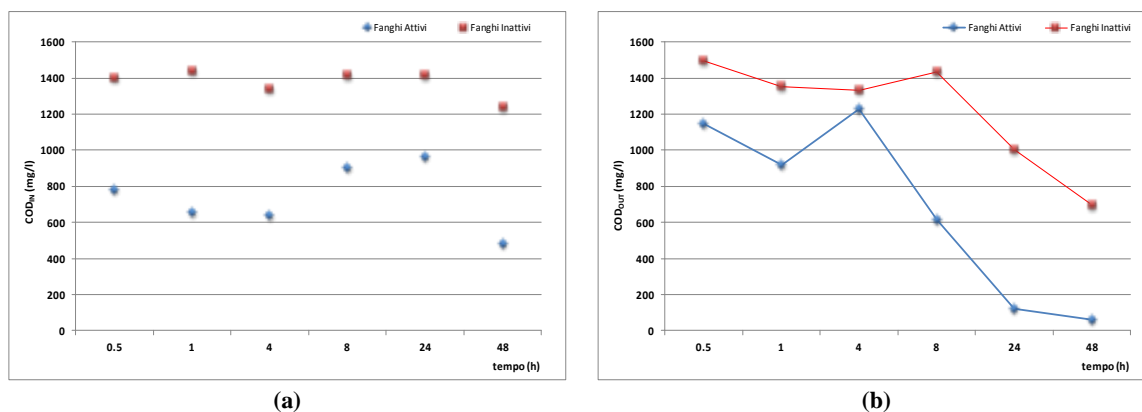


Figura 8.83 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG

I Solidi Sospesi Totali nel refluo utilizzato per le prove (Figura 8.84a) presentano valori confrontabili nelle due serie di prove batch e compresi nel range 2500 - 3600 mg/l. Al termine delle serie batch con i fanghi attivi ed i fanghi inattivi (Figura 8.84b), i Solidi Sospesi Totali hanno mostrato valori delle concentrazioni paragonabili ai valori prima della realizzazione delle prove.

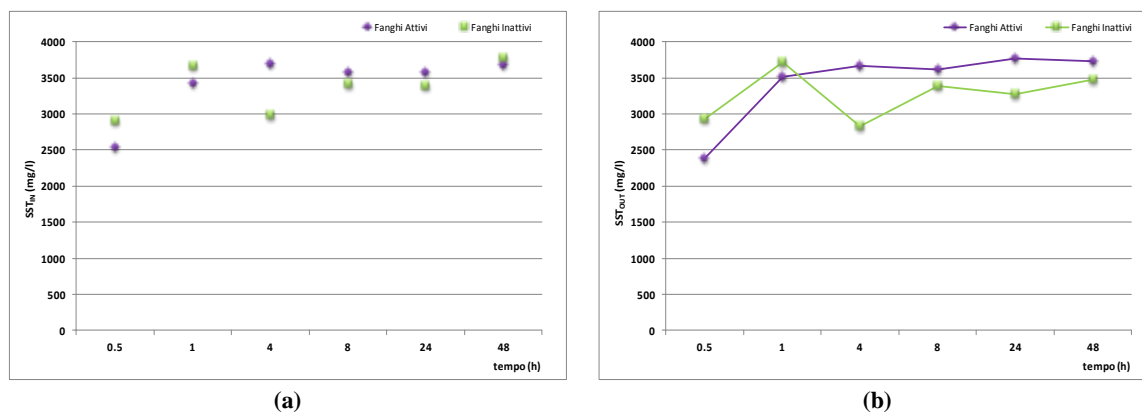


Figura 8.84 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG

Anche il contenuto dei Solidi Sospesi volatili nel refluo utilizzato per le prove (Figura 8.85a) ha mostrato andamento analogo a quello riscontrato per i Solidi Sospesi totali sia per le prove con i fanghi attivi che con le prove con i fanghi inattivi. I valori, in questo caso, sono compresi nel range 2000 – 3000 mg/l. Al termine delle prove, l'andamento dei SSV è il medesimo rispetto a quanto rilevato per gli SSV prima dell'esecuzione delle prove, mostrando valori più che confrontabili rispetto a quelli prima dell'esecuzione delle prove.

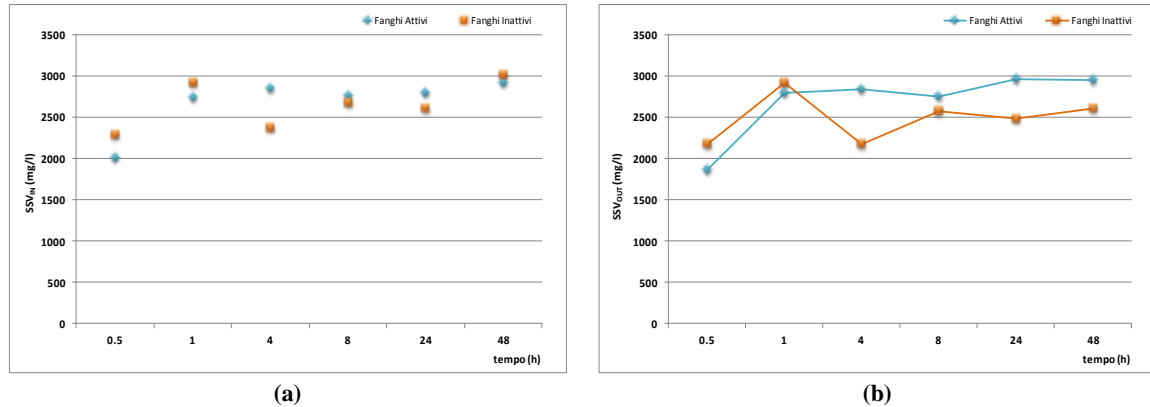


Figura 8.85 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG

L'Azoto ammoniacale nei reflui prima della realizzazione delle prove (Figura 8.86a), per la serie di batch a fanghi inattivi, ha mostrato andamento costante e pari a circa 95 mg/l. Per le prove a fanghi attivi invece, la concentrazione risulta poco variabile e compresa tra circa 70 e 90 mg/l.

Dopo la realizzazione delle prove, l'Azoto ammoniacale nei batch con i fanghi inattivi è pressoché costante e inalterato rispetto alla miscela in ingresso, testimoniando l'inattività della biomassa in contraddizione a quanto rilevato per il COD dopo la realizzazione delle prove.

Nel caso dei fanghi attivi, invece, la concentrazione di Azoto ammoniacale diminuisce nel tempo, a seguito del processo di nitrificazione, con valori di circa 36 mg/l dopo un tempo di contatto pari a 48h.

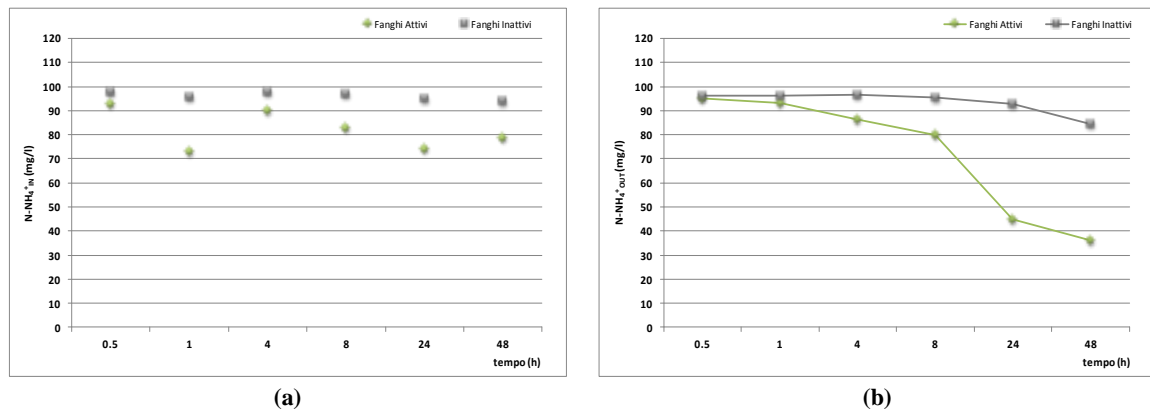


Figura 8.86 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG

L'azoto nitroso (Figura 8.87a e b) nei batch con i fanghi inattivi ha mostrato valori inferiori al limite di rilevabilità dello strumento.

L'azoto nitroso, invece, nei batch con i fanghi attivi sia prima che dopo l'esecuzione delle prove, è stato rilevato con valori variabili nel tempo compresi nel range 0,004 – 0,027 mg/l, con valori singolari in corrispondenza della prova a ½ h (0,093 mg/l) prima dell'esecuzione delle prove, e della prova a 24 h (0,092 mg/l) dopo l'esecuzione delle prove.

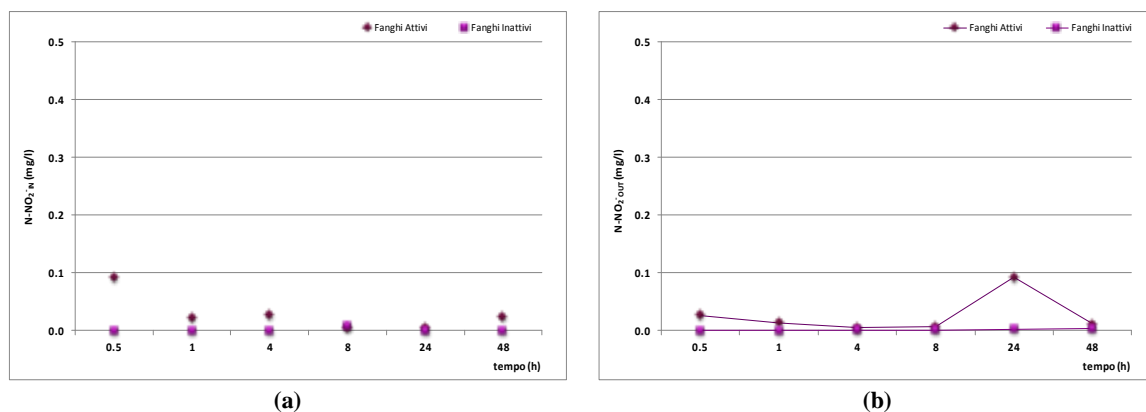


Figura 8.87 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG

L'Azoto nitrico nelle prove batch realizzate con i fanghi attivi prima delle prove batch (Figura 8.88a) e con i fanghi inattivi prima (Figura 8.88a) e dopo la realizzazione delle prove (Figura 8.88b), ha mostrato valori al di sotto del limite di rilevabilità strumentale.

Per ciò che concerne l'Azoto nitrico nelle prove con fanghi attivi dopo l'esecuzione delle prove batch (Figura 8.88b) si osserva un progressivo aumento delle concentrazioni nel tempo a partire dalla prova con tempo di contatto pari a 4h, dovuto sia all'ossidazione dell'Azoto ammoniacale a nitrati, e sia, probabilmente, anche all'Azoto ammoniacale derivante dall'ossidazione del materiale cellulare che viene trasformato in Azoto nitrico.

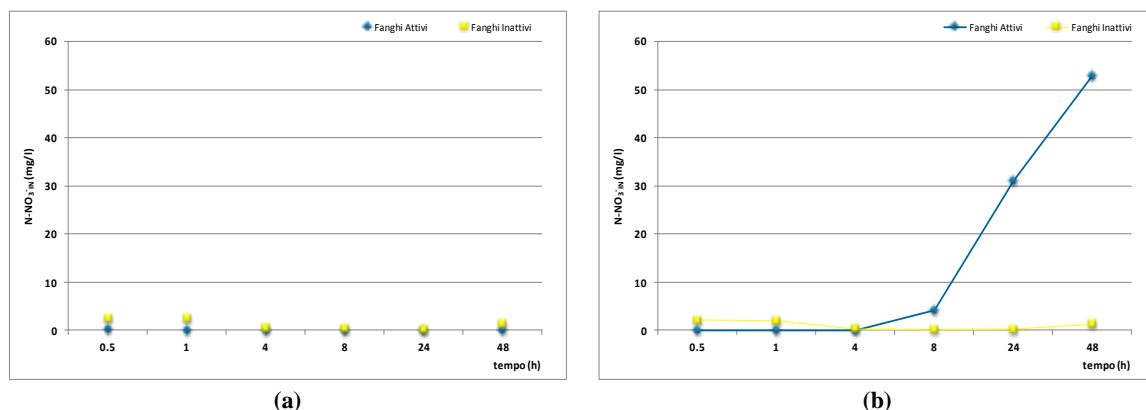


Figura 8.88 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da BEG

8.9.2 – La cinetica di rimozione della Benzoilecgonina

La concentrazione di Benzoilecgonina in soluzione al termine delle prove con i fanghi attivi, i fanghi inattivi e nelle prove in bianco è riportata in Tabella 8.66. Nel grafico di Figura 8.89 i dati sono riportati con la barra di errore, fissata al 10%, al fine di prendere in considerazione un intervallo di errore potenziale, positivo o negativo, derivante dalle basse concentrazioni analizzate.

