



**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CIVILE PER
L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**
IX Ciclo - Nuova Serie (2007-2010)
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

**RIMOZIONE DI CONTAMINANTI
EMERGENTI DALLE ACQUE REFLUE
MEDIANTE ADSORBIMENTO**

**REMOVAL OF EMERGING CONTAMINANTS FROM
WASTEWATER BY ADSORPTION PROCESS**

ING. MARIANGELA GRASSI

Relatore:

PROF. ING. RODOLFO M.A. NAPOLI

Coordinatore

PROF. ING. RODOLFO M.A. NAPOLI

Correlatore:

PROF. ING. LUIGI RIZZO

In copertina: tratto dalla locandina del convegno "Visione integrata del trattamento, monitoraggio e valorizzazione dei reflui urbani ed agro-industriali: ruolo centrale del depuratore. Terni, 02 – 03 Luglio 2009".

RIMOZIONE DI CONTAMINANTI EMERGENTI DALLE ACQUE REFLUE MEDIANTE ADSORBIMENTO

Copyright © 2005 Università degli Studi di Salerno – via Ponte don Melillo, 1 – 84084 Fisciano (SA), Italy – web: www.unisa.it

Proprietà letteraria, tutti i diritti riservati. La struttura ed il contenuto del presente volume non possono essere riprodotti, neppure parzialmente, salvo espressa autorizzazione. Non ne è altresì consentita la memorizzazione su qualsiasi supporto (magnetico, magnetico-ottico, ottico, cartaceo, etc.).

Benché l'autore abbia curato con la massima attenzione la preparazione del presente volume, Egli declina ogni responsabilità per possibili errori ed omissioni, nonché per eventuali danni dall'uso delle informazioni ivi contenute.

Finito di stampare in Ottobre 2010

“Allo scopo di depurare l’acqua è buona norma conservarla in recipienti di rame, esporla alla luce del sole e filtrarla attraverso carboni.”

Ousruta Sanghita, documento sanscrito, ca. 2000 BC

*A mio nonno,
che mi ha sempre incoraggiato.*

INDICE GENERALE

| | |
|--|------|
| INDICE GENERALE..... | i |
| Indice delle figure..... | iii |
| Indice delle tabelle..... | vii |
| SOMMARIO..... | ix |
| ABSTRACT..... | xi |
| RINGRAZIAMENTI..... | xiii |
| About the author..... | xv |
| 1 Introduzione..... | 1 |
| 2 I composti emergenti..... | 5 |
| 2.1 Che cosa sono?..... | 5 |
| 2.2 Gli effetti dei contaminanti emergenti sull'ambiente..... | 8 |
| 2.3 Le vie di contaminazione nell'ambiente..... | 12 |
| 2.4 La rimozione di contaminanti emergenti negli impianti di depurazione delle acque reflue civili..... | 13 |
| 2.5 Trattamenti avanzati per la rimozione di contaminanti emergenti dalle acque reflue..... | 16 |
| 2.6 Le problematiche analitiche connesse all'individuazione dei composti emergenti..... | 18 |
| 3 L'adsorbimento..... | 21 |
| 3.1 I fondamenti del processo di adsorbimento..... | 22 |
| 3.2 Isotherme di adsorbimento..... | 24 |
| 3.2.1 Isotherma di Langmuir..... | 26 |
| 3.2.2 Isotherma di Freundlich..... | 28 |
| 3.3 I fattori che influenzano il processo..... | 29 |
| 3.3.1 Area superficiale..... | 30 |
| 3.3.2 L'adsorbato..... | 32 |
| 3.3.3 pH..... | 33 |
| 3.3.4 Temperatura..... | 34 |
| 3.3.5 Adsorbimento di miscele di composti..... | 34 |
| 3.4 Tipologie di materiali adsorbenti..... | 35 |
| 3.4.1 I carboni attivi..... | 36 |
| 3.4.2 La rigenerazione dei carboni attivi..... | 38 |
| 3.4.3 Adsorbenti non convenzionali..... | 40 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.5 | Schemi di processo | 41 |
| 3.5.1 | Trattamento con GAC | 42 |
| 3.5.2 | Trattamento con PAC | 50 |
| 3.5.3 | Trattamenti combinati biologico/chimico-fisici | 51 |
| 4 | La rimozione dei contaminanti emergenti mediante il processo di adsorbimento | 53 |
| 4.1 | La rimozione di contaminati emergenti da soluzioni acquose | 54 |
| 4.1.1 | Carboni attivi commerciali | 57 |
| 4.1.2 | Adsorbenti naturali | 58 |
| 4.1.1 | Carboni attivi prodotti da materiali di scarto | 60 |
| 4.1.2 | Resine polimeriche | 61 |
| 4.1.3 | Sistemi ibridi | 63 |
| 4.2 | Il trattamento delle acque mediante processi di adsorbimento | 64 |
| 4.3 | Il trattamento delle acque reflue mediante processi di adsorbimento | 70 |
| 5 | Obiettivi | 75 |
| 6 | Materiali e metodi | 77 |
| 6.1 | Materiali e campioni di acque reflue | 77 |
| 6.2 | Prove a scala di laboratorio | 81 |
| 6.2.1 | Prove in batch | 81 |
| 6.2.2 | Prove in colonna | 82 |
| 6.3 | Prove a scala pilota | 84 |
| 6.4 | Prove a scala reale | 86 |
| 6.4.1 | L'impianto di depurazione di Kloten-Opfikon | 86 |
| 6.4.2 | Implementazione del processo di adsorbimento nell'impianto di depurazione di Kloten-Opfikon | 88 |
| 6.5 | Misure analitiche | 90 |
| 7 | Risultati e discussione | 95 |
| 7.1 | Prove a scala di laboratorio | 95 |
| 7.1.1 | Test in batch con TiO ₂ granulare | 95 |
| 7.1.2 | Test in colonna con GAC per la rimozione di MB | 99 |
| 7.1.3 | Test in colonna con GAC per la rimozione dei microinquinanti | 100 |
| 7.2 | Test di adsorbimento a scala pilota | 108 |
| 7.3 | Test di adsorbimento a scala reale | 114 |
| 8 | Conclusioni | 119 |
| | Bibliografia | 123 |

