

I processi per la rimozione dei contaminanti emergenti

Esistono tecnologie, o sequenze di tecnologie, che consentono di ridurre le concentrazioni di contaminanti emergenti e delle sostanze prioritarie (Dir 2013/39/EU) a livelli inferiori a 1 ng/l. Si richiedono però sempre verifiche sperimentali e studi ad hoc per i contaminanti molto recalcitranti.

Negli ultimi anni è aumentata, nei corpi idrici, la presenza di composti xenobiotici che persistono a lungo in ambiente. Tali numerose e diverse sostanze, accomunate nella definizione di *microinquinanti organici*, sono presenti in concentrazioni molto basse (< ng/l - µg/l), in grado di determinare effetti negativi, accertati o presunti. Tra questi, *pesticidi, prodotti chimici industriali, prodotti farmaceutici, ormoni steroidei* ecc. [1].

In ambito europeo esiste la lista delle *sostanze prioritarie*, per le quali sono già definiti a livello europeo degli *standard di qualità ambientale (SQA)*. A fianco di queste, vi è poi la classe dei *contaminanti emergenti*, sostanze non ancora regolamentate, ma che potrebbero diventarlo, in base a studi e indagini circa la loro presenza, persistenza, l'eco-tossicità e gli effetti sulla salute umana. Nella lista di sostanze prioritarie, di cui alla Dir 2013/39/EU, sono comprese 45 sostanze, alcune delle quali riportate in *tabella 1*. Per quanto attiene agli emergenti, la *Watch List* della decisione UE 2015/495 contiene 10 contaminati tra i quali farmaci (diclofenac), ormoni (17α-etinilestradiolo e 17β-estradiolo), insetticidi ed erbicidi.

La quantificazione e previsione dei rendimenti conseguibili con le tecnologie oggi disponibili risulta un tema complesso e contraddittorio. In questo articolo si inquadrano, in estrema sintesi, gli elementi fondamentali che determinano la rimozione di microinquinanti organici negli impianti di potabilizzazione e depurazione e si riportano tre casi di specie, a scala reale o pilota, riferiti ad acque di approvvigionamento, reflue e fanghi.

Meccanismi di rimozione e criticità

L'efficacia dei trattamenti dipende in primo luogo da caratteristiche e proprietà dei microinquinanti (peso molecolare, solubilità, volatilità, polarità, adsorbibilità e biodegradabilità) e dalle condizioni operative dei processi, che possono essere di tipo fisico, chimico e biodegradativo, oltre che da effetti sinergici o antagonisti dovuti alla compresenza di altri inquinanti. Solo i trattamenti di biodegradazione e di ossidazione possono portare, in teoria, alla mineralizzazione

completa dei contaminanti. Nella realtà, possono esservi situazioni di degradazione incompleta e formazione di prodotti intermedi.

Gli altri meccanismi di trattamento portano, invece, al trasferimento dei contaminanti da una fase ad un'altra (ad es. per adsorbimento su carbone attivo) o la loro separazione/concentrazione (ad es. i retentati dei trattamenti a membrane o il materiale separato per sedimentazione). Il comportamento dei microinquinanti negli impianti di trattamento è caratterizzato da ampi margini di incertezza dovuti a:

- presenza in matrici complesse e multicomponenti
- concentrazioni dei contaminanti variabili nel tempo
- risultati pubblicati ottenuti in condizioni controllate o poco rappresentative delle condizioni impiantistiche
- difficoltà di studio, per le basse concentrazioni, compresenza in più fasi e limitata accuratezza analitica.

Nelle filiere standard degli impianti di potabilizzazione da acque superficiali sono presenti processi potenzialmente adeguati per rimuovere microinquinanti. Le fasi di chiariflocculazione e filtrazione

(CFC) rimuovono solidi colloidali e sospesi e possono quindi rimuovere anche microinquinanti su essi adsorbiti.