Tabella 8.66 – Concentrazione di BEG in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi

tempo (h)	Benzoilecgonina (ng/l)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
0.5	689,04	768,78	1176,54
1	1038,81	1434,41	586,41
4	1104,33	1194,16	941,75
8	541,73	357,46	1051,55
24	830,60	1666,48	638,76
48	954,98	3611,86	2766,79

La cinetica di rimozione della Benzoilecgonina per le tre serie di prove batch (Figura 8.89) risulta particolarmente complessa.

Per la serie di prove batch con i fanghi attivi, sono state rilevate concentrazioni di BEG superiori alla concentrazione teorica in ingresso, pari a 1000 ng/l.

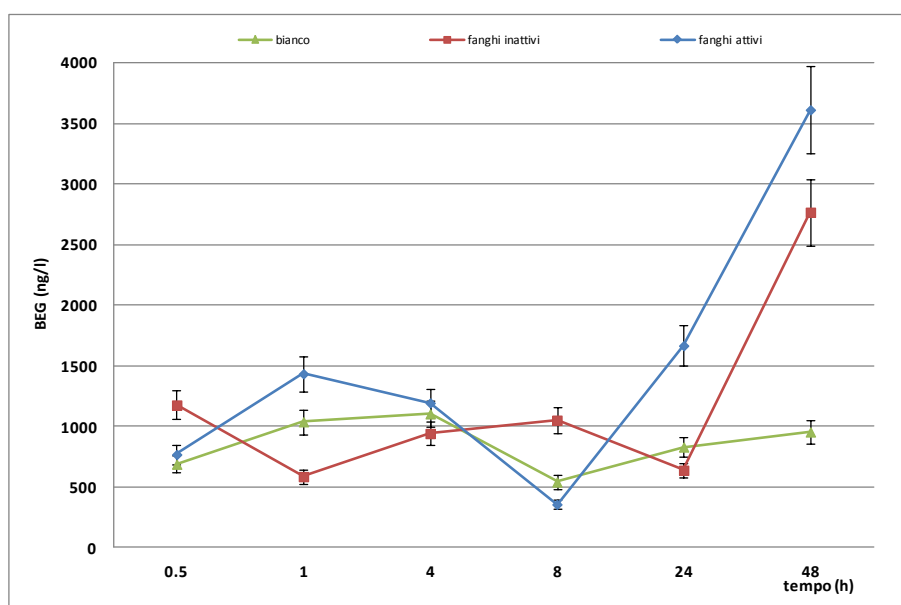


Figura 8.89 – Concentrazione residua di BEG in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo

Le prove batch in bianco hanno mostrato un andamento variabile nel tempo, anche se nella maggior parte delle prove la concentrazione residua di BEG al termine del tempo di contatto stabilito, ha mostrato valori prossimi alla concentrazione teorica nominale (1000 ng/l). Questo in contraddizione alla elevata tendenza alla volatilizzazione che caratterizza la BEG, per la quale è stata stimata una costante di Henry pari a $1,03 \cdot 10^{-13} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (cfr. capitolo 5 § 5.4.2).

Al termine delle prove batch con i fanghi inattivi, infine, la concentrazione residua di BEG è stata variabile nel tempo, con valori compresi tra circa 500 ng/l (prova ad 1 h e 24 h) e circa 1000 ng/l (prova a ½ h, 4 h e 8 h). In questo caso la BEG ha mostrato scarsa tendenza all'adsorbimento sui fiocchi di fango inattivo in accordo con i valori del coefficiente di ripartizione carbonio organico/acqua ($\log K_{OC} = 2,30$) e con il coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua ($\log K_{OW} = -1,32$).

Per le prove con i fanghi attivi sono state misurate le concentrazioni di BEG superiori sia alla concentrazione residua di BEG nelle prove in bianco che alla concentrazione teorica nominale (1000 ng/l). Questo può essere dovuto sia ad errori analitici e/o strumentali e sia ad un comportamento diverso assunto dalla BEG nelle due serie di prove batch.

Da quanto esposto non è stato possibile, quindi, interpolare i dati con nessuna espressione di cinetica teorica.

8.9.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa della Benzoilecgonina

Le efficienze di rimozione in massa valutate tenendo conto della rimozione per volatilizzazione, della eventuale quantità adsorbita ai fiocchi di fango, della eventuale quantità degradata dalla biomassa nonché la quantità di BEG residua in soluzione sono riportate in Tabella 8.67 e in Tabella 8.68.

Tabella 8.67 – Efficienza di rimozione della BEG nei batch con i fanghi inattivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione della Benzoilecgonina (%)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	BEG Residua
0.5	34,54	0	65,46
1	1,31	42,98	55,71
4	0	15,45	84,55
8	48,54	0	51,46
24	21,09	18,22	60,68
48	9,28	0	90,72

Tabella 8.68 – Efficienza di rimozione della BEG nei batch con i fanghi attivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione della Benzoilecgonina (%)			
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	BEG Residua
0.5	34,54	0	-	65,46
1	1,31	42,98	-	55,71
4	0	15,45	-	89,47
8	48,54	0	17,51	51,46
24	21,09	18,22	-	60,68
48	9,28	0	-	90,72

La BEG viene persa per volatilizzazione solo in corrispondenza delle prove batch a ½ h, 8 h, 24 h e 48 h, in percentuale variabile tra circa il 10 % ed il 40 % (Figura 8.90). Tuttavia, si evince dai grafici come la quantità maggiore di BEG rimanga in soluzione nel tempo sia nei batch con i fanghi inattivi e sia nei batch con i fanghi attivi, e che la BEG viene rimossa solo per adsorbimento e non per degradazione biologica.

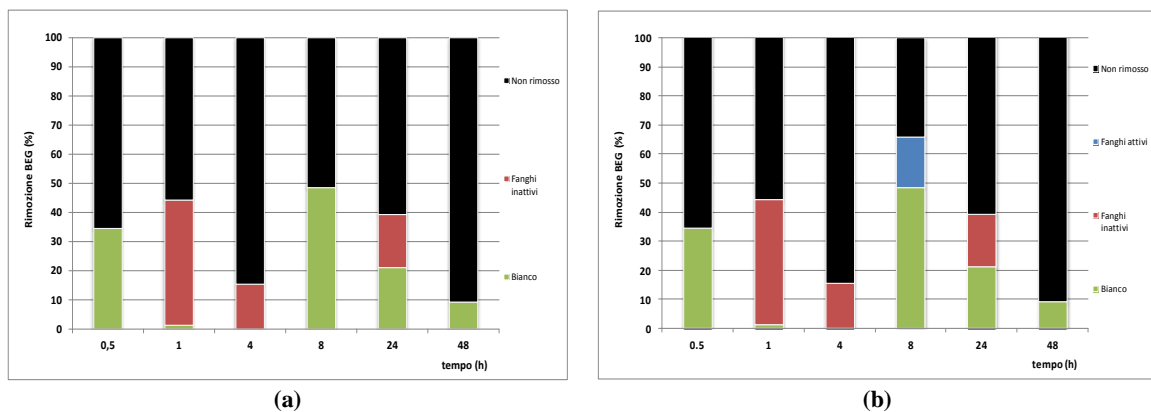


Figura 8.90 – Efficienza di rimozione della BEG nei batch con i fanghi inattivi (a) e con i fanghi attivi (b)

Riportando la concentrazione di BEG residua in soluzione e la capacità di bioadsorbimento (Tabella 8.69) in funzione del tempo si ottiene il grafico di Figura 8.91.

Tabella 8.69 – Concentrazione residua in fase liquida (BEG_{RES}), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi alla BEG

tempo (h)	Benzoilecgonina			
	BEG_{RES} [ng/l]	q [ng/kg]	$\log K_D$	$\log K_{OM}$
0.5	769	0	-	-
1	1434	121939	2,32	2,42
4	1194	57450	1,79	1,90
8	357	0	-	-
24	1666	58665	1,96	2,08
48	3612	0	-	-

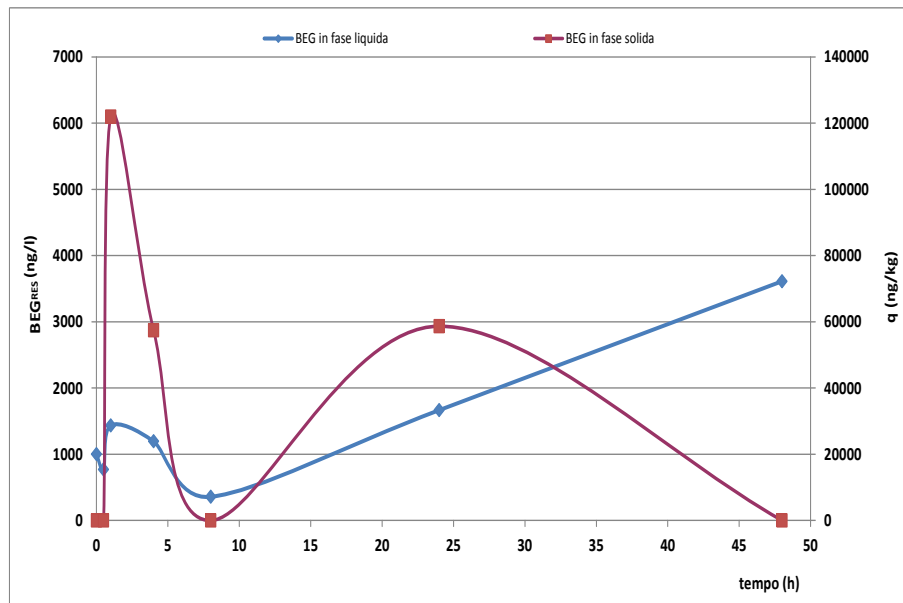


Figura 8.91 – Ripartizione della BEG tra fase liquida (BEG_{RES}) e fase solida (q) in funzione del tempo

All'aumentare della concentrazione di BEG in fase solida (prova a 1 h), aumenta contestualmente anche la concentrazione di BEG in fase liquida (circa 1400 ng/l nella prova ad 1 h). Successivamente ad una diminuzione di BEG in fase solida (prova batch a 8 h) si verifica una diminuzione di BEG residua in soluzione (circa 350 ng/l). Con l'aumentare del tempo di contatto, la BEG in soluzione aumenta e, in maniera proporzionale, la quantità di BEG in fase solida tende a zero.

I valori medi del $\log K_D$ (2,02) e $\log K_{OM}$ (2,14) estrapolati dai dati sperimentali sono in linea con quelli stimati e riportati nel capitolo 5 § 5.4.2. Dal confronto tra il valore medio del $\log K_{OW}$ estrapolato dai dati sperimentali conferma una bassa tendenza alla biocostrazione per la BEG, se confrontato con i parametri di riferimento di Tabella 5.1.

8.10 – Prove in batch con soluzione contaminata da THC-COOH

Le prove in batch con la soluzione contaminata da THC-COOH sono state realizzate secondo quanto riportato nel capitolo 6 § 6.5.1. Si ricorda che la soluzione contaminata ha una concentrazione nominale pari a 1000 ng/l di THC-COOH.

8.10.1 – Caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi in ingresso e in uscita

Le prove batch in bianco, con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi e soluzione contaminata da THC-COOH sono state caratterizzate in termini di Temperatura, Ossigeno Disciolto e pH (Tabella 8.70).