INDICE DELLE FIGURE

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Possibili vie di contaminazione dei composti emergenti nell'ambiente..... | 12 |
| Figura 2.2 Costante di adsorbimento K_D e percentuali di rimozione raggiunte (Ternes et al, 2004b)..... | 14 |
| Figura 2.3 Età del fango e degradazione biologica (Ternes et al., 2004b)..... | 16 |
| Figura 3.1 Processo di adsorbimento dell'adsorbato sull'adsorbente (Metcalf, 2006)..... | 23 |
| Figura 3.2 Meccanismi di adsorbimento..... | 25 |
| Figura 3.3 Cinetiche di adsorbimento del blu di metilene su due tipologie di adsorbenti non convenzionali (Hamdaoui, 2006a)..... | 26 |
| Figura 3.4 Isotherma di Langmuir..... | 27 |
| Figura 3.5 Diagramma per il calcolo delle costanti di Langmuir relativamente all'adsorbimento del blu di metilene su diverse tipologie di adsorbente (Hamdaoui, 2006a)..... | 27 |
| Figura 3.6 Isotherma di Freundlich..... | 28 |
| Figura 3.7 Diagramma per il calcolo delle costanti di Freundlich relativamente all'adsorbimento del blu di metilene su diverse tipologie di adsorbente (Hamdaoui, 2006a)..... | 29 |
| Figura 3.8 Isotherme di adsorbimento del blu di metilene su carboni attivi (Hameed et al, 2007)..... | 30 |
| Figura 3.9 Adsorbimento del vanadio utilizzando 1.40 g/L di GFH ed E-33 e 2 g/L di GTO (Naeem et al, 2007)..... | 31 |
| Figura 3.10 Dipendenza dell'adsorbimento dal pH (Hamdaoui, 2006a)..... | 33 |
| Figura 3.11 Curve di rottura di un singolo soluto e di una miscela di soluti (Weber, 1972)..... | 35 |
| Figura 3.12 Esempio di struttura interna di un carbone attivo..... | 37 |
| Figura 3.13 Impianto termico per la riattivazione dei carboni esausti..... | 39 |
| Figura 3.14 Colonne di adsorbimento a flusso discendente in serie (a) e in parallelo (b)..... | 43 |
| Figura 3.15 Sistema di adsorbimento a letto fisso..... | 43 |
| Figura 3.16 Colonne di adsorbimento a letto espanso a flusso ascendente in serie..... | 44 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.17 Sistema di adsorbimento a letto espanso | 45 |
| Figura 3.18 Curva di rottura per una colonna di adsorbimento a flusso discendente..... | 46 |
| Figura 3.19 Curve di rotture di composti aventi caratteristiche di biodegradabilità e adsorbibilità differenti (Bonomo, 2008)..... | 46 |
| Figura 3.20 Sistema di adsorbimento a letto discendente in configurazione multistadio (riadattata da Bonomo, 2008) | 47 |
| Figura 3.21 Dipendenza dell'adsorbimento dalla velocità di filtrazione e altezza del letto filtrante (Hamdaoui, 2006b) | 49 |
| Figura 3.22 Schema di processo trattamento combinato impianto a fanghi attivi/PAC (riadattata da Metcalf & Eddy, 2006)..... | 52 |
| Figura 6.1 Struttura chimica del blu di metilene | 77 |
| Figura 6.2 il TiO ₂ granulare Hydroglobe..... | 77 |
| Figura 6.3 Apparato sperimentale per le prove di adsorbimento su soluzioni sintetiche..... | 82 |
| Figura 6.4 Schema apparato sperimentale utilizzato durante le prove di adsorbimento | 83 |
| Figura 6.5 Schematizzazione impianto pilota..... | 85 |
| Figura 6.6 Reattore in batch per il calcolo di NH ₄ -N | 86 |
| Figura 6.7 Vista aerea impianto di depurazione di Klotten-Opfikon | 87 |
| Figura 6.8 Schema di processo dell'impianto di depurazione di Klotten-Opfikon..... | 88 |
| Figura 6.9 Linee sud e nord dell'impianto di depurazione..... | 89 |
| Figura 6.10 (a) Serbatoi per lo stoccaggio del PAC, (b) pompe dosatrici del PAC, (c) immissione del PAC nella vasca di contatto..... | 89 |
| Figura 6.11 Curva di calibrazione MB..... | 90 |
| Figura 6.12 Cromatogramma composti target | 91 |
| Figura 6.13 Apparecchiatura utilizzata per la solid phase extraction (SPE) | 93 |
| Figura 7.1 Adsorbimento del MB sul TiO ₂ granulare | 95 |
| Figura 7.2 Adsorbimento del MB in funzione della radice quadrata del tempo | 96 |
| Figura 7.3 Grafico di Ho e McKay per l'adsorbimento del MB su TiO ₂ granulare | 98 |
| Figura 7.4 Curva di rottura per l'adsorbimento del MB mediante TiO ₂ granulare e GAC..... | 100 |
| Figura 7.5 Spettro di assorbanza di una soluzione di CAF, CBZ, DCF, IBF, TRC (1 mg/L rispettivamente) trattata mediante adsorbimento con GAC | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figura 7.6 Curva di rottura della colonna di adsorbimento oggetto di studio..... | 102 |
| Figura 7.7 Dipendenza dell'adsorbimento su GAC dal Log K_{OW} | 103 |
| Figura 7.8 Spettro di assorbanza di una soluzione di acque reflue contaminata da CAF, CBZ, DCF, IBF e TRC (1 mg/L) trattata mediante adsorbimento con GAC..... | 104 |
| Figura 7.9 Riduzione percentuale dell' UV_{294} durante il trattamento di adsorbimento delle acque reflue..... | 105 |
| Figura 7.10 Curve di rottura della colonna di adsorbimento per (a) CAF, (b) CBZ, (c) DCF, (d) IBF e TRC (e)..... | 107 |
| Figura 7.11 Indice di volume del fango e TSS valutati nel comparto biologico dell'impianto pilota..... | 108 |
| Figura 7.12 Andamento dell'azoto ammoniacale nel tempo con o senza aggiunta di PAC..... | 109 |
| Figura 7.13 Concentrazioni dei microinquinanti individuati nelle acque influenti all'impianto pilota..... | 110 |
| Figura 7.14 Percentuali di rimozione ottenute nell'impianto pilota: confronto tra il trattamento convenzionale (linea B) e il processo con aggiunta di PAC (linea A)..... | 113 |
| Figura 7.15 Confronto tra PAC e PAC + membrana..... | 114 |
| Figura 7.16 Andamento dell'indice di volume del fango nel tempo..... | 115 |
| Figura 7.17 Andamento dei TSS nel tempo a valle del sedimentatore secondario..... | 115 |
| Figura 7.18 Andamento dei TSS nel tempo a valle dell'unità di filtrazione..... | 116 |

INDICE DELLE TABELLE

| | |
|---|-----|
| Tabella 2.1 Elenco di alcuni EDCs..... | 6 |
| Tabella 2.2 Elenco di alcuni PPCPs..... | 7 |
| Tabella 2.3 Tossicità di alcuni PPCPs ed EDCs..... | 10 |
| Tabella 3.1 Composti organici facilmente e difficilmente adsorbibili (Metcalf & Eddy, 2006)..... | 41 |
| Tabella 4.1 Coefficienti di Langmuir e Freundlich calcolati durante il processo di adsorbimento di PPCPs e EDCs..... | 55 |
| Tabella 4.2 Rimozione di PPCPs ed EDCs dalle acque potabili mediante adsorbimento..... | 65 |
| Tabella 4.3 Rimozione di PPCPs ed EDCs dalle acque reflue mediante adsorbimento..... | 72 |
| Tabella 6.1 Caratteristiche* GAC Norit PK 3-5..... | 78 |
| Tabella 6.2 Caratteristiche contaminanti emergenti impiegati nelle prove a scala di laboratorio..... | 79 |
| Tabella 6.3 Caratteristiche delle acque reflue prelevate a valle del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione di Salerno..... | 80 |
| Tabella 6.4 Proprietà PAC Norit SAE SUPER..... | 80 |
| Tabella 6.5 Composti emergenti oggetto di studio..... | 81 |
| Tabella 6.6 LOD, LOQ e tempi di separazione dei composti oggetto di studio..... | 92 |
| Tabella 7.1 Valori cinetici calcolati per l'adsorbimento del MB su TiO ₂ granulare..... | 97 |
| Tabella 7.2 Valori di concentrazione valutati in ingresso agli impianti di depurazione..... | 110 |
| Tabella 7.3 Percentuali di rimozione dell'impianto a fanghi attivi, coefficienti di distribuzione solido-liquido K _D e di degradazione biologica k _{biol} di alcuni composti oggetto di studio..... | 112 |
| Tabella 7.4 Valori di COD, P _{tot} , NH ₄ , NO ₃ -N, NO ₂ -N misurati nell'effluente dell'impianto di depurazione..... | 117 |

SOMMARIO

La presenza di contaminanti non convenzionali, all'interno di acque superficiali e reflue, costituisce una problematica di notevole interesse in ambito tecnico-scientifico, in relazione agli effetti tossici che tali composti potrebbero produrre sull'ambiente e sulla salute umana. Infatti, a causa delle loro caratteristiche chimico-fisiche, alcuni di essi sono in grado di causare la distruzione del sistema endocrino nonché di incidere sul sistema ormonale di sviluppo degli organismi acquatici e della fauna in generale. Tali contaminanti prendono il nome di composti emergenti, poiché ancora non normati o in fase di valutazione dei limiti.

Gli effluenti degli impianti di depurazione costituiscono una delle principali fonti di contaminazione da microinquinanti delle acque superficiali. Centinaia di tonnellate di sostanze farmaceutiche affluiscono agli impianti di depurazione delle acque reflue ogni anno: tuttavia, l'inefficacia dei convenzionali sistemi di trattamento a fanghi attivi rispetto alla loro rimozione contribuisce alla loro diffusione nell'ambiente. Da qui la necessità di implementare gli impianti di depurazione con trattamenti avanzati, trattamenti terziari delle acque reflue, in grado di migliorare le efficienze di rimozione.

I processi di trattamento avanzato delle acque reflue, pur essendo raramente impiegati a scala reale per gli eccessivi costi di investimento e gestione ad essi connessi sono oggetto di numerosi studi. Tecnologie come l'ozonizzazione, l'ossidazione avanzata, la filtrazione su membrana e l'adsorbimento si configurano come sistemi in grado di migliorare la rimozione di contaminanti emergenti dalle acque reflue.

In particolare, i processi di ossidazione avanzata (AOPs) pur essendo efficaci nella rimozione di microinquinanti, se non condotti adeguatamente, possono determinare la formazione di prodotti di reazione intermedi, spesso più tossici dei composti di partenza. La tecnologia a membrane, invece, risulta estremamente efficace nel trattamento di tali inquinanti, ma gli elevati costi gestionali ne limitano, al momento, l'applicazione a scala reale. Al contrario, i processi di adsorbimento non determinano la formazione di sottoprodotti tossici e sono caratterizzati da costi minori, se comparati con le membrane e gli

AOPs. Il principale svantaggio connesso all'implementazione del processo di adsorbimento è legato ai costi di rigenerazione del materiale adsorbente impiegato, soprattutto qualora si realizzi mediante un processo termico, a causa del consumo di energia ed al trasporto off-site. In questa attività di ricerca è stato studiato un adsorbente non convenzionale, il biossido di titanio (TiO_2) in forma granulare, nella rimozione per adsorbimento di blu di metilene, solitamente utilizzato come composto modello nella rimozione di contaminanti organici ad elevato peso molecolare, come sono appunto la maggior parte dei microinquinanti. Il materiale, anche se non ha permesso di raggiungere percentuali di rimozione simili a quelle del carbone attivo granulare, sembra essere un adsorbente promettente se si pensa che può essere rigenerato mediante radiazione solare, contenendo, quindi, i costi relativi alla rigenerazione mediante trattamento termico.