Tanto i trattamenti ossidativi (O₃, AOP ecc.), che i trattamenti di adsorbimento su carbone attivo rappresentano soluzioni di ampia efficacia sui microinquinanti. La resa di entrambi i processi dipende da aspetti progettuali, quali tipo/dose e tempo di contatto per gli agenti ossidanti e tipo/porosità per i carboni attivi, e dalle condizioni operative, tra cui la presenza di altri composti. Rimozioni molto elevate sono conseguibili con trattamenti a membrana, in ragione del peso molecolare della sostanza di interesse. Rese prossime al 100% possono essere generalmente ottenute con membrane di nanofiltrazione (NF) o osmosi inversa (OI), grazie a meccanismi di staccatura dimensionale, repulsione elettrica e adsorbimento. Gli attuali impianti di depurazione dei reflui non sono progettati come barriera completa per rimuovere microinquinanti organici, pur ottenendo per alcuni di questi delle significative rimozioni. Nei processi biologici, corpo centrale di un impianto di depurazione, i meccanismi di rimozione sono:

- la biodegradazione, con mineralizzazione completa o parziale della sostanza
 - la rimozione per via fisica o fisico-chimica, per inglobamento nelle matrici solide e/o adsorbimento, ad es. nei/sui fiocchi di fango attivo allontanati dal processo biologico.
- La biodegradabilità di alcune sostanze organiche prioritarie è dimostrata [2] per condizioni operative tuttavia non

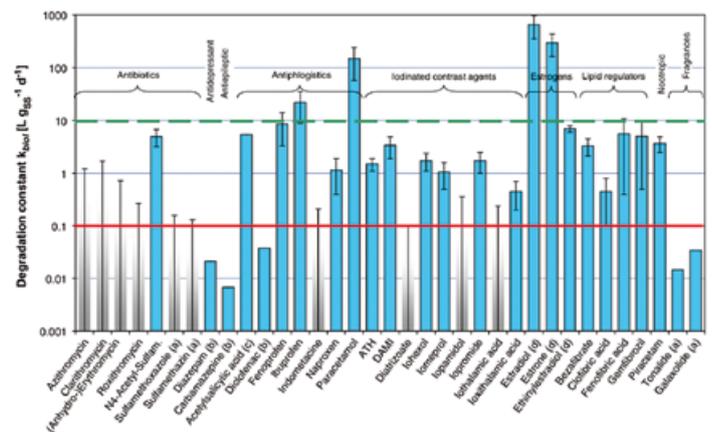
TAB. 1
CONTAMINANTI
EMERGENTI

Esempi di sostanze prioritarie e relativo SQA. AA: media annua; CMA: concentrazione massima ammissibile.

Sostanze Prioritarie	SQA-AA (µg/L)	SQA-CMA (µg/L)	Identificata come sostanza pericolosa
4-Nonilfenolo	0,3	2,0	X
Ottifenoli	0,1	Non applicabile	
Benzo(a)pirene	1,7 x 10 ⁻⁴	0,27	X
PFOS e derivati	6,5 x 10 ⁻⁴	36	X

FIG. 1
CONTAMINANTI
EMERGENTI

Biodegradabilità di alcuni contaminanti emergenti [3].



confrontabili con quelle di un impianto di depurazione municipale (elevate concentrazioni, colture batteriche selezionate). La *figura 1* riporta la costante di biodegradazione di farmaci, ormoni e fragranze, ottenuta su fanghi attivi provenienti da un impianto di depurazione di acque reflue municipali [3]. Le sostanze sono suddivise in: non biodegradabili (kbiol < 0,1 1/gSS/d, parzialmente biodegradabili (0,1 < kbiol < 10 1/gSS/d) e biodegradabili (kbiol > 10 1/gSS/d). Si può osservare tanto la diversa entità di biodegradazione nell'ambito dei farmaci, che la presenza di sostanze non biodegradabili o per le quali i risultati non siano significativi.