Tabella 8.70 – Temperatura (T), Ossigeno Disciolto (O.D.) e pH monitorati durante le prove in batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) con soluzione contaminata da THC-COOH

tempo (h)	Bianco			Fanghi Inattivi			Fanghi Attivi		
	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH	T [°C]	O. D. [mg/l]	pH
0.5	15,7	9,8	8,3	16,8	6,6	8,1	15,5	4,0	8,4
1	15,4	9,9	8,4	13,8	8,1	8,2	13,8	2,5	8,2
4	17,5	8,9	8,5	16,9	7,7	8,8	16,6	4,8	8,8
8	18,3	10,8	8,6	17,8	8,6	8,8	18,0	2,8	8,2
24	18,1	9,6	8,5	17,5	8,8	9,0	17,5	5,1	7,0
48	18,2	9,5	8,3	17,8	8,6	8,9	17,9	6,6	6,4

L'andamento della Temperatura in funzione del tempo (Figura 8.92) per le tre serie di batch è stata pressoché simile; in particolare, a partire da valori di circa 16 ± 2 °C nelle prove a ½ h, si osserva una diminuzione a circa 14 °C nelle prove a 1 h con i fanghi inattivi e con i fanghi attivi, mentre per la prova batch in bianco ad 1 h un valore analogo a quello misurato nella prova a ½ h (circa 15 °C). Successivamente, la Temperatura, in tutte e tre le serie di prove batch, aumenta in corrispondenza delle prove batch a 4 h (circa 17 ± 1 °C) per poi assumere un andamento costante con valore pari a circa 18 °C.

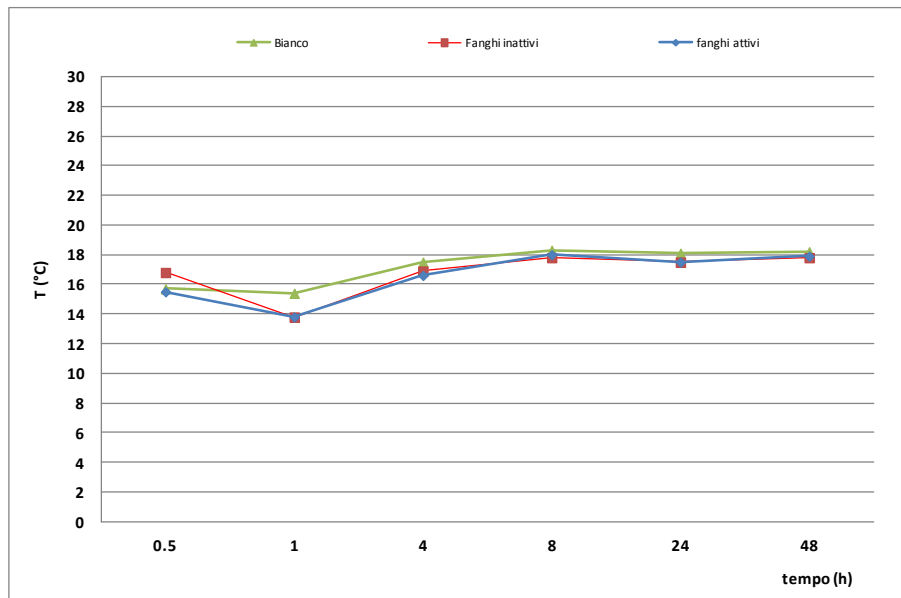


Figura 8.92 – Temperatura in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da THC-COOH

L'Ossigeno Disciolto (Figura 8.93) per la serie in bianco ha mostrato un andamento pressoché costante e pari a circa 10 mg/l. Nelle prove batch con i fanghi inattivi, invece, si rileva un andamento debolmente crescente a partire da circa 7 mg/l per la prova a ½ h fino a circa 9 mg/l per la prova a 48 h, a testimonianza che nel sistema l'Ossigeno Disciolto non viene utilizzato dalla biomassa per la degradazione del THC-COOH. Infine, per la serie di batch con i fanghi attivi si osserva un andamento variabile nel tempo con valore

minimo in corrispondenza della prova a 1 h (circa 2,5 mg/l) e valore massimo in corrispondenza della prova a 48 h (circa 6,5 mg/l).

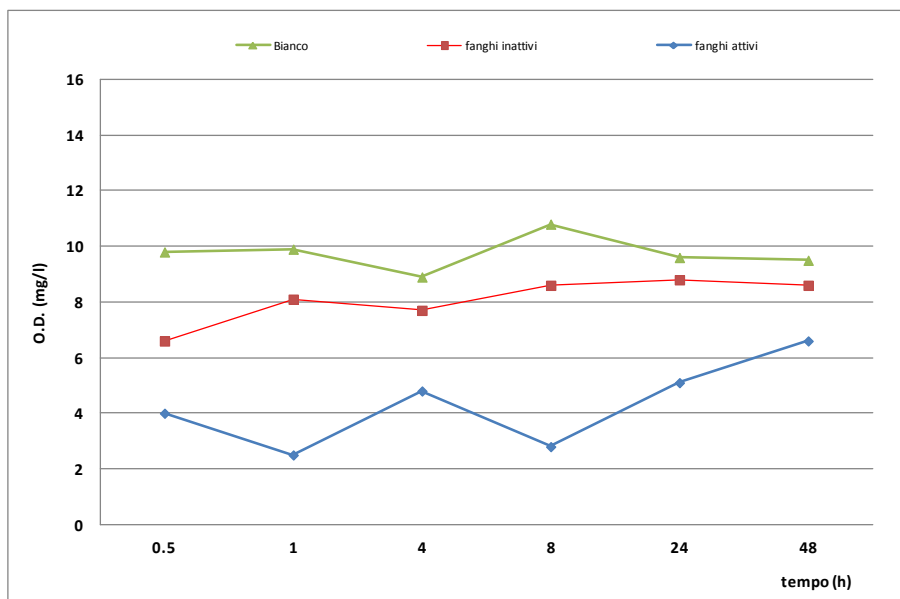


Figura 8.93 – Ossigeno Disciolto in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da THC-COOH

Il pH (Figura 8.94) per la serie di prove batch in bianco e con i fanghi inattivi ha mostrato andamento debolmente crescente con valori compresi tra 8 e 9 unità di pH.

La serie di batch con i fanghi attivi, invece, ha assunto andamento analogo a quello della serie in bianco e della serie con i fanghi inattivi per le prove a ½ h, 1 h e 4 h (circa 8,5 unità di pH); con l'aumentare del tempo di contatto si assiste ad una diminuzione del pH fino a 6,5 unità di pH nella prova batch a 48 h.

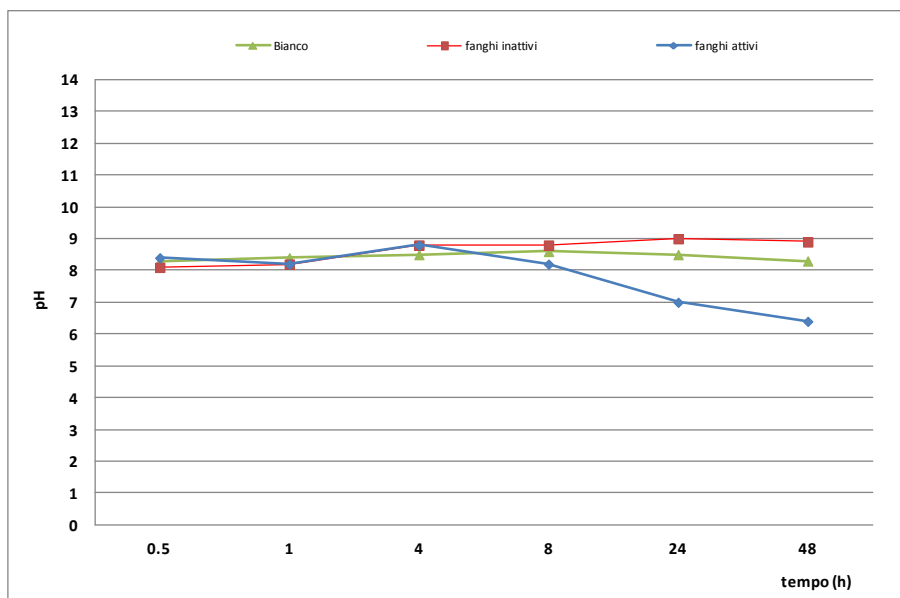


Figura 8.94 – pH in funzione del tempo nelle prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) realizzate con soluzione contaminata da THC-COOH

In Tabella 8.71 e in Tabella 8.72 sono riportati i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi prima dell'esecuzione delle prove batch, mentre in Tabella 8.73 e in Tabella 8.74 i risultati della caratterizzazione dei fanghi attivi e dei fanghi inattivi al termine di ciascuna prova.

Tabella 8.71 – Caratterizzazione dei fanghi attivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da THC-COOH

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	542	3190	2552	89,19	0,09	0,17
1	458	3845	2899	86,38	0,05	0,05
4	620	3175	2507	84,70	0,07	0,09
8	560	3215	2544	87,92	0,08	0,26
24	620	3260	2598	90,31	0,10	1,52
48	420	3680	2894	82,17	0,02	0,57

Tabella 8.72 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi utilizzati per le prove in batch con soluzione contaminata da THC-COOH

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	900	3275	2609	90,59	0	7,38
1	1140	3550	2764	91,85	0	6,74
4	1120	3060	2404	91,15	0	5,75
8	981	3220	2528	95,92	0	6,32
24	897	3150	2454	91,01	0	6,59
48	1200	3525	2781	90,03	0	9,45

Tabella 8.73 – Caratterizzazione dei fanghi attivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da THC-COOH

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	542	3285	2609	86,10	0,05	0,02
1	684	3825	3042	91,99	0,04	0,02
4	212	3235	2564	80,91	0,39	4,62
8	283	3245	2553	71,78	0,40	13,52
24	236	3265	2603	31,92	0,56	22,00
48	189	3600	2935	20,27	0,02	36,00

Tabella 8.74 – Caratterizzazione dei fanghi inattivi al termine delle prove in batch con soluzione contaminata da THC-COOH

tempo (h)	COD [mg/l]	SST [mg/l]	SSV [mg/l]	N-NH ₄ ⁺ [mg/l]	N-NO ₂ ⁻ [mg/l]	N-NO ₃ ⁻ [mg/l]
0.5	519	3040	2374	91,15	0	0,02
1	613	3725	2926	94,66	0	0,15
4	613	3060	2384	94,24	0	0,17
8	613	3125	2374	96,48	0	0,28
24	519	3115	2379	90,17	0	0,42
48	566	3500	2656	97,19	0	0,55

L'andamento del COD riportato in Figura 8.95a, prima dell'esecuzione delle prove è caratterizzato da valori variabili nel range compreso tra 450 mg/l e 600 mg/l per i batch con i fanghi attivi, e 900 – 1200 mg/l per i batch con i fanghi inattivi. Al termine delle prove l'andamento del COD (Figura 8.95b) per i fanghi

inattivi ha assunto un andamento costante nel tempo pari a circa 600 mg/l, confermando l'inattivazione della biomassa che non consuma COD.

Per i fanghi attivi invece si osserva un andamento pressoché analogo ai valori in ingresso per la prova a ½ h (circa 550 mg/l) e la prova a 1 h (circa 650 mg/l), ed una successiva diminuzione in corrispondenza del batch a 4 h (circa 200 mg/l). Per le prove con tempo di contatti superiore il COD ha mantenuto gli stessi valori assunti in corrispondenza del batch a 4 h.

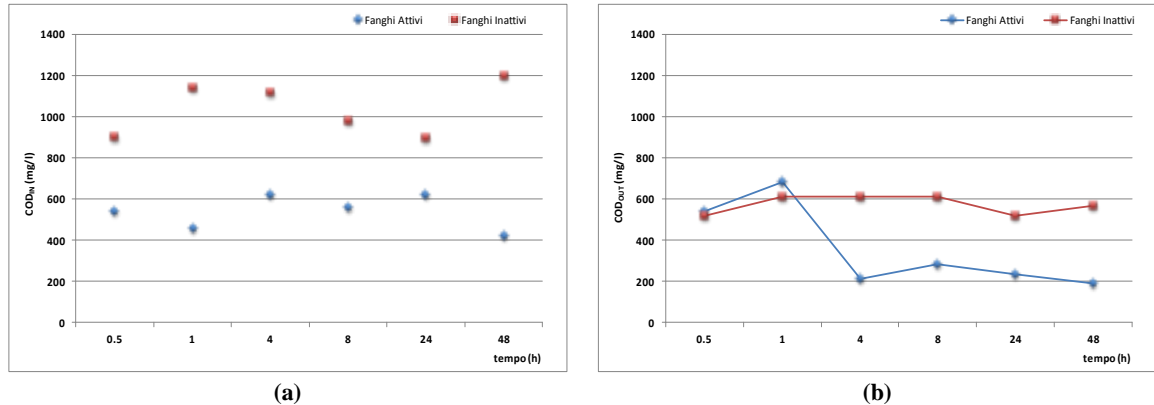


Figura 8.95 – COD prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH

I Solidi Sospesi Totali presentano valori compresi nel range 3000 – 3800 mg/l sia nei batch con i fanghi attivi che in quelli con i fanghi inattivi prima della realizzazione delle prove batch (Figura 8.96a).