Per quanto riguarda lo studio del processo di adsorbimento per la rimozione dalle acque reflue di composti endocrini (EDCs), composti farmaceutici e prodotti per la cura e l'igiene personale (PPCPs), le prove sono state effettuate utilizzando i soli carboni attivi. Le prove in colonna a scala di laboratorio hanno evidenziato che l'adsorbimento è un processo idoneo alla rimozione di contaminanti emergenti caratterizzati da proprietà di idrofobicità e lipofilia. Infatti, le prove hanno evidenziato che la rimozione di tali inquinanti tramite adsorbimento è correlata principalmente al coefficiente di ripartizione acqua-ottanolo $\text{Log } K_{\text{OW}}$. Nel caso delle acque reflue, la rimozione è stata influenzata negativamente dalla presenza di sostanza organica che compete con i composti oggetto di studio per l'occupazione dei siti di adsorbimento. Nelle prove a scala pilota e a scala reale, l'adsorbimento ha dimostrato essere un processo efficace per la rimozione dei composti emergenti permettendo il raggiungimento di percentuali di rimozione maggiori di quelle riscontrate in un impianto convenzionale a fanghi attivi.

ABSTRACT

In the last years, a lot of emerging contaminants have been detected in surface water and wastewater effluents. Since their occurrence into the environment can result in toxic effects on water and human life, their release should be minimized. Indeed, because of their properties, they may cause disruption of endocrine systems as well as affect the hormonal control of development in aquatic organisms and wildlife. These pollutants are called emerging compounds since they are still unregulated or in process of regularization.

The effluents of urban wastewater treatment plants (UWWTPs) are among the major sources responsible for surface water contamination by micropollutants. Hundreds tonnes of pharmacological substances enter UWWTPs each year, but they can escape physical and biological processes thus contributing to widespread environmental pollution. So advanced processes (tertiary treatment) should be implemented to improve the removal efficiency.

Advanced treatment processes are seldom used because they are expensive but are under extensive investigation. Technologies such as ozonation, advanced oxidation, membrane filtration, adsorption, can improve the removal of emerging compounds in UWWTPs. Advanced oxidation processes (AOPs) can be effective for the removal of micropollutants, but these processes can lead to the formation of mostly unknown and sometimes toxic oxidation intermediates if not properly operated. Membrane technology can be highly effective for the removal of emerging contaminants, but high operation costs still limit their use at full scale. On the opposite, the adsorption process does not result in the formation of toxic by-products and it is less expensive compared to membranes and AOPs. The main drawback of adsorption process is the regeneration cost, particularly if thermal process is implemented (energy consumptions, off-site transport). Accordingly alternative solutions, such as low-cost adsorbents and new regeneration processes have been investigated.

In this work, the removal of methylene blue (MB) by granular titanium dioxide (TiO_2), like non-conventional adsorbents, has been studied. MB is usually chosen as model compound to evaluate adsorbent capacities for the removal of medium to large size organic pollutants, like micropollutants. TiO_2 was worst than GAC in MB removal but it seems a promising adsorbent since it can be regenerated by solar radiation, so reducing thermal regeneration costs.

In reference to the removal of endocrine disrupter compounds (EDCs), pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by adsorption process, experiments were carried out using activated carbon. Column tests on bench scale showed micropollutants' removal is related to compound's hydrophobicity. Indeed, the removal depended on water-octanol coefficient $\text{Log } K_{ow}$. In reference to wastewater, it was demonstrated organic matter influenced the adsorption of target compounds. Removal percentages carried out by adsorption on pilot and real plant experiments were higher than removal values obtained in conventional wastewater treatment plant.

RINGRAZIAMENTI

Volendo ribadire in questo contesto quello che spero di aver già fatto a voce e individualmente, dedico questa pagina a tutti coloro che, direttamente o indirettamente, hanno reso possibile il mio lavoro.

Ringrazio il prof. Rodolfo M.A. Napoli, tutor di questa tesi e il prof. Vincenzo Belgiorno, per avermi spronato a proseguire nonostante le difficoltà.

Questo lavoro non sarebbe stato possibile se non fosse stato per l'aiuto prezioso dell'ing. Luigi Rizzo che, con la sua assistenza tecnica e i suoi suggerimenti preziosi, mi ha fatto scoprire il mondo della ricerca.

Ringrazio ancora il prof. Hansruedi Siegrist, per avermi consentito di poter operare all'Eawag, uno dei centri di ricerca più prestigiosi d'Europa, e l'ing. Marc Boehler, per avermi seguito durante l'attività di ricerca svolta all'estero.

Grazie a Ben, Markus e Luca, per aver condiviso con me un appassionante lavoro su campo.

Tanto affetto va ai miei colleghi, nonché amici, Daniele, Lara, Stefano, Sureyya, Valeria, Vincenzo e Tiziano, con cui, chi più chi meno, ho condiviso tre anni di indimenticabili esperienze.

Un particolare ringraziamento va ad Alessandra e a Giusy che, con la loro infinita saggezza e, soprattutto, pazienza, hanno contribuito attivamente alla stesura della tesi, con revisioni e traduzioni.

Un infinito grazie va ad Anna e a Dina, per i loro saggi consigli e per aver reso il mondo delle misure analitiche un po' meno misterioso.

Un riconoscimento particolare va a Paolo, per il supporto tecnico e soprattutto per il sostegno morale. Grazie per essere diventato il mio "confessore" numero uno.

Un pensiero speciale va a Mircea, alle nostre sfide culinarie, alle nostre serate da critici cinematografici, a tutte le partite di calcio dei mondiali viste assieme; a Nicla per essere sempre presente e per le bellissime conversazioni da due ore e più via skype; a Milena che, da tre anni a questa parte, con un'infinita pazienza, continua ad ascoltare le mie lamentele: quanto ancora potrai sopportarmi?

Il posto d'onore è riservato ad Adriano e alla mia famiglia, i quali con pazienza (e ce ne vuole tanta con me) e incondizionato amore, sono stati i veri artefici del raggiungimento di questo obiettivo.
A tutti coloro che a causa del mio svampitismo ho omesso di ringraziare ... semplicemente grazie!

ABOUT THE AUTHOR

Mariangela Grassi nasce a Salerno il 12/12/81. Nel 2007 consegue la laurea in Ingegneria per l'ambiente ed il territorio discutendo una tesi dal titolo "Il trattamento delle acque di vegetazione mediante processi di ossidazione avanzata". Nello stesso anno, viene ammessa al Corso di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile per l'ambiente ed il territorio presso l'Università degli studi di Salerno, svolgendo la tesi nel settore del trattamento delle acque reflue. È coautrice di diversi articoli scientifici, relativi al trattamento delle acque, pubblicati su riviste ed atti di convegno nazionali ed internazionali. Attualmente collabora alle iniziative promosse dal SEED (Sanitary Environmental Engineering Division).

Mariangela Grassi was born in Salerno on 12th of December 1981. In 2007, she got her Master Degree in Environmental Engineering, discussing a thesis entitled "Olive oil mill wastewater treatment by advanced oxidation processes". In the same year, she was admitted to the PhD course at the Department of Civil Engineering of Salerno University (Italy). She is co-author of several scientific papers related to wastewater treatment, published in national and international journals and conference proceedings. Currently, she is involved in many initiatives promoted by SEED (Sanitary Environmental Engineering Division).

1 INTRODUZIONE

Negli ultimi anni, nelle acque di approvvigionamento e nei reflui trattati sono stati identificati composti derivanti in larga parte da antibiotici ad uso umano e animale, farmaci di prescrizione e generici, prodotti delle acque reflue industriali e civili, ormoni sessuali e steroidei (Metcalf & Eddy, 2006). Caratteristica comune di tali inquinanti è la loro presenza nelle acque in concentrazioni molto basse, dell'ordine dei ng/L, al massimo qualche µg/L, e pertanto sono chiamati anche microinquinanti. Tali composti hanno proprietà chimico-fisiche tali da indurre effetti avversi sugli organismi, in particolare quelli acquatici. Documentate, infatti, sono soprattutto le implicazioni ambientali (Pomati et al., 2006), ma alla luce delle conoscenze attuali non si possono escludere neppure effetti avversi per l'uomo derivanti dall'esposizione cronica, come ad esempio l'aumento di allergie o la selezione di ceppi batterici antibiotico-resistenti (Kümmerer, 2009a). Tali inquinanti prendono anche il nome di composti emergenti, poiché molti sono ancora non normati (Bolong et al., 2009).