Casi di studio

Rimozione di Pfas da acque potabili
Le sostanze perfluoroalchiliche (Pfas, acronimo di *Per and Poly-Fluorinated Alkyl Substances*) sono caratterizzate da stabilità termica, chimica e biologica che le rende altamente persistenti in ambiente, con concentrazioni nelle acque superficiali e sotterranee tra 0,7 e 200 ng/l [4]. Queste sostanze si distribuiscono sulla fase solida, con entità dipendente dal composto e via via minore per Pfos, Pfoa, Pfhxa e Pfab. Grazie a questa loro caratteristica, come citato, si può osservare una rimozione di queste sostanze nell'ambito dei trattamenti di CFC su acque superficiali. Xiao et al. (2013) hanno ottenuto rimozioni massime intorno al 40% di Pfos (C0 = 100 µg/l), dosando solfato di alluminio (110 mg/l) in acqua superficiale sintetica [5]. Alcuni studi su acque superficiali hanno analizzato la rimozione di Pfas per adsorbimento su GAC (*Granular Activated Carbon*). Questo processo,

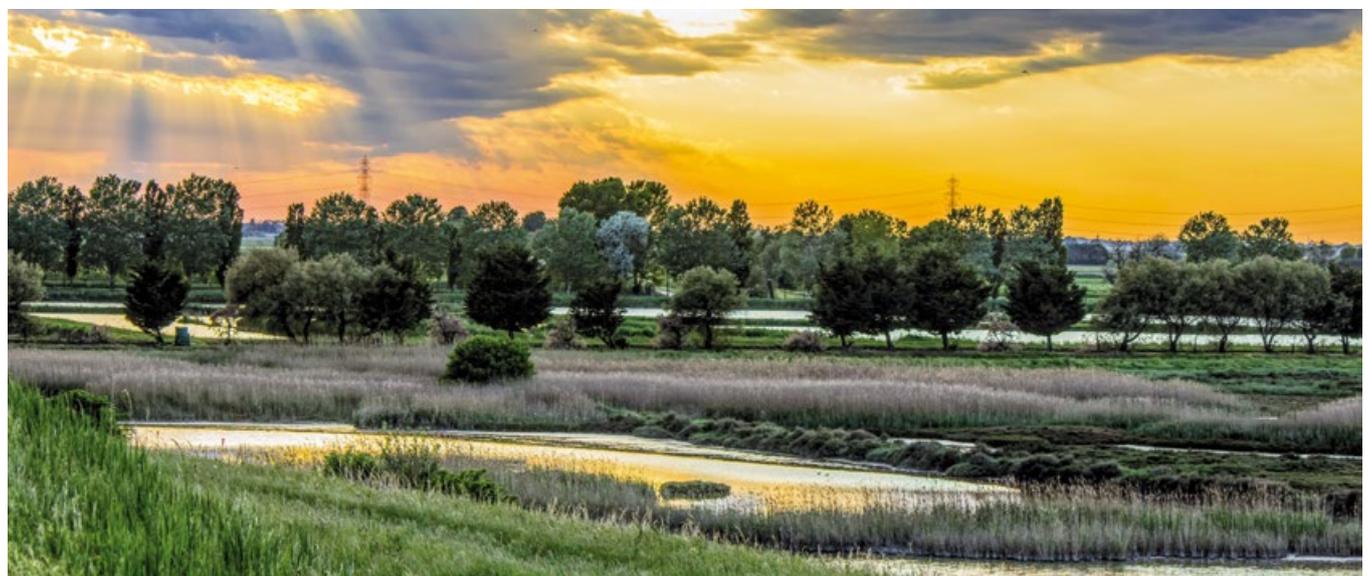
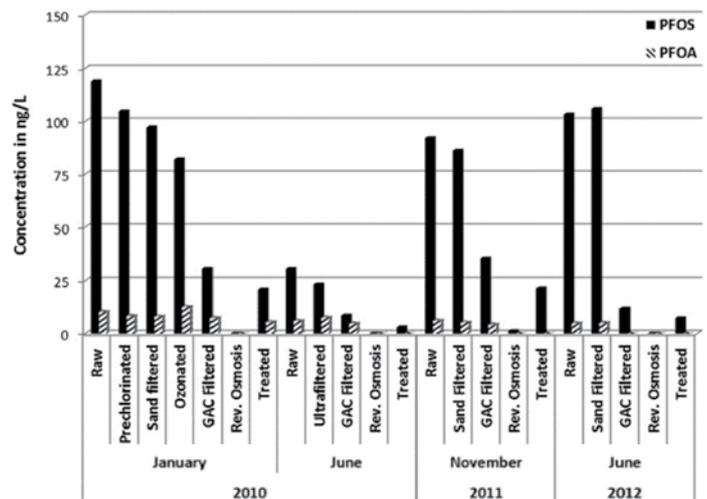
nell'impianto di potabilizzazione a piena scala di Leiduin, ha dimostrato un'elevata rimozione per Pfoa e Pfos, maggiore per quest'ultimo la cui concentrazione influente (10 ng/l) è stata ridotta a valori inferiori a 1 ng/l, con due stadi in serie [6]. Diversi studi sulla rimozione di Pfas in acque potabili a piena scala dimostrano che i processi di ossidazione basati su ozono non sono molto efficaci. Con trattamenti a membrana, si sono rilevate rese del 94-99% su Pfos (Cin = 100 µg/l) con NF ed efficienze maggiori del 99% con OI, come nella linea di impianto di potabilizzazione di Barcellona (*figura 2*), raggiungendo concentrazioni inferiori a 1 ng/l [8].