Al termine delle prove, parimenti, si osserva il medesimo andamento rispetto a quello in ingresso, con valori compresi nel range 3000 – 3800 mg/l per entrambe le serie batch (Figura 8.96b).

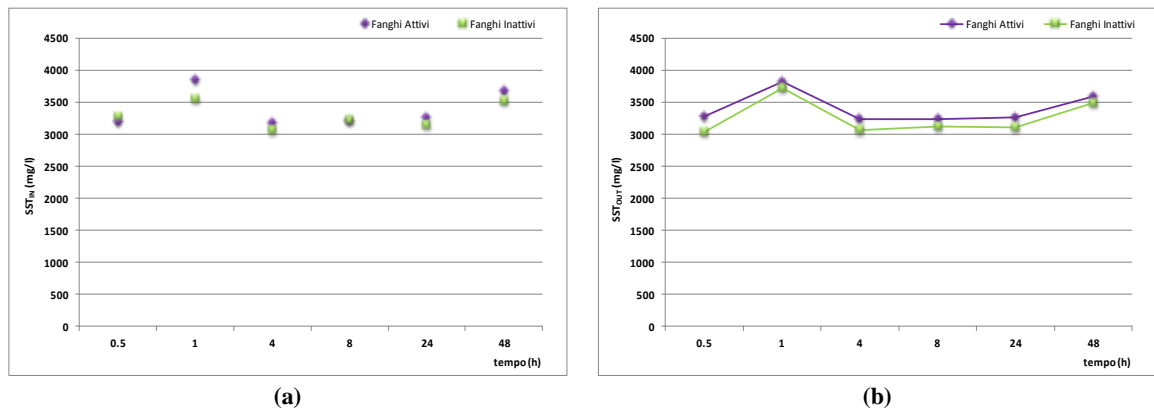


Figura 8.96 – SST prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH

I Solidi Sospesi Volatili prima (Figura 8.97a) e dopo (Figura 8.97b) la realizzazione delle prove batch con i fanghi attivi e i fanghi inattivi hanno mostrato un andamento analogo a quello riscontrato per i Solidi Sospesi Totali, con valori compresi nel range 2500 – 3000 mg/l. L'andamento dei SSV al termine delle prove batch con i fanghi attivi, in questo caso, è probabilmente imputabile all'instaurarsi della fase stazionaria (numero di microrganismi costante) a causa della scarsa disponibilità di substrato e di nutrienti.

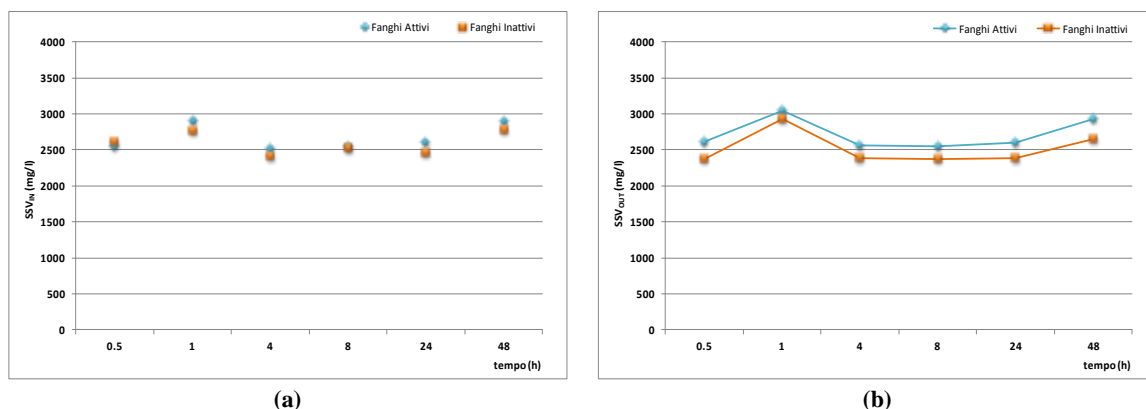


Figura 8.97 – SSV prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH

L'Azoto ammoniacale prima dell'esecuzione delle prove (Figura 8.98a), sia nei batch con i fanghi attivi che con i fanghi inattivi, è caratterizzato da valori pressoché costanti nel tempo e pari a circa 90 mg/l.

Al termine delle prove con i fanghi inattivi (Figura 8.98b), la concentrazione di Azoto ammoniacale nel tempo ha assunto andamento analogo a quello rilevato prima della realizzazione delle prove con valore medio di circa 90 mg/l. Nelle prove batch con i fanghi attivi, invece, la concentrazione di Azoto ammoniacale diminuisce nel tempo, a seguito del processo di nitrificazione, a partire dal batch con tempo pari ad 1 h con un valore di 90 mg/l circa fino al batch a 48 h con il valore di 20 mg/l.

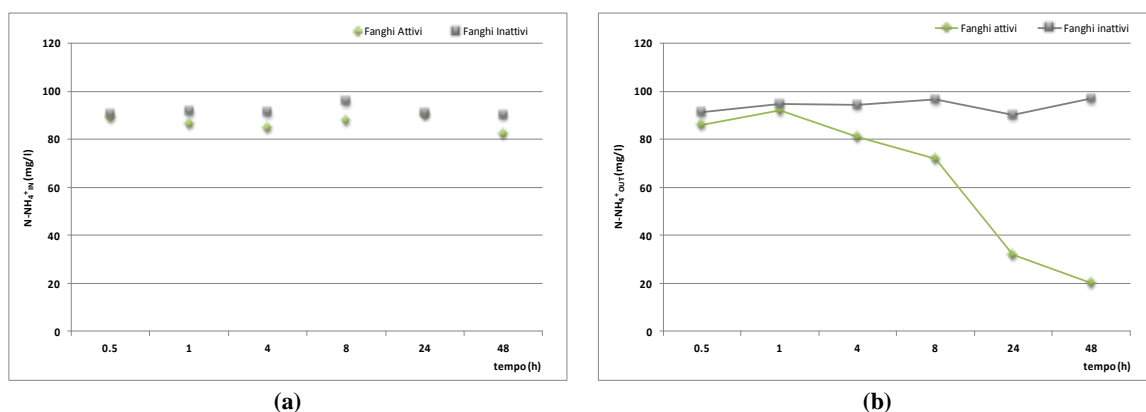


Figura 8.98 – Azoto ammoniacale prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH

L'Azoto nitroso prima (Figura 8.99a) e dopo (Figura 8.99b) l'esecuzione delle prove batch con i fanghi inattivi è risultata inferiore al limite di rilevabilità dello strumento.

Per le prove batch realizzate con i fanghi attivi, si evince un andamento pressoché costante prima della realizzazione delle prove e pari a circa 0,05 mg/l; dopo la realizzazione delle prove, si assiste ad un andamento crescente nel tempo a partire dal batch con tempo di contatto pari ad 1 h (0,05 mg/l) fino a circa 0,55 mg/l per il batch a 24 h.

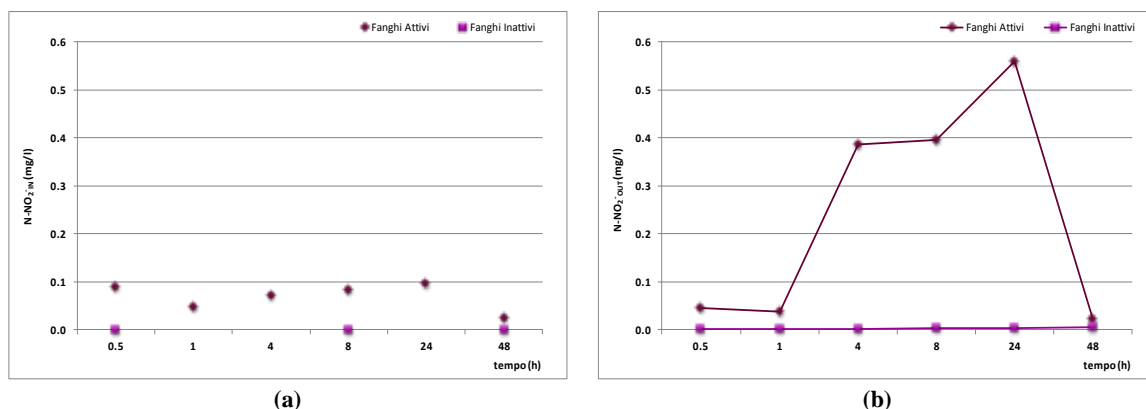


Figura 8.99 – Azoto nitroso prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH

L'Azoto nitrico nei batch con i fanghi inattivi prima dell'esecuzione della prova (Figura 8.100a) ha mostrato andamento pressoché costante nel tempo e pari a circa 7 mg/l; nei batch con i fanghi attivi, prima delle prove, invece, l'Azoto nitrico è stato misurato in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

Al termine delle prove con i fanghi inattivi (Figura 8.100b) sono state misurate concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

Nelle prove con i fanghi attivi, invece, si osserva un andamento crescente nel tempo (Figura 8.100b) a partire da 5 mg/l in corrispondenza della prova a 4 h fino a 35 mg/l in corrispondenza della prova a 48 h, dovuto ad una eccessiva nitrificazione nel sistema.

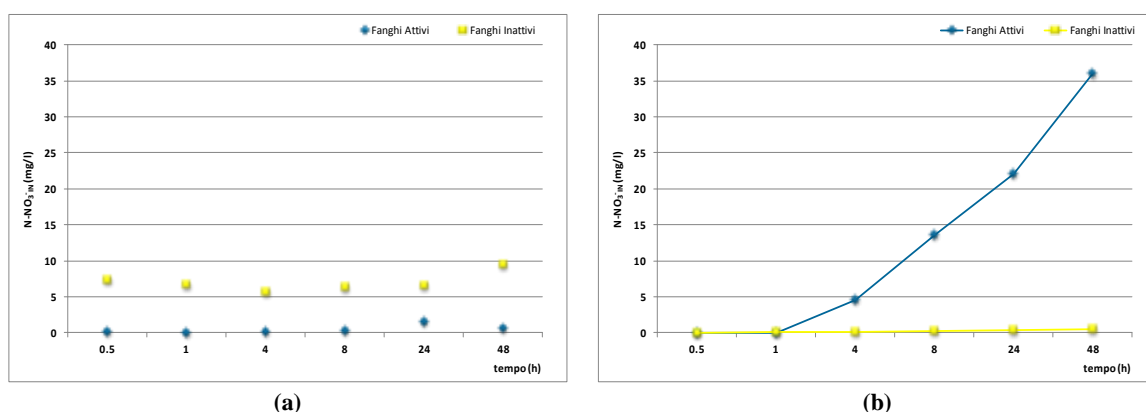


Figura 8.100 – Azoto nitrico prima (a) e dopo (b) la realizzazione delle prove batch con soluzione contaminata da THC-COOH

8.10.2 – La cinetica di rimozione del THC-COOH

La concentrazione di THC-COOH in soluzione al termine delle prove con i fanghi attivi, i fanghi inattivi e nelle prove in bianco è riportata in Tabella 8.75. Nel grafico di Figura 8.101 i dati sono riportati con la barra di errore, fissata al 10%, al fine di prendere in considerazione un intervallo di errore potenziale, positivo o negativo, derivante dalle basse concentrazioni analizzate.

Tabella 8.75 – Concentrazione di THC-COOH in soluzione nel bianco, nell'eluato dei fanghi inattivi e dei fanghi attivi

tempo (h)	THC-COOH (ng/l)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi
0.5	1062,88	638,33	749,68
1	598,68	905,93	846,71
4	633,33	812,72	813,29
8	289,86	850,78	779,87
24	159,86	531,97	478,80
48	34,55	213,15	177,74

In Figura 8.101 è riportata la concentrazione residua di THC-COOH in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo.