Limitare l'impiego di tali sostanze al fine di ridurre la loro presenza nell'ambiente è ragionevole ed economico, ma nel caso di alcuni prodotti, e soprattutto nel caso dei farmaci, questo è difficilmente attuabile. Così, un ruolo fondamentale nel controllo dell'inquinamento ambientale da microinquinanti è assunto dagli impianti di depurazione, poiché i prodotti quotidianamente impiegati per la cura e l'igiene personale e i farmaci escreti come tali o come metaboliti attivi con le urine o le feci dei pazienti si ritrovano nelle acque fognarie dirette agli impianti di trattamento delle acque reflue. I depuratori, purtroppo, non sono progettati per rimuovere sostanze tanto complesse, così diverse tra loro e a concentrazioni tanto basse, e così, molte di queste sostanze non sono degradate e rimosse in misura completa e permangono, quindi, anche nelle acque reflue trattate, riversandosi e accumulandosi nell'ambiente. Da qui nasce la necessità di migliorare le unità di trattamento già esistenti negli impianti o implementare gli stessi con nuove tecnologie (Larsen et al., 2004).

Tra i trattamenti avanzati studiati per la rimozione dei composti emergenti dalle acque reflue, rientrano i processi di ossidazione avanzata (AOPs), di adsorbimento e su membrane. Tra gli AOPs ad oggi studiati, il processo di ozonizzazione è stato sperimentato anche a scala reale ottenendo risultati soddisfacenti per un'ampia gamma di composti emergenti, tranne che per i mezzi di contrasto (Hollender et al., 2009; Reungoat et al., 2010). Il problema correlato a questo processo e ad altri AOPs è la formazione di sottoprodotti di degradazione, che non è detto siano meno tossici dei composti di partenza (Rizzo et al., 2009a; Klamerth et al., 2010). A differenza degli AOPs, il processo di adsorbimento con carboni attivi non comporta la formazione di composti intermedi poiché, essendo un processo fisico, attua semplicemente la rimozione degli inquinanti tramite trasferimento dalla soluzione acquosa all'adsorbente, ed inoltre, se confrontato con il trattamento su membrane, risulta essere caratterizzato da costi abbastanza contenuti.

L'attività di ricerca, sviluppata nell'ambito del dottorato, è stata focalizzata quindi sullo studio del processo di adsorbimento per la rimozione di contaminanti emergenti dalle acque reflue, in particolare composti presenti in prodotti per la cura e l'igiene personale (PPCPs) e composti endocrini (EDCs). La prima parte dell'attività svolta è stata incentrata sullo studio di un adsorbente non convenzionale, il biossido di titanio (TiO_2) in forma granulare, allo scopo di individuare un adsorbente alternativo ai carboni attivi presenti in commercio. La tesi ha avuto, inoltre, l'obiettivo di studiare l'adsorbimento di determinati composti emergenti impiegando carboni attivi granulari (GAC) e carboni attivi in polvere (PAC). Prove a scala pilota e a scala reale, poi, sono state effettuate presso il centro di ricerca svizzero sulle acque, l'Eawag, nell'ambito del progetto "Strategy Micropoll" avviato dall'Ufficio Federale dell'Ambiente (UFAM) allo scopo di approfondire le problematiche di scale-up del processo.

La tesi è strutturata in due parti: la prima di ricerca bibliografica e la seconda di attività sperimentale.

In particolare, nel *secondo capitolo* è riportata una breve descrizione dei contaminanti emergenti e dei loro effetti sull'ambiente, con particolare attenzione alle modalità di rimozione di tali inquinanti negli impianti di depurazione.

Nel *terzo capitolo* è descritto il processo di adsorbimento, fornendo i concetti di base per lo studio del processo, mentre il *quarto capitolo* è

dedicato all'approfondimento degli studi di letteratura in riferimento alla rimozione dei composti emergenti dalle acque mediante adsorbimento. Gli ultimi tre capitoli descrivono l'attività di ricerca, riportando gli obiettivi specifici (*capitolo quinto*), i materiali e i metodi impiegati per la realizzazione delle prove (*capitolo sesto*) e i risultati ottenuti (*capitolo settimo*). Nell'*ottavo capitolo* si riportano le conclusioni del lavoro di tesi.

2 I COMPOSTI EMERGENTI

2.1 CHE COSA SONO?

Le sostanze organiche refrattarie, che difficilmente possono essere rimosse tramite i convenzionali impianti di trattamento, vengono immesse nelle acque pregiudicando la qualità delle acque superficiali, nonché quella delle riserve di acqua potabile dei laghi e delle acque sotterranee ubicate in prossimità dei fiumi.

I fenoli, i solventi clorurati non biodegradabili, i pesticidi e i tensioattivi sono alcuni dei composti da sempre riconosciuti come difficilmente degradabili. Recentemente, è stata presa in considerazione una nuova classe di contaminanti, presente nelle acque in concentrazioni variabili da qualche ng/L a pochi $\mu\text{g/L}$ (Hartig et al., 1999; Kasprzyk-Hordern et al., 2007, 2009), che, anche a così basse concentrazioni, possono causare disfunzioni sul sistema endocrino, soprattutto agli organismi e alla fauna acquatica (Lintelmann et al., 2003). Tali inquinanti prendono il nome di *contaminanti emergenti*. Per alcuni di questi contaminanti sono stati proposti limiti alle concentrazioni (COM(2006) 397), ma molti risultano ancora non normati (Barceló, 2003; Bertanza et al., 2009; Bolong et al., 2009). Inoltre, allo scopo di limitare gli effetti negativi di tali sostanze, la FDA (Food and Drug Administration) richiede test ecotossicologici quando la concentrazione ambientale supera 1 $\mu\text{g/L}$ (Bolong et al., 2009).

Rientrano nella famiglia dei contaminanti emergenti i farmaci, i composti contenuti in prodotti per la cura e l'igiene personale (PPCPs – pharmaceuticals and personal care products) e, in particolare, i composti endocrini (EDCs – endocrine disrupting compounds). Spesso alcuni PPCPs ricadono nella classe degli EDCs, rendendo difficile una distinzione netta tra le due categorie.

Gli EDCs sono sostanze esogene o miscele di esse in grado di alterare il sistema endocrino, causando, di conseguenza, effetti dannosi alla salute di organismi sani, della loro progenie oppure a sottopopolazioni (COM(1999) 706). Alla categoria degli interferenti endocrini appartengono gli alchilfenoli etossilati, i fenoli, gli ormoni naturali e sintetici, i difenili, i pesticidi, i PCDB e i PCDD, gli idrocarburi policiclici

aromatici (IPA), gli ftalati e i composti organostannici (Esplugas et al., 2007; Bertanza et al., 2009). Una lista completa di circa 560 sostanze è riportata nell'allegato 1 del report della Commissione della Comunità Europea COM(2001) 762. L'origine è legata sia ad attività industriali che naturali (Snyder et al., 1999; Yu et al., 2007; Bertanza et al., 2009). In Tabella 2.1 è riportato un elenco di alcune sostanze chimiche classificate come EDCs.

Tabella 2.1 Elenco di alcuni EDCs

| Classe | Composto | Utilizzo/origine |
|--------------------------------|--|--|
| Ftalati | Butilbenzilftalato, Di-(2-etilexil)ftalato, Di-n-butilftalato | Sono presenti in detersivi, resine ed alcuni additivi utilizzati nella produzione delle plastiche |
| Pesticidi | DDT, DDE, atrazina, carbofurano, deltamethrin | Utilizzati in agricoltura. Ricadono in questa classe gli insetticidi, gli erbicidi e i fungicidi. |
| Alchilfenoli (surfattanti) | Nonilfenolo, nonilfenolo etossilato, ottilfenolo, ottilfenoli etossilati | Sono tensioattivi utilizzati come detersivi (anche domestici), emulsionanti (per l'industria tessile, per i pesticidi ed erbicidi), solubilizzanti. Impiegati nell'industria della carta e dei metalli, tessile e conciaria. |
| Diossine, furani | Dibenzo-p-diossina, 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina | Possono essere prodotti durante la combustione di composti aromatici clorurati, carta e nella produzione di PVC. |
| Bifenili | Bisfenolo A | È utilizzato nella produzione di polimeri e ritardanti di fiamma. |
| Parabeni | Metil, etil, propil e butilparabene | Composti utilizzati come conservanti in cosmetici e prodotti per l'igiene personale. |
| IPA | Fluorene, fluorentene, antracene, pirene e naftalene | Composti generati durante la combustione incompleta di carbone, oli e legno |
| Ritardanti di fiamma bromurati | Esabromociclododecano, tetrabromobisfenolo A | Composti utilizzati in molti prodotti, tra cui mobili, attrezzature elettroniche. |
| Fitoestrogeni | Genisteina e daidzeina, enterodiolo, enterolattone | Sostanze naturali trovate in molte piante (e.g. cereali, frutta, verdura) |
| Ormoni naturali | Estrone, 17 β -estradiolo | Estrogeni immesse nell'ambiente tramite urina umana e animale |
| Metalli pesanti | Cadmio, mercurio e piombo | Industria metallurgica e di estrazione |

I PPCPs includono sostanze farmaceutiche, integratori alimentari, prodotti di cosmesi e altri composti presenti nei prodotti per l'igiene personale, così come i rispettivi metaboliti e i prodotti di trasformazione (Daughton e Ternes, 1999). Questi composti sono introdotti continuamente nell'ambiente con concentrazioni molto basse, tali comunque da inficiare la qualità delle acque (Kolpin et al., 2002). Tipiche sorgenti di contaminazione da PPCPs sono gli effluenti degli impianti di depurazione, gli ospedali e i rifiuti in uscita dagli allevamenti di animali. Gli effluenti degli impianti di depurazione contengono una grande quantità di PPCPs poiché non vengono completamente rimossi dalle unità di trattamento convenzionali e quindi vengono rilasciati nei corpi idrici ricettori (Ternes et al., 1998; Carballa et al., 2004). Sorge la necessità di trattare in modo adeguato gli effluenti della depurazione, in modo da evitare lo sversamento dei contaminanti nelle acque superficiali. I composti che sono stati ritrovati nell'ambiente acquatico sono gli analgesici e gli antinfiammatori, gli antibatterici, gli antiepilettici, i β -bloccanti, i contraccettivi orali, gli antisettici, i composti contenuti nelle protezioni solari e nei profumi etc. (Daughton e Ternes, 1999; Heberer, 2002). In Tabella 2.2 sono riportati alcuni composti ricadenti nella famiglia dei PPCPs.