Rimozione di farmaci da acque municipali
L'uso di farmaci determina l'escrezione con le urine di una frazione di essi, o dei loro metaboliti. La rimozione dei farmaci all'interno degli impianti di depurazione municipali convenzionali è molto variabile. Una lunga

sperimentazione condotta presso l'impianto di depurazione di Milano Nosedo nell'ambito del progetto europeo MBR-Train (periodo 2007-2009), ha confrontato le rimozioni ottenute sull'impianto a piena scala, dotato di filtrazione terziaria e disinfezione con acido peracetico e un impianto pilota MBR (*Membrane Bio Reactor*). Per alcune sostanze non è stata osservata alcuna rimozione (tra queste carbamazepina, eritromicina). Al contrario, è stata riscontrata una rimozione totale per alcuni composti (ad esempio amoxicillina, estrone e ibuprofene) o un'efficienza di rimozione simile per CAS e MBR (superiore al 50%, con una differenza tra le tecnologie inferiore al 10%: atenololo, bezafibrato, diclofenac e altre) [9]. Infine, la tecnologia MBR ha dimostrato una maggiore rimozione di demethyl-diazepam, diazepam, dehydroerythromycin e furosemide (rimozione compresa tra il 23 e 83%) per effetto della completa ritenzione della biomassa [2, 9].

FIG. 2
CONTAMINANTI EMERGENTI

Efficienza di rimozione di Pfos e Pfoa della linea di impianto di potabilizzazione di Barcellona [8].



Controllo dei contaminanti nei fanghi di depurazione

Parte dei contaminanti emergenti, anche se non biodegradabili, sono rimossi negli impianti di depurazione perché adsorbiti sui fanghi generati. Questo è il caso di alcuni farmaci, estrogeni, Pfas e tensioattivi anionici (Las). Questi ultimi hanno la proprietà di essere degradabili in condizioni aerobiche, ma non anaerobiche.

Ciò comporta, come osservato nel corso di una ricerca condotta dal Gruppo Hera con il supporto del Politecnico di Milano Dica, una concentrazione di Las nei fanghi primari ben superiore a quella riscontrabile nei fanghi di supero biologico. La rimozione di contaminanti emergenti in digestione anaerobica è riportata in *figura 3*, dove le barre nere indicano le rimozioni raggiunte nel caso di pre-trattamento dei fanghi con ozonolisi.

La sola digestione anaerobica (barre bianche) riesce a operare una rimozione parziale di tutte le sostanze analizzate, eccetto la carbamazepina (CBZ), su cui l'ozonolisi ha degli effetti migliorativi.