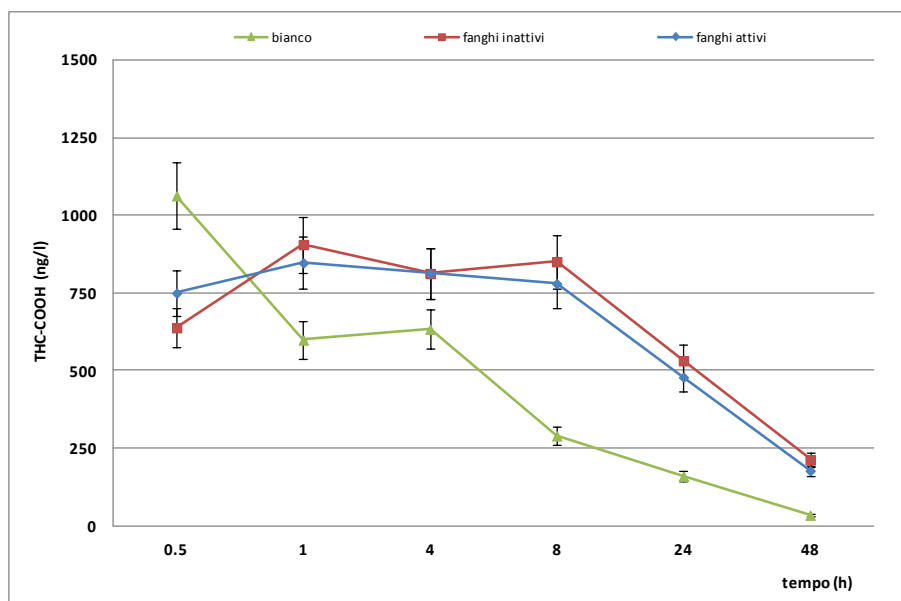


Figura 8.101 – Concentrazione residua di THC-COOH in fase liquida nelle tre serie di prove batch (bianco, fanghi inattivi e fanghi attivi) in funzione del tempo

Per la serie in bianco si osserva un andamento decrescente nel tempo a partire da circa 1000 ng/l nella prova batch a ½ h fino a circa 35 ng/l nella prova a 48 h. La rimozione del THC-COOH nella serie in bianco è dovuta alla volatilizzazione della sostanza dalla fase liquida, essendo il THC-COOH caratterizzato da una moderata tendenza all'evaporazione ($H = 2,37 \cdot 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Si escludono altri meccanismi di rimozione, quali la fotodegradazione o l'adsorbimento alle pareti del batch, in quanto per evitare il primo fenomeno i batch sono stati ricoperti con fogli di alluminio, mentre per evitare il secondo sono stati utilizzati batch in Pirex.

Le prove batch con fanghi inattivi e con i fanghi attivi, invece, hanno mostrato analogo comportamento in corrispondenza di tutti i tempi di contatto investigati. In particolare si osserva un andamento pressoché costante, e pari a circa 800 ng/l per le prove batch con tempo di contatto compreso tra ½ h e 8 h. Successivamente si assiste ad una diminuzione del THC-COOH residuo in soluzione fino a circa 250 ng/l per le prove a 48 h. L'analogo comportamento emerso nelle due serie di prove batch (fanghi attivi e fanghi inattivi) suggerisce che il THC-COOH viene rimosso dalla fase liquida per adsorbimento ai fiocchi di fango, essendo caratterizzato da una elevata tendenza sia alla bioconcentrazione ($\log K_{OW} = 7,60$) che all'adsorbimento/assorbimento ($\log K_{OC} = 5,51$) come riportato in Tabella 5.10 (cfr. capitolo 5 § 5.4.2).

La degradazione biologica, quindi, non interviene nel processo di rimozione del THC-COOH dalla fase liquida.

Non è stato possibile interpolare i dati sperimentali con nessuna espressione cinetica teorica.

8.10.3 – Efficienza di rimozione e bilancio di massa del THC-COOH

In Tabella 8.76 sono riportate le efficienze di rimozione valutate a seguito della realizzazione delle prove batch in bianco e con i fanghi inattivi, mentre in Tabella 8.77 sono riportati gli stessi valori, considerando in questo caso anche l'eventuale contributo derivante dall'utilizzo dei fanghi attivi.

Tabella 8.76 – Efficienza di rimozione del THC-COOH nei batch con i fanghi inattivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione del THC-COOH (%)		
	Bianco	Fanghi Inattivi	THC-COOH Residuo
0.5	0	40,33 (100,00)	59,67
1	43,13	0	56,87
4	39,83	0	60,17
8	72,46	0	27,54
24	84,81	0	15,19
48	96,72	0	3,28

Tabella 8.77 – Efficienza di rimozione del THC-COOH nei batch con i fanghi attivi

tempo (h)	Efficienza di Rimozione della THC-COOH (%)			
	Bianco	Fanghi Inattivi	Fanghi Attivi	THC-COOH Residuo
0.5	0	40,33	0	59,67
1	43,13	0	5,63	51,24
4	39,83	0	0	60,17
8	72,46	0	6,74	20,80
24	84,81	0	5,05	10,14
48	96,72	0	3,28	0

Il THC-COOH viene rimosso dalla fase liquida (Figura 8.102) prevalentemente per volatilizzazione; in particolare, all'aumentare del tempo di contatto il THC-COOH volatilizzato è pari a circa il 40 % per le prove batch ad 1 h e 4 h, raggiungendo, con andamento crescente nel tempo, circa il 97 % nella prova a 48 h.

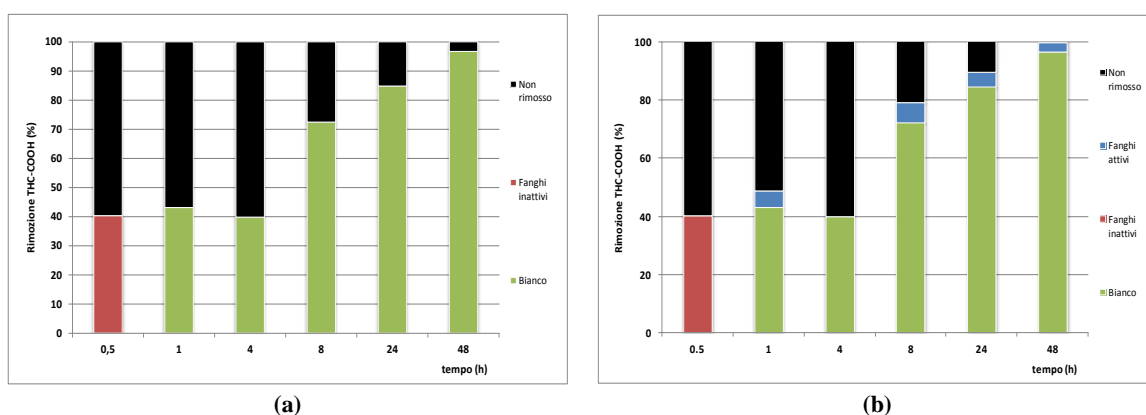


Figura 8.102 – Efficienza di rimozione del THC-COOH nei batch con i fanghi inattivi

Per quanto riguarda la rimozione per adsorbimento ai fanghi (batch con i fanghi inattivi) solo nella prova a ½ h è stato calcolato un valore pari a circa il 40 %.

La degradazione biologica, infine, valutata attraverso l'utilizzo dei fanghi attivi (Figura 8.102b) contribuisce in modo non costante alla rimozione del THC-COOH ed in ogni caso con valori compresi nel range 3 – 7 % circa.

La concentrazione residua di THC-COOH in fase liquida, la capacità di bioadsorbimento (q) ed i coefficienti K_D e K_{OM} calcolati sono riportati in Tabella 8.78.

Tabella 8.78 – Concentrazione residua in fase liquida ($\text{THC-COOH}_{\text{RES}}$), capacità di bioadsorbimento (q) e coefficienti di bioadsorbimento specifici (K_D (l/kgSST), K_{OM} (l/kgSSV)) relativi al THC-COOH

tempo (h)	THC-COOH			
	$\text{THC-COOH}_{\text{RES}}$ [ng/l]	q [ng/kg]	$\log K_D$	$\log K_{OM}$
0.5	750	139657	2,34	2,45
1	847	0	-	-
4	813	0	-	-
8	780	0	-	-
24	479	0	-	-
48	178	0	-	-

Dal grafico in Figura 8.103 è possibile notare come solo in corrispondenza del batch a ½ h si osserva rimozione del THC-COOH per adsorbimento (circa 140000 ng/kg). La rimozione del THC-COOH dalla fase liquida, come osservato precedentemente avviene solo per volatilizzazione ed in minima parte per degradazione biologica.

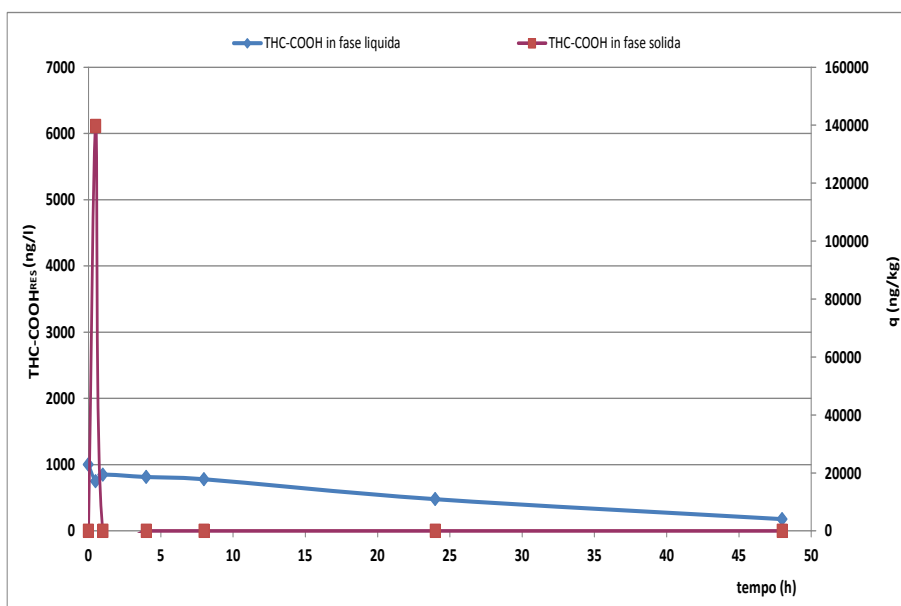


Figura 8.103 – Ripartizione del THC-COOH tra fase liquida ($\text{THC-COOH}_{\text{RES}}$) e fase solida (q) in funzione del tempo

9. SINTESI DEI RISULTATI E CONFRONTI

9.1 – Introduzione

In questo capitolo è riportata la sintesi dei risultati ottenuti al fine di identificare e discutere ogni possibile correlazione delle attività svolte in scala reale e di quelle in scala di laboratorio. I risultati sono riportati come efficienza di rimozione media ottenuta nel corso del monitoraggio a scala reale e come valore medio dei dati ricavati dalle prove batch in scala di laboratorio.

9.2 – Sintesi dei risultati sperimentazione in scala reale

Il monitoraggio presso l'impianto di depurazione oggetto dello studio ha evidenziato che sia nella vasca a fanghi attivi che nel sedimentatore secondario (Tabella 9.1) gli interferenti endocrini oggetto di indagine vengono rimossi in quantità variabile.

Per quanto riguarda la famiglia degli Alchilfenoli e Fenoli sostituiti, è stata osservata una rimozione media del 4-NP solo nel sedimentatore secondario pari a circa il 30 %; il BPA, invece, viene rimosso sia nella vasca a fanghi attivi (60 %) che nel sedimentatore secondario (70 %).

Tabella 9.1 – Rimozione media degli Interferenti Endocrini valutata su scala reale

	Impianto di depurazione	
	Fanghi Attivi	Sedimentatore secondario
4-NP	--	30 %
BPA	60 %	70 %
E1	100 %	80 %
E2	--	--
EE2	40 %	90 %

Gli estrogeni (E1 ed EE2) vengono rimossi sia nella vasca a fanghi attivi che nel sedimentatore secondario; per quanto riguarda l'E2, invece, non sono è stato possibile quantificare la rimozione a causa della completa degradazione ad E1.

Le sostanze ad uso terapeutico-d'abuso, parimenti, sono rimosse in quantità variabile nella vasca a fanghi attivi e nel sedimentatore secondario; in particolare, l'Amfetamina viene rimossa per circa il 56 % e il 40 % rispettivamente mentre il THC-COOH per circa il 40 % in entrambi i bacini.

Tabella 9.2 – Rimozione media delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso valutata su scala reale

	Impianto di depurazione	
	Fanghi Attivi	Sedimentatore secondario
AM	56 %	40 %
MET	--	80 %
BEG	--	70 %
THC-COOH	40 %	40 %

9.3 – Sintesi dei risultati sperimentazione in scala di laboratorio

La sperimentazione in scala di laboratorio ha permesso di valutare quali meccanismi prendono parte alla rimozione dei microinquinanti organici emergenti dalle acque reflue. Gli interferenti endocrini, a meno del 4-NP, vengono rimossi per volatilizzazione, adsorbimento ai fiocchi di fango e per degradazione biologica in quantità variabile in funzione delle proprietà chimico-fisiche di ciascuna sostanza (Tabella 9.3). In particolare, la volatilizzazione contribuisce per circa il 77 % alla rimozione del BPA e per circa il 30 – 35 % nella rimozione degli estrogeni.