Tabella 2.2 Elenco di alcuni PPCPs

| Classe | Composto | Utilizzo/origine |
|--|--|--|
| Analgesici - Antinfiammatori non steroidei | Diclofenac, ibuprofene, ketoprofene, naprossene, paracetamolo | Gli antinfiammatori non steroidei sono i farmaci maggiormente utilizzati oggi. Essi hanno effetti analgesici, antipiretici e antinfiammatori |
| Antibiotici | Sulfonamidi, fluorochinoloni, eritromicina, tilosina, trimetoprim | Sono utilizzate contro le infezioni batteriche sia negli uomini che negli animali |
| Antiepilettici | Carbamazepina | Gli antiepilettici sono normalmente utilizzati in medicina per bloccare, prevenire o controllare le crisi (e.g. convulsioni) |
| Antipertensivi | Metoprolol, propranolol | Sono utilizzati per ridurre la pressione del sangue nelle arterie. |
| Antisettici | Triclosan | Gli antisettici sono sostanze chimiche che bloccano la crescita dei germi sulla superficie esterna del corpo e, quindi, prevengono le infezioni. Essi sono |

| Classe | Composto | Utilizzo/origine |
|--------------------|----------------------------------|---|
| Contraccettivi | 7 α -etinilestradiolo | diversi dagli antibiotici che distruggono i microrganismi all'interno del corpo e dai disinfettanti che, invece, distruggono i microrganismi sugli oggetti. Inibiscono la fertilità agendo sul sistema ormonale |
| Ansiolitici | Diazepam | Sono utilizzati per ridurre l'ansia, il nervosismo e la tensione |
| Mezzi di contrasto | Iopamidolo, iopromide, iomeprolo | Sono composti utilizzati per migliorare la visibilità di una parte del corpo in un'immagine a raggi X |

2.2 GLI EFFETTI DEI CONTAMINANTI EMERGENTI SULL'AMBIENTE

Gli interferenti endocrini, i prodotti farmaceutici e quelli per l'igiene personale, anche se non dovessero persistere a lungo nell'ambiente, esplicano ugualmente effetti negativi dal momento che il loro elevato tasso di trasformazione/rimozione è compensato dalla loro continua introduzione nell'ambiente (Barceló, 2003).

I PPCPs ed i loro metaboliti sono escreti attraverso feci ed urine e possono, di conseguenza, raggiungere gli impianti di depurazione dei reflui civili. Nonostante ciascun composto sia presente in concentrazioni poco significative all'interno dei reflui civili, le loro proprietà metaboliche ne limitano la rimozione nell'ambito dei convenzionali impianti di depurazione (Ternes, 1998; Daughton e Ternes, 1999).

A causa della loro bassa volatilità, i PPCPs tendono a persistere e a diffondersi nell'ambiente acquatico con la conseguente diffusione nella catena alimentare (Daughton e Ternes, 1999). Ciò desta non poca preoccupazione in relazione al fatto che alcuni PPCPs sembra siano in grado di causare effetti deleteri al sistema endocrino, tanto che sono classificati anche come EDCs. Inoltre, tra i composti farmaceutici, gli antibiotici riescono a sviluppare resistenza verso i batteri (Santos et al., 2010) e alcuni principi attivi causano lesioni ai pesci e ai piccoli crostacei a causa di un accumulo delle sostanze negli organi e nei tessuti oppure di una mutazione degli organi con conseguente danneggiamento delle funzioni fisiologiche. Gli effetti di questi contaminanti, quindi, non

dipendono solo dalla concentrazione con la quale vengono ritrovati nell'ambiente, ma anche da altri fattori, come ad esempio la lipofilia, il bioaccumulo, i meccanismi di biotrasformazione e degradazione.

In generale, si può affermare che gli effetti associati alla presenza di ECDs nell'ambiente sono (Esplugas et al., 2007):

- femminilizzazione nei pesci di sesso maschile;
- danni al sistema riproduttivo di pesci, rettili, uccelli e mammiferi;
- cambiamenti nel sistema immunologico dei mammiferi marini.

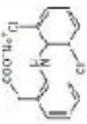
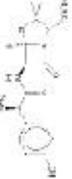
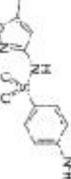
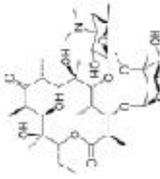
In Tabella 2.3 sono riassunte le principali proprietà (struttura, formula, peso molecolare, la massima concentrazione effettiva per il 50% degli organismi in esame (EC_{50}), la massima concentrazione letale al 50% degli organismi in esame (LC_{50}), la massima concentrazione rispetto alla quale non si rilevano effetti tossici, a breve termine, sugli organismi in esame (NOEC) e la massima concentrazione rispetto alla quale si rilevano i minori effetti tossici, a breve termine, sugli organismi in esame (LOEC)) di alcuni EDCs e PPCPs.

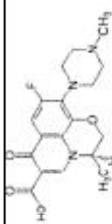
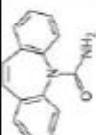
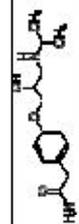
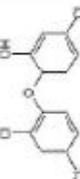
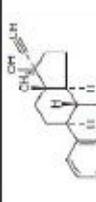
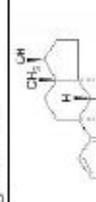
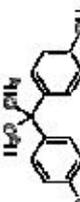
Molti studi hanno valutato gli effetti cronici dei contaminanti (ad esempio sulla *Daphnia* a 96 h) a concentrazioni più alte rispetto a quelle riscontrate nell'ambiente (Kümmerer, 2009b). Per essere veritieri i test, ovviamente, andrebbero effettuati per valori di concentrazione realistici.

Un altro fattore importante da considerare è che i composti nell'ambiente non sono presenti singolarmente ma come un miscuglio di essi. Da ciò deriva che la tossicità relativa alla miscela di composti può essere differente se confrontata con quella dei singoli composti. Cleuvers (2008) ha dimostrato che la tossicità di una miscela di antinfiammatori non steroidei nei confronti della *Daphnia* è stata considerevolmente più alta se confrontata con quella valutata per ogni singolo composto con la stessa concentrazione della miscela.

Gli effetti indotti da questa tipologia di contaminanti possono essere anche di tipo indiretto. A causa delle loro caratteristiche di persistenza, i contaminanti emergenti possono trasferirsi facilmente nella catena alimentare. Tra il 2000 e il 2003, fu riscontrato un elevato tasso di mortalità di avvoltoi con un notevole declino della popolazione (34-95%) a causa di disfunzioni renali causate da un antinfiammatorio, il diclofenac, utilizzato ad uso veterinario per il bestiame da allevamento (Oaks et al., 2004).