In conclusione, esistono tecnologie che consentono di ridurre le concentrazioni di contaminanti emergenti e sostanze prioritarie a livelli inferiori a 1 ng/l. Per alcune combinazioni tecnologia/contaminante si dispone di esperienze e di una road-map di trattamento definita, che tuttavia necessita sempre di verifica sperimentale. Per altri processi, è necessario ancora lavoro scientifico per comprenderne

l'applicabilità e definirne le idonee condizioni operative, tenendo in considerazione la complessità del trattamento di queste sostanze.

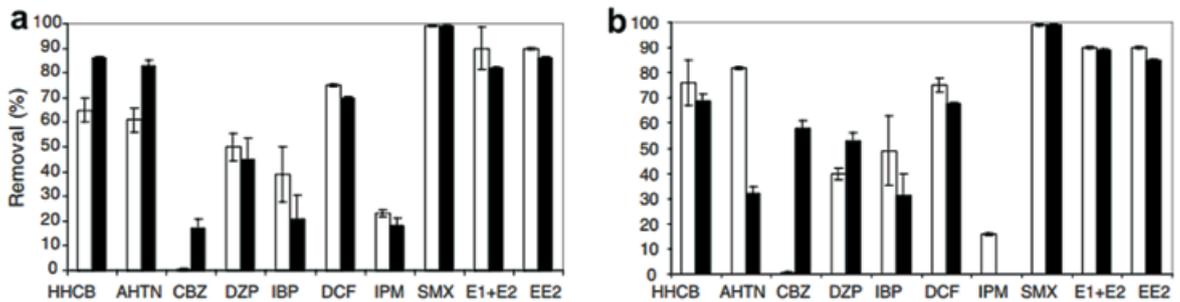
Beatrice Cantoni, Francesca Malpei

Dipartimento di Ingegneria civile e ambientale (Dica), Politecnico di Milano



FIG. 3
CONTAMINANTI EMERGENTI

Rimozione contaminanti nei fanghi con ozonolisi e digestione anaerobica in mesofilia (a) e termofilia (b) [19].



RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Buleté A., Vulliet E., Deshayes S., & Caupos E. *Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale.* Science of the Total Environment, 542, 983-996 (2016).
- Conti F., Lanciotti E., Malpei F., Mancini G., Pirozzi F., Vismara R. *Salvaguardia dei corpi idrici dalla contaminazione da composti xenobiotici: nuovi strumenti per l'analisi, il controllo ed il trattamento delle acque reflue civili e industriali.*
- Joss A., Zabczynski S., Göbel A., Hoffmann B., Löffler D., McArdell C. S., & Siegrist H. *Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme.* Water research, 40(8), 1686-1696 (2006).
- Loos R., Locoro G., Comero S., Contini S., Schwesig D., Werres F., & Bolchi, M. *Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water.* Water research, 44(14), 4115-4126 (2010).
- Xiao F., Simcik M. F., & Gulliver J. S. *Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation.* Water research, 47(1), 49-56 (2013).
- Eschauzier C., Beerendonk E., Scholte-Veenendaal P., & De Voogt P. *Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain.* Environmental science & technology, 46(3), 1708-1715 (2012).
- Takagi S., Adachi F., Miyano K., Koizumi Y., Tanaka H., Watanabe I., & Kannan K. *Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes.* Water research, 45(13), 3925-3932 (2011).
- Flores C., Ventura F., Martin-Alonso J., & Caixach J. *Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in NE Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines.* Science of the Total environment, 461, 618-626 (2013).
- Bouju H., Buttiglieri G. and Malpei F. *Are MBRs really more efficient in removing pharmaceuticals? Comparison of a full scale conventional activated sludge process and a MBR pilot plant.* 2nd International Conference on Occurrence, Fate, Effects, and Analysis of Emerging Contaminants in the Environment, 4-7 August 2009, Fort Collins, US.
- Carballa M., Manterola G., Larrea L., Ternes T., Omil F., & Lema J. M. *Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: removal of pharmaceutical and personal care products.* Chemosphere, 67(7), 1444-1452 (2007).