Tutti gli Interferenti Endocrini investigati vengono rimossi per adsorbimento ai fiocchi di fango, in percentuali variabili; in particolare il BPA per circa il 16 % rispetto alla quantità totale in ingresso, l'E1 per circa il 28 %, l'E2 per circa il 70 % e l'EE2 per circa il 40 %.

Tabella 9.3 – Rimozione media degli Interferenti Endocrini valutata a scala di laboratorio

Prove in batch			
	Volatilizzazione	Adsorbimento	Degradazione
4-NP	--	--	--
BPA	76,5 %	15,8 %	4,8 %
E1	33,6 %	27,6 %	31,3 %
E2	29,5 %	68,9 %	--
EE2	35,6 %	39,3 %	14,8 %

La degradazione biologica interviene solo per il 5 % nella rimozione del BPA, per circa il 30 % per l'E1 e per circa il 15 % per l'EE2. Dal bilancio di massa, il 17 β -Estradiolo, invece, sembra non essere rimosso per via biologica dalle acque reflue; in realtà non è stato possibile quantificare la rimozione dell'E2 in quanto questo viene degradato in E1, confermando quanto già osservato per il monitoraggio in scala reale.

Il meccanismo prevalente per la rimozione delle sostanze ad uso terapeutico-d'abuso (Tabella 9.4) dalle acque reflue è la volatilizzazione. L'Amfetamina e di Metamfetamina, essendo caratterizzate dalla stessa costante di Henry, sono rimosse per volatilizzazione nella stessa quantità e pari a circa il 35 %. La Benzoilecgonina viene rimossa per volatilizzazione per circa il 19 %, mentre il THC-COOH per circa il 56 %.

Tabella 9.4 – Rimozione delle Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso valutata a scala di laboratorio

Prove in batch			
	Volatilizzazione	Adsorbimento	Degradazione
AM	35 %	46,2 %	--
MET	35,2 %	--	--
BEG	19,1 %	12,8 %	--
THC-COOH	56,2 %	6,7 %	3,5 %

Per l'Amfetamina, il meccanismo di rimozione prevalente è risultato essere l'adsorbimento ai fiocchi di fango; la Benzoilecgonina e il THC-COOH, invece, vengono rimossi per adsorbimento solo per circa il 13 % ed il 7 % rispettivamente.

Le Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso investigate, infine, hanno mostrato un comportamento refrattario alla degradazione biologica, a meno del THC-COOH, per cui la rimozione per via biologica ha contribuito per circa il 4 % rispetto alla quantità totale in ingresso al sistema.

9.4 – Confronti tra scala reale e scala di laboratorio

I risultati ottenuti a scala reale e a scala di laboratorio sono stati confrontati per cercare identificare e discutere ogni possibile correlazione delle attività svolte.

Dal confronto dei risultati ottenuti in scala reale e in scala di laboratorio per gli Interferenti Endocrini, è possibile notare quanto segue:

- ✓ la rimozione in scala reale ha evidenziato che il BPA è rimosso nel sedimentatore secondario in quantità leggermente superiore rispetto alla vasca a fanghi attivi. La sperimentazione in scala di laboratorio conferma che la rimozione del BPA avviene principalmente per volatilizzazione, e a meno della quantità volatilizzata, più per adsorbimento che per degradazione biologica;
- ✓ l'Estrone viene completamente rimosso nella vasca a fanghi attivi dell'impianto di depurazione oggetto dello studio e per circa l'80 % nel sedimentatore secondario. I dati ottenuti in scala di

laboratorio, invece, hanno evidenziato che i meccanismi di rimozione investigati contribuiscono in egual misura alla rimozione dell'E1 dalle acque reflue;

- ✓ non è stato possibile valutare l'efficienza di rimozione dell'E2 in scala reale né per la vasca a fanghi attivi e né per il sedimentatore secondario, probabilmente a casua della completa degradazione ad E1; in scala di laboratorio, è stato riscontrato che l'E2 viene rimosso parzialmente per volatilizzazione e in quantità prevalente per adsorbimento. Tuttavia, bisogna considerare, come per la scala reale, che in quota parte di E2 viene degradata ad E1 e che quindi non viene computata nel bilancio complessivo;
- ✓ per l'EE2, infine, si osserva una maggiore rimozione per adsorbimento ai fiocchi di fango sia in scala reale che in scala di laboratorio, a meno ovviamente dell'effetto scala.

Tabella 9.5 – Confronto tra la rimozione media ottenuta per gli Interferenti Endocrini in scala reale e in scala di laboratorio

	Impianto di depurazione			Prove batch	
	Fanghi Attivi	Sedimentatore secondario	Volatilizzazione	Adsorbimento	Degradazione
4-NP	--	30 %	--	--	--
BPA	60 %	70 %	76,5 %	15,8 %	4,8 %
E1	100 %	80 %	33,6 %	27,6 %	31,3 %
E2	--	--	29,5 %	68,9 %	--
EE2	40 %	90 %	35,6 %	39,3 %	14,8 %

Per le sostanze ad uso terapeutico-d'abuso, il confronto dei risultati mette in evidenza che l'Amfetamina viene rimossa nella vasca a fanghi attivi per circa il 56 %; confrontando questo valore con i dati ottenuti in scala di laboratorio è possibile ipotizzare che la rimozione dell'AM nella vasca a fanghi attivi avvenga per adsorbimento ai fiocchi di fango e non per degradazione biologica della sostanza.

Per quanto riguarda la Metamfetamina, in scala reale non è stata osservata una rimozione nella vasca a fanghi attivi, in linea con quanto ottenuto in scala di laboratorio. La rimozione nel sedimentatore secondario, tuttavia, dimostra che quota parte di MET in soluzione viene rimossa per adsorbimento ai fanghi, così come dimostrato anche dalle modeste percentuali di rimozione ottenute in scala di laboratorio.

Tabella 9.6 – Confronto tra la rimozione media ottenuta per le Sostanze ad uso terapeutico-d'abuso in scala reale e in scala di laboratorio

	Impianto di depurazione			Prove batch	
	Fanghi Attivi	Sedimentatore secondario	Volatilizzazione	Adsorbimento	Degradazione
AM	56 %	40 %	35 %	46,2 %	--
MET	--	80 %	35,2 %	--	--
BEG	--	70 %	19,1 %	12,8 %	--
THC-COOH	40 %	40 %	56,2 %	6,7 %	3,5 %

Per la Benzoilecgonina, in scala reale è stata osservata una rimozione solo nel sedimentatore secondario; le prove batch in scala di laboratorio sembrano confermare che la BEG viene rimossa per adsorbimento ai fiocchi fango e non per degradazione biologica, così come osservato anche in scala reale.

Il THC-CCOH, infine in scala reale sembra essere stato rimosso nella stessa quantità sia nella vasca a fanghi attivi che nel sedimentatore secondario. In scala di laboratorio, invece, la volatilizzazione è il meccanismo prevalente di rimozione, mentre l'adsorbimento ai fiocchi di fango e la degradazione biologica contribuiscono in minima parte alla rimozione dalle acque reflue.

10. CONCLUSIONI

La presente attività sperimentale ha avuto l'obiettivo di individuare la presenza di alcuni microinquinanti organici emergenti nelle acque reflue civili e le potenzialità di rimozione in un impianto di depurazione di piccola capacità (sperimentazione in scala reale), nonché di individuare i processi di rimozione a carico di una vasca a fanghi attivi simulata in reattori batch (sperimentazione in scala di laboratorio).

Lo studio è stato effettuato su un impianto di depurazione individuato nel territorio del Comune di Roma, in funzione della tipologia di acque reflue che vengono convogliate allo stesso. Dalle informazioni in possesso del Gestore inerente la rete fognaria è stato possibile ricostruire il bacino fognario afferente all'impianto. Attraverso i dati ottenuti dalla Camera di Commercio, dalla Provincia di Roma e dal Gestore del servizio, sono state censite tutte le attività produttive, industriali e commerciali presenti nel bacino fognario; riportandole su una mappa è stato possibile valutarne la distribuzione spaziale all'interno di esso. L'analisi territoriale è stata di fondamentale importanza per comprendere il contesto urbano in cui l'impianto di depurazione è inserito: in base ad essa è stato possibile osservare una distribuzione disomogenea delle attività produttive, commerciali e industriali nel bacino fognario individuato.

Dalle informazioni desunte sulla rete fognaria e in seguito all'analisi territoriale, il bacino è stato suddiviso in 4 sottobacini. In ognuno di essi sono stati individuati i punti di campionamento rappresentativi, sui quali sono stati effettuati campionamenti puntuali al fine di determinare e correlare le caratteristiche delle acque reflue con le attività produttive, commerciali e industriali presenti in esso. I risultati della caratterizzazione, in termini di macrodescrittori, hanno mostrato differenze nella tipologia di refluo originato da ogni sottobacino; in particolare il sottobacino A e il sottobacino B recapitano in rete fognaria reflui prevalentemente di natura mista (civile e commerciale), mentre i sottobacini C e D reflui con caratteristiche più vicine a quelle di un tipico refluo civile.

Sui campioni prelevati in rete fognaria sono state misurate le concentrazioni di interferenti endocrini. Correlando queste ultime con la distribuzione delle attività commerciali, produttive ed industriali in ciascun sottobacino è stato possibile confermare i risultati dell'analisi territoriale e della caratterizzazione del refluo. In particolare, la presenza del 17α -Etinilestradiolo, in concentrazioni superiori agli altri analiti, nei sottobacini C e D, ne ha evidenziato la vocazione civile, mentre la presenza del Bisfenolo A, dell'Estrone e del 17α -Etinilestradiolo nei sottobacini A e B ha confermato la vocazione mista (civile e commerciale).

Successivamente è stata effettuata una prima campagna di monitoraggio del refluo in ingresso e in uscita dall'impianto di depurazione oggetto dello studio, al fine di valutare le quantità di interferenti endocrini in ingresso e in uscita e di conseguenza, la quantità di ciascun analita rimossa dall'impianto. Le analisi hanno evidenziato che gli Interferenti Endocrini maggiormente presenti sia in ingresso all'impianto che in uscita dallo stesso sono il Bisfenolo A e il 17α -Etinilestradiolo, a conferma della natura mista delle acque reflue convogliate presso lo stesso.

Successivamente, per valutare il principale processo coinvolto nella rimozione dei microinquinanti organici emergenti, è stata condotta una campagna di monitoraggio ingresso/uscita rispettivamente dalla vasca biologica e dal sedimentatore secondario. Per poter calcolare le efficienze di rimozione nella vasca a fanghi attivi e nel sedimentatore secondario, sono state effettuate delle verifiche idrodinamiche su entrambi i reattori, utilizzando come tracciante il Carbonato di Litio, al fine di determinare i tempi di residenza reali dei reflui nei bacini.

L'analisi dei dati delle prove idrodinamiche hanno permesso di individuare un tempo di residenza idraulico reale pari a circa 8 ore nella vasca biologica e a circa 1 ora e 40 minuti nel sedimentatore secondario. Le prove hanno evidenziato, inoltre, la presenza di volume morto pari al 9 % rispetto al volume totale di reflui e di un 7% di bypass di portata rispetto alla portata in ingresso; nel sedimentatore secondario è stato rilevato un 40% di volume morto rispetto al volume totale dei reflui.

Le analisi effettuate sui campioni prelevati in ingresso e in uscita dalla vasca a fanghi attivi e dal sedimentatore secondario, nonché dalla linea di ricircolo del sedimentatore secondario, hanno evidenziato la presenza dei contaminanti oggetto dello studio in quasi tutti i campioni. In particolare, tutte le sostanze ad uso terapeutico-d'abuso monitorate sono caratterizzate da concentrazioni in ingresso ai reattori in media

superiori, anche di un ordine di grandezza, a quelle degli interferenti endocrini. L'analita maggiormente rilevato nei campioni prelevati in ingresso sia alla vasca biologica sia al sedimentatore secondario è l'Amfetamina; tra gli interferenti endocrini, quelli caratterizzati dalle concentrazioni maggiori in ingresso alla vasca biologica e in ingresso al sedimentatore secondario sono stati il Bisfenolo A, il 17 α -Ethinilestradiolo, e il 4-Nonilfenolo. Tutti i contaminati analizzati, inoltre, hanno mostrato variabilità temporale delle concentrazioni in arrivo all'impianto di depurazione.