Tabella 2.3 Tossicità di alcuni PPCPs ed EDCs

| Classe | Composto | Struttura | MW | Formula | Tossicità |
|--|-------------------|--|---------|--------------------------|--|
| Antiinfiammatori non steroidei (NSAID - non-steroidal anti-inflammatory drugs) | Diclofenac |  | 318.13 | $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2Na$ | Tra gli NSAID il diclofenac ha dimostrato essere uno dei composti più tossici (Santos et al., 2010). Test di tossicità cronica sono stati effettuati sulle trote, trote (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) evidenziano effetti sul fegato, reni e branchie per un tempo di esposizione di 28 d ad una concentrazione di diclofenac di 1 µg/L. Avvertendo la concentrazione a 5 µg/L, si sono avute lesioni renali e il bioaccumulo del composto nei fegati re: reni, nelle branchie e nei muscoli (Schwager et al., 2004; Tachibana et al., 2004). La trote marzora (Salmotrutta fario) ha mostrato simili danni citologici e riduzione dell'immunitario dopo 21 d di esposizione a 0,5 µg/L di diclofenac (Hoeger et al., 2005). Il diclofenac a concentrazioni di 5 mg/L con ha esibito alcuni tossicità su <i>D. magna</i> , e ha apportato bassi valori di tossicità (meno del 10% sull'attività della crescita) su <i>P. avestrigata</i> (Tizzeo et al., 2009). |
| | Thiopropifene |  | 206,28 | $C_{13}H_{15}ClS$ | È stato dimostrato che Thiopropifene può avere un effetto di non-fertilità nelle trote in una tipologia di pesce giapponese (<i>Oryzias latipes</i>) (Hyeon et al., 2007). Per concentrazioni variabili da 1 a 80 µg/L, la velocità di crescita della <i>D. Magna</i> è stata notevolmente ridotta (Heebbarunn et al., 2007). |
| Antibiotici/antitumorali | Amoxicillina |  | 365,40 | $C_{16}H_{19}N_5O_6S$ | L'amoxicillina è stata testata su vari organismi appartenenti a diversi livelli trofici (Paik e Chok, 2008) e su quattro differenti alghe (Ardiccozzi et al., 2004) senza apportare alcun effetto negativo. È risultata, tuttavia, tossica alla <i>D. Magna</i> ad una concentrazione di 10 µg/L (Rizzo et al., 2009). |
| | Sulfamethossazolo |  | 253,279 | $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ | Il sulfamethossazolo (concentrazioni: 1-100 µg/L) è stato testato sulla <i>D. magna</i> (Filibery e Debeson, 2005). I test hanno dimostrato che non vi è stata alcuna riduzione sul grado di sopravvivenza o sulla fecundità. Test effettuati su organismi acquatici hanno evidenziato che la tossicità acuta si raggiunge per valori della concentrazione dell'ordine dei µg/L, mentre la tossicità cronica per valori della concentrazione dei µg/L (Tachibana et al., 2005). |
| Echinomicina | |  | 735,93 | $C_{26}H_{37}NO_{11}$ | Valori di concentrazione dell'antibiotico variabili tra i 1 e 1000 µg/L hanno indotto inibizione nella crescita del batterio <i>Symbiobacterium sp.</i> E sulla tunicidia d'acqua <i>L. minor</i> (Pomari et al., 2006). Inoltre, è stato riscontrato un valore dell'EC ₅₀ di 37 µg/L per <i>S. symbiobacterium</i> (Figueri et al., 2004). |

| Classe | Composto | Struttura | MW Formula | Tossicità |
|----------------------------|----------------------|---|----------------------------------|--|
| | Ofloxacina |  | 361.368 $C_{19}H_{19}FN_3O_4$ | L'ofloxacin ha mostrato gli stessi risultati ottenuti per il fiametossolo quando testato su organismi acquatici. Inoltre, è stato individuato un valore dell'EC ₅₀ di 29.88, 17.41 e 31.75 mg/L rispettivamente per <i>B. adyflonina</i> , <i>C. dubia</i> and <i>D. magna</i> (Isidori et al., 2005). |
| Antiepilettici | Carbamazepina |  | 236.27 $C_{15}H_{12}N_2O$ | La carbamazepina è risultata letale per il pesce zebra ad una concentrazione di 43 µg/L, producendo effetti letali anche sulla <i>Daphnia sp.</i> per concentrazioni di 92 µg/L (Thacker, 2005). In riferimento agli organismi acquatici, il composto è risultato tossico per concentrazioni variabili tra 10 e 100 mg/L (Quinn et al., 2009). |
| β-bloccanti | Atenolo |  | 266.366 $C_{14}H_{21}N_2O_3$ | Il pesce <i>Pimephales promelas</i> sottoposto a atenolo durante la fase di sviluppo embrionale-larvale ha mostrato valori di NOEC e LOEC rispettivamente di 3.2 e 10 mg/L (Wentz et al., 2008). |
| Antisettici | Triclosan |  | 289.54 $C_{12}H_7Cl_3O_2$ | Il triclosan, per valori di concentrazione di 0.15 µg/L, ha apportato metamorfosi in una rana tipica del Nord America (<i>Rana siskiwetana</i>) (Vedhacru et al., 2006). Il composto ha inoltre effetti acuti e tossici su organismi acquatici (Isibashi et al., 2004). |
| Contraccettivi | 17α-entil-estradiolo |  | 296.41 $C_{26}H_{42}O_2$ | Il compost anche a basse concentrazioni (~1-5 ng/l) effetti estrogeni su pesci, come la riduzione nella fertilità e la femminilizzazione della specie (Xu et al., 2008). |
| Omoni naturali | 17β-estradiolo |  | 272.38 $C_{18}H_{26}O_2$ | Questo composto può implicare cambiamenti nella lunghezza e nel peso corporeo dei pesci a concentrazioni di circa 50 ng/L. A concentrazioni più alte può indurre addirittura effetti estrogeni su pesci di sesso maschile (Hirai et al., 2006). |
| Alchilfenoli (surfattanti) | Nonylphenol |  | 220.25 $C_{10}H_{18}O$ | Il 4-Nonilfenolo ha indotto la precocità di vitellogenina in trote arcobaleno di sesso maschile (Jobling et al., 1996). |
| Bifenoli | Bisfenol-A |  | 228.29 $C_{15}H_{16}O_2$ | Il Bisfenolo-A a concentrazioni variabili tra 1.75-5 µg/l. Hanno ridotto la qualità dello sperma delle trote mascolle e iniziato l'ovulazione della specie femminile (Ladstener et al., 2005). |

2.3 LE VIE DI CONTAMINAZIONE NELL'AMBIENTE

Nel corso degli ultimi anni, i PPCPs e gli EDCs sono stati frequentemente rilevati nelle acque superficiali e reflue, in concentrazioni variabili da qualche ng/L a pochi µg/L (Hartig et al., 1999; Kasprzyk-Hordern et al., 2007, 2009).

La Figura 2.1 mostra i possibili percorsi di contaminazione da EDCs e PPCPs.

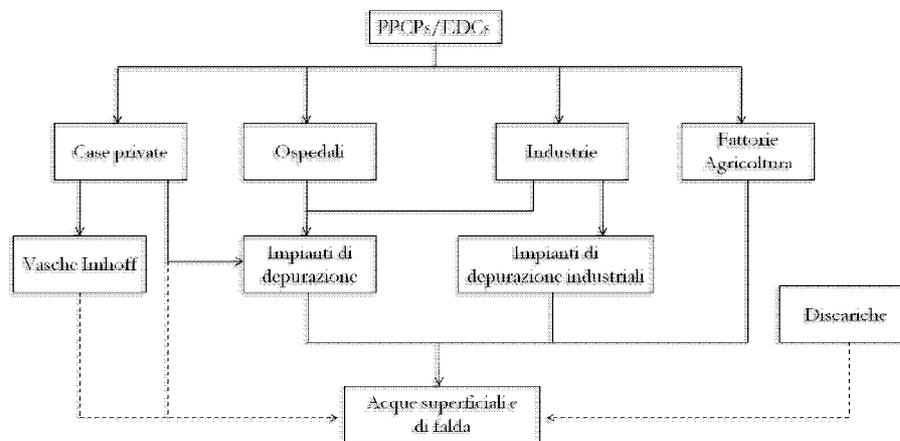


Figura 2.1 Possibili vie di contaminazione dei composti emergenti nell'ambiente

Le acque superficiali possono essere contaminate da sostanze farmaceutiche, veterinarie o non biodegradabili, in conseguenza del loro deflusso dal terreno verso i fiumi, qualora letame o fanghi digeriti vengano usati come fertilizzanti. Al contrario, la contaminazione delle acque sotterranee può essere ricondotta a tre eventi principali:

- l'infiltrazione del percolato prodotto all'interno di discariche non controllate, utilizzate per lo smaltimento di medicinali scaduti;
- perdite da serbatoi di stoccaggio del letame;
- irrigazione di terreni agricoli con reflui trattati.

In ogni caso, il principale percorso di contaminazione nell'ambiente è legato agli effluenti degli impianti di depurazione dei reflui civili, dal momento che i farmaceutici sono normalmente escreti dall'uomo e che i prodotti per la cura e l'igiene personale sono immessi nelle acque di scarico civili a seguito delle normali attività domestiche. Se poi si considera che tali inquinanti, i loro metaboliti e i prodotti di

trasformazione sono difficilmente rimossi tramite i convenzionali processi di trattamento degli impianti di depurazione, essi possono facilmente entrare nell'ambiente acquatico ed eventualmente raggiungere le acque potabili. Un forte contributo all'incremento del carico di composti farmaceutici nei reflui civili è dovuto, infine, agli scarichi ospedalieri.

L'efficienza delle unità di trattamento degli impianti di depurazione diventa, pertanto, cruciale nell'abbattimento di tali composti al fine di limitarne l'introduzione nell'ambiente.

2.4 LA RIMOZIONE DI CONTAMINANTI EMERGENTI NEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE DELLE ACQUE REFLUE CIVILI

Sulla base di determinate proprietà, quali la costante di Henry (H), il coefficiente di ripartizione acqua/ottanolo (K_{ow}), il coefficiente di adsorbimento (K_D), il coefficiente di ripartizione carbonio organico nel suolo/acqua (K_{oc}), i microinquinanti possono essere rimossi o meno mediante trattamenti di depurazione convenzionali.