Per quanto riguarda, invece, i campioni prelevati in uscita dai bacini, dalle analisi si evince in uscita dalla vasca biologica e dal sedimentatore secondario, tutte le sostanze in esame non subiscono una rimozione completa. Nello specifico, nei campioni prelevati in uscita sia dalla vasca a fanghi attivi sia dal sedimentatore secondario, gli analiti caratterizzati dalle maggiori concentrazioni sono stati il 4-Nonilfenolo per gli interferenti endocrini, e l'Amfetamina per le sostanze ad uso terapeutico-d'abuso.

Dal calcolo delle efficienze di rimozione degli analiti è emerso che, nonostante tutti i contaminanti vengono rimossi in quantità variabili, tuttavia sono stati rilevati anche valori negativi. Le efficienze di rimozione negative sono, per la maggior parte delle sostanze, da imputare all'adsorbimento e successivo rilascio di esse dai fiocchi di fango presenti nei reattori. Nel caso del 4-NP e del THC-COOH tale fenomeno può essere attribuito anche alla biodegradazione di alcune sostanze, quali ad esempio i Nonilfenoli Polietossilati (NPnEO) per il primo e il THC per il secondo, che durante il trattamento biologico originano, tra i metaboliti della biodegradazione, proprio gli analiti in esame.

Il caso studio ha comunque consentito di verificare che gli impianti di trattamento delle acque reflue, nonostante non siano progettati con tali finalità, presentano discrete capacità di rimozione dei composti organici emergenti presenti in tracce, anche se variabili in relazione alle caratteristiche chimiche della sostanza in esame:

1. il BPA rimosso nella vasca a fanghi attivi è pari a circa il 60% della quantità totale in ingresso; EE2 è rimosso, invece, prevalentemente nel sedimentatore secondario (circa il 40% del totale in ingresso all'impianto);
2. tutti i metaboliti di sostanze ad uso terapeutico – d'abuso analizzati vengono parzialmente rimossi nell'impianto di depurazione; la vasca a fanghi attivi rimuove Amfetamina e THC-COOH, in percentuali pari rispettivamente al 56% e al 35% rispetto al totale in ingresso all'impianto; Metamfetamina e Benzoilecgonina vengono abbattute, invece, nel sedimentatore secondario, rispettivamente del 40% e del 10% della quantità totale in ingresso all'impianto;
3. 4-Nonilfenolo, Estrone e 17 β -Estradiolo si ritrovano nell'effluente depurato senza subire alcun processo di rimozione.

La sperimentazione in scala di laboratorio ha evidenziato che la rimozione dei microinquinanti organici emergenti avviene per effetto combinato di volatilizzazione, adsorbimento ai fiocchi di fango e successiva degradazione da parte della biomassa. In particolare, per i microinquinanti organici emergenti oggetto dello studio è emerso che la ripartizione tra la quantità adsorbita e la quantità degradata è funzione della concentrazione iniziale del contaminante, delle proprietà chimico-fisiche delle sostanze e del tempo di contatto tra i fanghi attivi e inattivi e la soluzione contaminata.

In particolare, attraverso le prove batch è stato possibile valutare che:

1. tutte le sostanze investigate vengono rimosse in quantità variabile per volatilizzazione, in funzione della costante di Henry che caratterizza ciascuna sostanza. Il BPA e il THC-COOH sono le sostanze che volatilizzano in maggiore quantità rispetto alla massa totale in ingresso al sistema e pari rispettivamente a circa il 77 % e il 57 %. L'E1, l'E2, l'EE2, l'AM e la MET vengono rimossi in un range compreso tra il 30 % ed il 35 %, mentre la BEG viene rimossa per volatilizzazione solo per circa il 20 %;
2. la rimozione per adsorbimento contribuisce per circa il 70 % alla rimozione dell'E2 dalla fase liquida; bisogna considerare tuttavia che la quantità di E2 trasferita dalla fase liquida alla fase solida può essere influenzata dalla quantità di E2 che si degrada in E1. L'E1, l'EE2 e l'AM vengono rimossi per

adsorbimento in quantità variabile e pari rispettivamente a circa il 30 %, il 40 % ed il 46 %. Il BPA, la BEG e il THC-COOH, invece, hanno mostrato scarsa affinità all'adsorbimento ai fiocchi di fango, essendo stati rimossi solo per circa il 16 %, il 13 % ed il 7 % rispettivamente. La MET, infine, non risulta essere rimossa per adsorbimento;

3. le sostanze che vengono rimosse per degradazione biologica sono il BPA (circa 5 %), l'E1 (circa il 31 %), l'EE2 (circa 15 %) e il THC-COOH (circa il 4 %). Per tutte le altre sostanze, non è stato riscontrata rimozione per degradazione biologica;
4. la MET e la BEG sono le sostanze che si ritrovano in maggiore quantità in soluzione al termine delle prove batch e pari rispettivamente a circa il 62 % e il 70 %, non essendo stata riscontrata per la prima né rimozione per adsorbimento ai fiocchi di fango e né per degradazione biologica e per la seconda esigue quantità rimosse solo per volatilizzazione e per adsorbimento ai fanghi. Per il BPA, l'E1, l'EE2 e il THC-COOH, per i quali la rimozione avviene per effetto combinato di volatilizzazione, adsorbimento ai fiocchi di fango e degradazione biologica, la quantità residua in soluzione è pari a circa il 3 %, l'8 %, il 10 % ed il 34 % rispettivamente. Infine, per l'AM, che viene rimossa solo per volatilizzazione e adsorbimento, la quantità residua in soluzione rispetto alla quantità in ingresso al sistema è pari a circa il 20 %. L'unico analita che non è stato rilevato nelle acque reflue al termine delle prove batch è l'E2.

Le prove batch, quindi, hanno mostrato che una vasca a fanghi attivi simulata attraverso l'utilizzo di reattori discontinui non riesce ad eliminare completamente i microinquinanti organici emergenti dalle acque reflue. Questo comporta un duplice effetto negativo sull'ambiente:

- ✓ in primo luogo, la quota parte che si ritrova in soluzione a seguito della degradazione biologica viene rilasciata in corpo idrico superficiale causando possibili alterazioni alla fauna acquatica anche a bassissime concentrazioni;
- ✓ la quota parte adsorbita ai fiocchi di fango rappresenta una ulteriore fonte di contaminazione per l'ambiente causata dalla lisciviazione dei microinquinanti organici emergenti accumulati nei fanghi qualora questi vengano riutilizzati in agricoltura.

Le criticità emerse durante l'attività di ricerca sono state:

- ✓ l'individuazione delle fonti e delle vie di contaminazione;
- ✓ la messa a punto della procedura di estrazione dei microinquinanti organici emergenti dalle acque reflue e successiva determinazione analitica, non essendo disponibile, allo stato attuale, una procedura standardizzata;
- ✓ l'impossibilità di effettuare un campionamento medio-composito (24 h) dei microinquinanti organici emergenti di interesse nella rete fognaria selezionata al fine di valutarne la variabilità temporale;
- ✓ la quantificazione dei microinquinanti organici emergenti che si accumulano nei fanghi di supero dell'impianto di depurazione e al termine delle prove batch.

Le prospettive future e le necessità degli approfondimenti sia della presente attività sperimentale che in generale della ricerca inerente i microinquinanti organici emergenti riguardano:

- ✓ studi tossicologici, a completamento di quelli già esistenti, al fine di individuare gli effetti negativi che queste sostanze possono esercitare sulla fauna acquatica e sull'uomo e medio-lungo termine;
- ✓ i limiti allo scarico in rete fognaria e in corpo idrico superficiale tali da non alterare le caratteristiche qualitative del corpo idrico ed evitare il bioaccumulo del biota e nei sedimenti;
- ✓ l'individuazione di sistemi di trattamento terziari in grado di ridurre al di sotto dei limiti allo scarico (qualora identificati) le concentrazioni nell'effluente;
- ✓ la valutazione del destino dei fanghi in relazione alla quantità di microinquinanti organici emergenti accumulata al loro interno.

In conclusione, si può affermare che la rimozione dei microinquinanti organici emergenti oggetto dello studio, risulta solo parziale, a dimostrazione che gli impianti di trattamento convenzionali delle acque reflue non sono in grado di abbattere completamente tali contaminanti (in quanto non originariamente progettati con tale finalità). Questi composti si ritrovano, di conseguenza, nei corpi idrici recettori potenzialmente attivi e quindi pericolosi sia per l'uomo che per l'ambiente.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

A

- Ahel M., Giger W., Kock M., 1994. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in aquatic environment - I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research* 28, 1131-1142.
- Andersen H.R., Hansen M., Kjølholt J., Stuer-Lauridsen F., Ternes T., Halling-Sørensen B., 2005. Assessment of importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment. *Chemosphere* 61, 139-146.
- APHA, AWWA, WEF, Standard Method for the examination of water and wastewater (21st Edition). Washington DC, 2005.
- Auriol M., Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D., Adams C.D., Surampalli R.Y., 2006. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry* 41, 525-539.

B

- Baronti C., Curini R., D'Ascenzo G., Di Corcia A., Gentili A., Samperi R., 2000. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river water. *Environmental Science and Technology* 34, 5059-5066.
- Bertanza G., Pedrazzani R., Dal Grande M., Papa M., Zambarda V., Montani C., Steimberg N., Mazzoleni G., Di Lorenzo D., 2011. Effect of biological and chemical oxidation on the removal of estrogenic compounds (NP and BPA) from wastewater: An integrated assessment procedure. *Water Research* 45, 2473-2484.
- Bertanza G., Pedrazzani R., Zambarda V., 2009. I microinquinanti organici nelle acque di scarico urbane: presenza e rimozione. *Ingegneria Ambientale*, 48.
- Birkett J.W., 2003. Sources of Endocrine Disrupters. In IWA Publishing, *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, pp. 35-57.
- Boleda M.R., Galceran M.T., Ventura F., 2007. Trace determination of cannabinoids and opiates in wastewater and surface waters by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1175, 38-48.
- Boni M.R., 2007. Fenomeni di inquinamento degli ambienti naturali. Principi e metodi di studio. Carocci Editore.

C

- Carballa M., Omil F., Lema J., Llompart M., Garcí'a-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38, 2918-2926.
- Cargouët M., Perdiz D., Moutassim-Souali A., Tamisier-Karolak S.L.Y., 2004. Assessment of River contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). *Science of the Total Environment* 324, 56-66.
- Castiglioni S., Zuccato E., Chiabrando C., Fanelli R., Bagnati R., 2006. Identification and measurement of illicit drugs and their metabolites in urban wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 78, 8421-8429.
- Chen J., Huang X., Lee D., 2008. Bisphenol A removal by membrane bioreactor. *Process Biochemistry* 43, 451-456.

- Cirja M., Ivashchkin P., Schäffer A., Corvini P.F.X., 2008. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7, 61–78.
- Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O., Kroiss H., 2005. The solids retention time – a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research* 39, 97–106.
- Clara M., Strenn B., Saracevic E., Kreuzinger N., 2004. Adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge. *Chemosphere* 56, 843-851.
- Collivignarelli C., Bertanza G., Bina S., 1995. La verifica idrodinamica nel trattamento delle acque. *Basi teoriche, Procedure di applicazione, Esempi*. Collana Ambiente, vol.8, C.I.P.A. Editore.
- Combalbert S., Hernandez-Raquet G., 2010. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. *Applied Microbiology and Biotechnology* 86, 1671–1692.

D

- Daughton C.G., 2011. Illicit Drugs: Contaminants in the Environment and Utility in Forensic Epidemiology. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 210, 59-110.
- Decreto Legislativo 3 Aprile 2006, n°152 Testo Unico Ambientale.
- De Voogt P., van Hattum B., 2003. Critical factors in exposure modeling of endocrine active substances. *Pure Applied Chemistry* 75 (11-12), 1933-1948.
- Dialynas E., Diamdopoulos E., 2011. The effect of biomass adsorption on the removal of selected pharmaceutical compounds in an immersed membrane bioreactor system. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, DOI 10.1002/jctb.2703.
- Direttiva 91/271/CEE del Consiglio Europeo, del 21 Maggio 1991, concernente il trattamento delle acque reflue urbane.
- Direttiva 98/15/CE della Commissione, del 27 Febbraio 1998, recante modifica della Direttiva 91/271/CEE del Consiglio per quanto riguarda alcuni requisiti dell'Allegato I.
- Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 23 Ottobre 2000, che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque.
- Direttiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive del Consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio

E

- EURAR – European Union Risk Assessment Report, 2002. 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol risk assessment- final report. Volume 10.
- EURAR- European Union Risk Assessment Report, 2003. 4,4-isopropylidenediphenol (bisphenol A) – final report. Volume 37.

F

- Feng Y., Zhang Z., Gao P., Su H., Yu Y., Ren N., 2010. Adsorption behaviour of EE2 (17 α -ethinylestradiol) onto the inactivated sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors. *Journal of Hazardous Materials* 174, 970–976.

- Ferrara F., Funari E., De Felip E., Donati G., Traina M.E., Mantovani A., 2001. Alchilfenoli: valutazione dei rischi per gli ecosistemi acquatici e per la salute umana con particolare riferimento agli effetti endocrini. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*, 37(4), 615-625.
- Fromme H., Kuchler T., Otto T., Pilz K., Muller J., Wenzel A., 2002. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research* 36, 1429-1438.
- Furhacker M., Scharf S., Weber H., 2000. Bisphenol A: emissions from point sources. *Chemosphere* 41, 751-756.

G

- Gómez M.J., Martínez Bueno M.J., Lacorte S., Fernández-Alba A.R., Agüera A., 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66, 993-1002.
- González S., Petrovic M., Barceló D., 2007. Removal of a broad-range of surfactants from municipal wastewater - comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment. *Chemosphere* 67, 335-343.

H

- Hanselman T.A., Graetz D.A., Wilkie A.C., 2003. Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants. *Environmental Science and Technology* 37, 5471-5478.
- Hashimoto T., Onda K., Nakamura Y., Tada K., Miya A., Murakami T., 2007. Comparison of natural estrogen removal efficiency in the conventional activated sludge process and the oxidation ditch process. *Water Research* 41, 2117-2126.
- Hashimoto T., Murakami T., 2009. Removal and degradation characteristic of natural and synthetic estrogens by activated sludge in batch experiments. *Water Research* 43, 573-582.
- Holbrook R.D., Novak J.T., Grizzard T.J., Love N.G., 2002. Estrogen receptor agonist fate during wastewater and biosolids treatment processes: a mass balance analysis. *Environmental Science and Technology* 36, 4533-4539.
- Hollender J., Singer H., Mcardell A., 2008. Polar organic micropollutants in the water cycle. In P. Hlavinek (Ed.), *Dangerous pollutants (Xenobiotics) in urban water cycle: Proceedings of the NATO advanced research workshop on dangerous pollutants (Xenobiotics) in urban water cycle*. Czech Republic: Lednice.
- Huerta-Fontela M., Galceran M.T., Martin-Alonso J., Ventura F., 2008. Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain. *Science of the Total Environment* 397, 31-40.
- Hung N.V., Tateda M., Ike M., Fujita M., Tsuni S., Tanaka M., 2004. Sorption of biodegradation end products of nonylphenol polyethoxylates onto activated sludge. *Journal of Environmental Science* 16, 564-569.

I

- Ifelebuegu A.O., Theophilus S.C., Bateman M.J., 2010. Mechanism evaluation of the sorption properties of endocrine disrupting chemicals in sewage sludge biomass. *International journal of Environmental Science and Technology* 7, 617-622.
- IRIS Integration Risk Information System (USEPA), <http://www.epa.gov/iriswebp/iris/index.html>.

J

- Jin X., Jiang G., Huang G., Liu J., Zhou Q., 2004. Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring. *Chemosphere* 56, 1113-1119.
- Johnson C., Sumpter J.P., 2000. Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works. *Environmental Science and Technology* 35, 4697-4703.
- Johnson A.C., Williams R.J., 2004. A model to estimate influent and effluent concentrations of estradiol, estrone and ethinylestradiol at sewage treatment works. *Environmental Science and Technology* 38, 3694-3658.
- Johnson A.C., Aerni H.R., Gerritsen A., Gilbert M., Giger W., Hylland K., Jürgen M., Nakari T., Pickering A., Suter M.J.F., Svenson A., Wettstein F.E., 2005. Comparing steroid estrogen and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. *Water Research* 39, 47-58.
- Joss. A., Andersen H., Ternes T., Rihle P.R., Siegrist H., 2004. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences of plant optimization. *Environmental Science and Technology* 38, 3047-3055.

K

- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M, Guwy A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research* 43, 363-380.
- Khanal S.K., Xie B., Thompson M.L., Sung S.W., Ong S.K., Van Leeuwen J., 2006. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered system. *Environmental Science and Technology* 40, 6537-6546.
- Kirk L.A., Tyler C.R., Lye C.M., Sumpter J.P., 2002. Changes in estrogenic and androgenic activities at different stages of treatment in wastewater treatment works. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 972-979.

L

- Layton A.C., Greory B.W., Seward J.R., Schultz T.W., Saylor G.S., 2000. Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee U.S.A. *Environmental Science & Technology* 34, 3925-3931.
- Li F., Yuasa A., Obara A., Mathews P.A., 2005. Aerobic batch degradation of 17 β estradiol (E2) by activated sludge: effects of spiking E2 concentration, MLVSS and temperature. *Water Research* 39, 2065-2075.
- Limpiyakorn T., Homklin S., Ong S.K., 2011. Fate of Estrogens and Estrogenic Potentials in Sewerage Systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41, 1231-1270.
- Liu R., Zhou J. L., Wilding A., 2004. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1022, 179 - 189.

M

- Mastroianni N., López de Alda M., Barceló D., 2010. Emerging organic contaminants in aquatic environments: state-of-the-art and recent scientific contributions. *Contribution to Science* 6(2), 193-197.
- Metcalf & Eddy, *Ingegneria delle acque reflue – Trattamento e riuso*, McGraw Hill, 2006.
- Morosini C., 2009. Microinquinanti organici emergenti nelle acque reflue civili: stato dell'arte. *IA Ingegneria Ambientale*, vol. 38, n°10-11.

N

Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H., 2006 Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research* 40, 3297–3303.

O

Oppenheimer J., Stephenson R., 2006. Characterizing the passage of personal care products through wastewater treatment processes. In: 79th Annual Water Environment Federation Technical Exposition and Conference, Dallas, TX.

P

Papaleo B., Caporossi L., De Rosa M., Chiovato L., Ferrari M., Imbriani M., Signorini S., Pera A., 2004. Esposizione professionale a distruttori endocrini: stato dell'arte. *Giornale Italiano di Medicina del Lavoro ed Ergonomia* 26(3), 171-179.

Passino Roberto, Manuale di conduzione degli impianti di depurazione delle acque, Zanichelli/Esac, 1999.

Planas C., Guadayol J.M., Droguet M., Escalas A., Rivera J., Caixach J., 2002. Degradation of polyethoxylated nonylphenol in a sewage treatment plant. Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS. *Water Research* 36, 982-988.

Postigo C., Lopez de Alda M.J., Barcelo D., 2010. Drugs of abuse and their metabolites in the Ebro River basin: occurrence in sewage and surface water, sewage treatment plants removal efficiency, and collective drug usage estimation. *Environment International* 36, 75–74.

R

Regolamento CE n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 18 dicembre 2006, concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'Agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la direttiva 1999/45/CE e che abroga il regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio e il regolamento (CE) n. 1488/94 della Commissione, nonché la direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le direttive 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE della Commissione.

Ren Y.X., Nakano K., Nomura M., Chiba N., Nishimura O., 2007. A thermodynamic analysis on adsorption of estrogens in activated sludge process. *Water Research* 41, 2341–2348.

Richardson SD., 2008. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry* 80, 4373–4402.

Rogers H.R., 1996. Sources, behavior and fate organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Science of the Total Environment* 185, 3-26.

Rosal R., Rodriguez A., Perdigón-Melón J.A., Petre A., García-Calvo E., Gómez M.J., Agüera A., Fernández-Alba A.R., 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research* 44, 578–588.

S

- Saito T., Mase H., Takeichi S., Inokuchi S., 2007. Rapid simultaneous determination of ephedrine, amphetamines, cocaine, cocaine metabolites, and opiates in human urine by GC/MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 43, 358 – 363.
- Schaar H., Clara M., Gans O., Kreuzinger N., 2010. Micropollutant removal during wastewater treatment and a subsequent ozonation step. *Environmental Pollution* 158, 1399–1404.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., 1993. In: Schwarzenbach, R. (Ed.), *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. ISBN 0-471-83941-8.
- Shi J., Fujisawa S., Nakai S., Hosomi M., 2004. Biodegradation of natural and synthetic estrogens by nitrifying activated sludge and ammonia-oxidizing bacterium *Nitrosomonas europaea*. *Water Research* 38, 2323-2330.
- Sigmund Carlo, *Teoria e pratica della depurazione delle acque reflue – Procedure di smaltimento e progettazione*, Dario Flaccovio Editore, 2005.
- Sirini P., *Ingegneria sanitaria-ambientale – Principi, teoria e metodi di rappresentazione*. McGraw-Hill, 2002.
- Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartmell E., Lester J.N., 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International* 34, 1033–1049.
- Stasinakis A.S., Gatidou G., Mamais D., Thomaidis N.S., Lekkas T.D., 2008. Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. *Water Research* 42, 1796–1804.
- Stasinakis A.S., Kordoutis C.I., Tsiouma V.C., Gatidou G., Thomaidis N.S., 2010. Removal of selected endocrine disrupters in activated sludge systems: Effect of sludge retention time on their sorption and biodegradation. *Bioresource Technology* 101, 2090-2095.
- Suarez S., Lema J.M., Omil F., 2010. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research* 44, 3214-3224.
- Sumpter J.P., 1998. Xenoendocrine disrupters-environmental impacts. *Toxicology Letters* 102-103, 337-342.

T

- Taewoo Y., Willie F.H.Jr., 2007. The effect of biomass characteristics on the partitioning and sorption hysteresis of 17 α -ethinylestradiol. *Water Research* 41, 1543-1553.
- Ternes T.A., Stumpf A., Muller J., Haberer K., Wilken R.D., Servos M., 1999. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of Total Environment* 225, 81-90.
- Ternes T.A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H., Joss A., 2004. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research* 38, 4075-4084.
- Ternes T., Joss A., 2006. *Human Pharmaceutical, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. IWA Publishing. London, UK.
- Tyler C.R., Jobling S., Sumpter J.P., 1998. Endocrine disruption in wildlife: a critical review of the evidence. *Critical Reviews in Toxicology*, 28, pp.319.

U

- UNODC (United Nations Office on Drugs and Crime) *World Drug Report*, 2008. URL: <http://www.unodc.org/unodc/en/data-and-analysis/WDR-2008.html>.
- UNODC - United Nations Office on Drugs and Crime, 2009. *World drug report – global illicit drug trends*. United Nations Office on Drugs and Crime, Vienna, Austria, <http://www.unodc.org/unodc/data-and-analysis/WDR.html>.

- UNODC - United Nations Office on Drugs and Crime, 2010. World drug report – global illicit drug trends. Vienna, Austria.
- Urase T., Kikuta T., 2005. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water Research* 39, 1289–1300.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1997. Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. Report No. EPA/630/R-96/012, Washington D.C., pp. 111.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 2011. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v. 4.10. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.

W

- Weigel S., Berger U., Jensen E., Kallenborn R., Thorensen H., Hühnerfuss H., 2004a. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere* 56, 583–592.
- WHO Expert Committee on Drug Dependence, 1993. Twenty-eighth report. Geneva, World Health Organization. WHO Technical Report Series, No. 836.

X

- Xu K., Harper Jr W.F., Zhao D., 2008. 17α -Ethinylestradiol sorption to activated sludge biomass: Thermodynamic properties and reaction mechanism. *Water Research* 42, 3146–3152.

Y

- Yi T., Harper W.F., 2007. The effect of biomass particle characteristics on the partitioning and sorption hysteresis of 17α ethinylestradiol. *Water Research* 41, 1543–1553.

Z

- Zhao J., Li Y., Zhang C., Zeng Q., Zhou Q., 2008. Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 305-311.
- Zuccato E., Chiabrando C., Castiglioni S., Calamari D., Bagnati R., Schiarea S., 2005. Cocaine in surface water: a new evidence-based tool to monitor community drug abuse. *Environmental Health: A Global Access Science Source* 4, 1-7.
- Zuccato E., Castiglioni S., Bagnati R., Chiabrando C., Grassi P., Fanelli R., 2008. Illicit drugs, a novel group of environmental contaminants. *Water Research* 42, 961–968.