Al fine di stabilire se le unità di un impianto di depurazione dei reflui civili sono in grado di garantire l'abbattimento di uno specifico composto, è opportuno evidenziare che vi sono tre tipi di meccanismi di rimozione:

- adsorbimento alle particelle di fango prodotte nell'ambito dei processi di sedimentazione primaria e secondaria;
- degradazione biologica;
- strippaggio.

L'ultimo meccanismo è tale da garantire un grado di abbattimento di ECDs e PPCPs trascurabile rispetto ai processi di trasformazione biologica. Infatti, la maggior parte di tali composti è caratterizzata da scarsa volatilità e, di conseguenza, l'efficienza dello strippaggio risulta molto ridotta, anche per sostanze contenute nei profumi, che hanno solitamente un valore della costante H maggiore, pari circa a 0,005 (Joss et al., 2006). Queste considerazioni sono supportate dagli studi di Suarez et al. (2010), che dimostrano la scarsa volatilizzazione dei contaminanti emergenti esclusa la celestolide, appartenente alla famiglia delle fragranze

muschiate, che è stata rimossa per volatilizzazione nei sistemi aerobici con una percentuale variabile tra il 3 ed il 16%.

Diversamente dallo strippaggio, il meccanismo di rimozione per adsorbimento alle particelle di fango primario e secondario risulta maggiormente significativo. In questo caso, la rimozione si verifica per assorbimento sulla frazione grassa del fango, soprattutto primario, ed adsorbimento sulle particelle di fango, 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). È evidente, quindi, che composti acidi o lipofili, quali ormoni, antinfiammatori o fluorochinoloni, sono efficacemente rimossi negli impianti a fanghi attivi, diversamente da sostanze polari (e.g. antibiotici β-lattamici), sostanze neutre (e.g. diazepam, fenazone e carbamazepina) e sostanze basiche (e.g. acido clofibrico e bezafibrato) (Beausse, 2004; Ternes et al., 2004b). E' ovvio, quindi, che i composti possono essere assorbiti al fango, per cui è necessario effettuare studi specifici nel caso in cui il fango venisse utilizzato come ammendante.

Come si evince dalla Figura 2.2, la percentuale di rimozione raggiunta per adsorbimento alle particelle di fango è proporzionale ai valori della costante K_D .

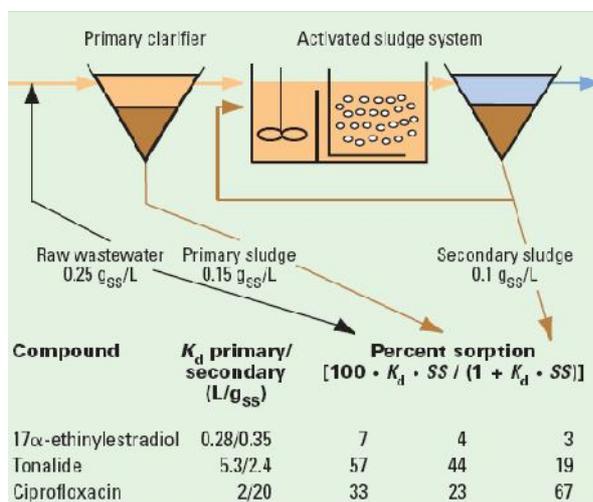


Figura 2.2 Costante di adsorbimento K_D e percentuali di rimozione raggiunte (Ternes et al, 2004b)

Tuttavia, ai fini della verifica dell'efficacia di abbattimento di uno specifico composto, oltre alle proprietà chimiche del singolo composto, occorre tenere presente le condizioni operative dell'impianto di depurazione all'interno del quale il composto stesso dovrebbe essere trattato. È stato, infatti, dimostrato che l'antibiotico ciprofloxacina, pur essendo un composto estremamente polare, resta adsorbito molto bene sui solidi sospesi (Ternes et al., 2004b), mentre il rendimento di rimozione del diclofenac, che è un acido, è caratterizzato da una forte variabilità, con percentuali di abbattimento rientranti nel range 15-80% (Beausse, 2004; Paxeus, 2004), a causa, probabilmente, delle differenti condizioni di processo in cui gli impianti operavano.

Ulteriore meccanismo di rimozione dei contaminanti emergenti è costituito dalla degradazione biologica: i rendimenti associati a questo processo, infatti, risultano determinanti nella valutazione dell'opportunità di trattamenti terziari. Rispetto alla biodegradabilità, una classificazione generale consente di distinguere i contaminanti in tre classi, sulla base del valore della costante di velocità di reazione (k_{BIOL}) (Joss et al., 2006; Suarez et al., 2010):

- altamente biodegradabili, se $k_{\text{BIOL}} > 10 \text{ L/g}_{\text{SS}} \text{ d}$;
- moderatamente biodegradabili, se $0.1 < k_{\text{BIOL}} < 10 \text{ L/g}_{\text{SS}} \text{ d}$;
- scarsamente biodegradabili, se $k_{\text{BIOL}} < 0.1 \text{ L/g}_{\text{SS}} \text{ d}$.

Occorre evidenziare che la trasformazione biologica dei contaminanti può determinare la formazione di metaboliti, il cui studio è di fondamentale importanza, così come la definizione delle condizioni operative del trattamento biologico. Infatti, la degradazione ad opera dei microrganismi aumenta contestualmente all'età del fango (Joss et al., 2006; Ternes et al., 2004b) ed al tempo di residenza idraulico (Auriol et al., 2006) e si verifica, diversamente a seconda delle proprietà del composto in esame, in condizioni aerobiche, anossiche ed anaerobiche (Joss et al., 2006a; Suarez et al., 2010).

In Figura 2.3 è riportato un grafico che esplica la dipendenza della degradazione biologica dall'età del fango. Essa dipende dalla tipologia di composto: ad esempio, il bezafibrato, il sulfametossazolo e l'ibuprofene raggiungono valori di degradazione accettabili per età del fango di 2-5 giorni; il 17α -etinilestradiolo, l'antinfiammatorio diclofenac e il mezzo di contrasto iopromide necessitano di età del fango di 5-15 giorni; la carmazepina e il diazepam sono difficilmente degradabili, anche per età del fango maggiori di 20 giorni (Ternes et al., 2004b).

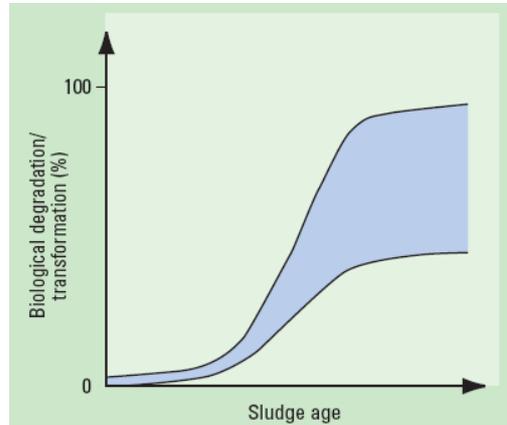


Figura 2.3 Età del fango e degradazione biologica (Ternes et al., 2004b)

Tuttavia, le condizioni operative (età del fango, tempo di detenzione) di numerosi impianti di depurazione sono tali da non consentire la rimozione di questi contaminanti, cosicché risulta necessario prevedere l'adeguamento dell'impianto stesso oppure l'implementazione di trattamenti terziari al fine di evitarne il rilascio nell'ambiente.

2.5 TRATTAMENTI AVANZATI PER LA RIMOZIONE DI CONTAMINANTI EMERGENTI DALLE ACQUE REFLUE

Vista la problematica sempre più attuale della rimozione di contaminanti emergenti dalle acque e, soprattutto, posto che molti di tali inquinanti non sono facilmente rimossi dagli impianti di depurazione convenzionali, la letteratura scientifica, negli ultimi anni, ha posto grande attenzione allo studio di tecniche alternative per la riduzione dei microinquinanti dalle acque.

Tra i trattamenti fisico-chimici si annoverano la coagulazione e la flocculazione, che non permettono, tuttavia, di ottenere risultati soddisfacenti. Infatti, vari studi sono stati effettuati per valutare la rimozione di PPCPs ed EDCs tramite trattamenti chimici di coagulazione e flocculazione, ma sono tutti concordi col fatto che la rimozione raggiunta è poco significativa (Petrovic et al., 2003; Westerhoff et al., 2005; Vieno et al., 2006).

Altri studi hanno evidenziato che l'adsorbimento su carboni attivi risulta essere una tecnica vantaggiosa per la rimozione di tali inquinanti dalle acque potabili e dalle acque reflue (Westerhoff et al., 2005; Snyder et al., 2007). È stato dimostrato che il processo risulta conveniente per la rimozione dei composti non polari e idrofobi. La rimozione dei PPCPs ed EDCs tramite adsorbimento è oggetto di questo studio, quindi la problematica verrà affrontata nel dettaglio nei capitoli successivi.

I processi di filtrazione su membrana risultano abbastanza efficaci per il trattamento sia delle acque potabili che delle acque reflue. Il principale vantaggio di questa tecnica è correlato all'elevata qualità dell'effluente, poiché permette la rimozione di un'ampia gamma di composti, anche microbi e virus, senza alcun processo di disinfezione. La letteratura scientifica sul processo a membrana per la rimozione di microinquinanti organici è molto vasta (Snyder et al., 2007). Gli studi scientifici hanno dimostrato che la rimozione di tali inquinanti mediante le membrane dipende essenzialmente dalle proprietà chimico-fisiche dei composti da rimuovere, come il peso molecolare, la solubilità in acqua, il coefficiente K_{OW} , le proprietà elettrostatiche e così via. La rimozione può variare dal 10% al 99.9%, a causa, non solo delle proprietà del singolo composto, ma anche, e soprattutto, dalle caratteristiche della membrana (le dimensione dei pori, l'adsorbimento, etc.) (Chang et al., 2003; Kimura et al., 2003; Jung et al., 2007; Yoon et al., 2007). La rimozione, ovviamente, è maggiore nel caso dell'osmosi inversa, seguita dalla nano-filtrazione, poi dall'ultra-filtrazione ed, infine, dalla micro-filtrazione. Il fouling può implicare una migliore o peggiore rimozione dei contaminanti. Ad esempio, nel caso della nano-filtrazione, il fouling ha apportato un contributo positivo nella rimozione del bisfenolo A, diversamente da quanto è accaduto, invece, per l'osmosi inversa (Agenson e Urase, 2007). Altre tecniche investigate per la rimozione dei contaminanti emergenti sono i processi di ossidazione avanzata. La maggior parte degli studi, tuttavia, sono stati effettuati su acque sintetiche. È stato dimostrato che la fotolisi tramite radiazione UV ha permesso di raggiungere valori di abbattimento variabili tra il 50 e l'80%, ma con tempi di trattamento molto lunghi (Adams et al., 2002). Per quanto riguarda il processo UV/H₂O₂, Rosenfeldt e Linden (2004) hanno dimostrato che la rimozione di bisfenolo A, etinilestradiolo e 17β-estradiolo è stata superiore al 90%. Questo processo è stato anche studiato da Chen et al. (2006, 2007), sia sul singolo contaminante che sulla miscela di essi, focalizzando l'attenzione, in particolare, sull'individuazione delle migliori

condizioni di processo. La rimozione del bisfenolo A da acque sintetiche è stata effettuata anche con il processo di foto-Fenton, raggiungendo, nelle migliori condizioni di processo (pH, concentrazione Fe(II) e H₂O₂), percentuali di degradazione del 90% per un tempo di circa 9 minuti (Katsumata et al., 2004).

Un altro trattamento investigato è stato il processo ad ultrasuoni per la rimozione di alcuni ormoni (estrone, estriolo, 17 β -estradiolo) da acque sintetiche (Suri et al., 2007). Le percentuali di rimozione raggiunte sono state 80-90% per tempi di trattamento di 40-60 minuti. La combinazione degli ultrasuoni con radiazione UV e Fe(II) è stata impiegata per la degradazione del bisfenolo A (Torres et al., 2007). Il lavoro ha dimostrato che per 90 minuti di trattamento si è raggiunta la completa mineralizzazione del composto, anche se l'80% del TOC e il 50% di COD sono rimasti in soluzione, e che la combinazione degli ultrasuoni con UV e Fe(II) ha comportato migliori risultati nella riduzione percentuale di TOC e COD.

La rimozione di PPCPs e EDCs tramite ozonizzazione è stata ampiamente investigata sia su soluzioni sintetiche che reali. I vari studi presenti in letteratura hanno dimostrato che questo trattamento permette di raggiungere elevate percentuali di degradazione dei composti oggetto di studio (Huber et al., 2004; Huber et al., 2005; Alum et al., 2007; Zhang et al., 2008). Il problema di questo processo è correlato alla formazione di sottoprodotti di degradazione, che a volte rischiano di essere anche più tossici dei composti rimossi. È, quindi, evidente che il processo di ozonizzazione deve essere sempre sotto controllo per evitare che sottoprodotti di degradazione vengano rilasciati nell'ambiente.

2.6 LE PROBLEMATICHE ANALITICHE CONNESSE ALL'INDIVIDUAZIONE DEI COMPOSTI EMERGENTI

Al momento non sono presenti metodiche standard per la determinazione dei composti emergenti nelle acque. La difficoltà risiede nel fatto che (Bertanza et al., 2009; Bolong et al., 2009):

- i valori di concentrazione sono solitamente estremamente bassi (a volte anche inferiori a ppb); molti strumenti analitici non sono in grado di rilevare composti con concentrazioni così basse. A

volte, tecniche di estrazione vengono utilizzate per migliorare la visibilità dei composti successivamente analizzati.

- la matrice da analizzare spesso è l'acqua reflua, caratterizzata dalla presenza di moltissime sostanze diverse, che possono interferire con i composti oggetto di studio, determinando una certa difficoltà nel garantire l'attendibilità e la ripetibilità dell'analisi;
- i composti spesso sono molecole abbastanza complesse. Inoltre, tali contaminanti hanno proprietà differenti, quindi, non è possibile identificare più composti con un'unica metodica.

In più si deve aggiungere che tra i diversi studi presenti in letteratura, non solo le metodiche analitiche ma anche le strategie di campionamento sono differenti, il che comporta difficoltà nel confronto (Auriol et al., 2006).

3 L'ADSORBIMENTO

L'adsorbimento è un fenomeno di trasferimento di massa in cui uno o più costituenti, presenti in fase liquida o gassosa, vengono fissati su una superficie solida porosa. Il processo è classificato tra i trattamenti avanzati, atti alla rimozione di inquinanti in forma sospesa, disciolta e colloidale, ancora presenti nel refluo a valle dei trattamenti secondari. Negli ultimi anni, l'utilizzo dei trattamenti avanzati è risultato necessario, a causa dei limiti sempre più restrittivi imposti agli impianti di depurazione delle acque reflue, sia in termini di efficienza di abbattimento delle concentrazioni di inquinanti, sia in termini di riduzione della tossicità globale dell'effluente finale. Inoltre, il ricorso a questa tipologia di trattamenti risulta indispensabile laddove vi sia la necessità di ridurre le concentrazioni di nutrienti, al fine di evitare fenomeni di eutrofizzazione, o di riutilizzare le acque reflue, con riferimento ad applicazioni industriali o ad interventi di dispersione delle acque trattate sul suolo o nel sottosuolo.

La rimozione dei solidi colloidali e sospesi sia di natura organica sia inorganica avviene tramite il processo di filtrazione, mentre l'abbattimento di inquinanti organici disciolti avviene principalmente attraverso trattamenti di natura chimico-fisica, scelti in base alle proprietà dei contaminanti da rimuovere. Quelli che trovano maggiore applicazione in Italia in impianti centralizzati sono il trattamento di adsorbimento su carboni attivi e d'ozonizzazione. Nella seguente tesi, allo scopo di rimuovere microinquinanti dalle acque reflue, la scelta è ricaduta su un processo chimico-fisico, quale appunto l'adsorbimento, al fine di evitare la formazione di sottoprodotti di degradazione spesso più tossici dei composti di partenza, caratteristica, invece, peculiare dei processi di ossidazione chimica.

Obiettivo del presente capitolo è di studiare nel dettaglio l'adsorbimento, descrivendo i parametri caratteristici del processo, nonché le cinetiche di degradazione, soffermando, inoltre, l'attenzione sulle diverse tipologie di materiali utilizzati come adsorbenti.

3.1 I FONDAMENTI DEL PROCESSO DI ADSORBIMENTO

L'adsorbimento è un fenomeno superficiale di attrazione molecolare che si verifica al contatto di due fasi: una fase solida, caratterizzata dall'adsorbente, e una fase liquida o gassosa, denominata adsorbato. Il processo di adsorbimento in un sistema solvente-soluto-solido avviene a seguito di due fattori:

- bassa affinità tra soluto e solvente;
- alta affinità tra soluto e solido.

Il grado di solubilità di una sostanza disciolta nel liquido è sicuramente il parametro più significativo nella determinazione del grado di affinità esistente tra soluto e solvente. È chiaro che più una sostanza ha caratteristiche di affinità con il solvente – nel caso di una soluzione acquosa si parlerà di *idrofilia* – minore sarà l'adsorbimento sull'interfaccia solida. Inversamente, una sostanza *idrofobica* sarà maggiormente adsorbita.

In riferimento al secondo fattore, relativo all'affinità tra il soluto e il solido, vanno considerate tre diverse tipologie di forze di attrazione:

- forze elettrostatiche;
- forze di Van der Waals;
- forze di natura chimica.

Nel primo caso si parla di scambio ionico. L'adsorbimento avviene, infatti, a seguito della presenza di forze elettrostatiche che permettono il legame tra gli ioni dell'adsorbato e le cariche presenti sulla superficie dell'adsorbente.

L'adsorbimento che avviene a seguito delle forze di Van der Waals è generalmente denominato *adsorbimento fisico*. Esso avviene a basse temperature (con valori pressoché prossimi a quelli ambientali) e non è "sito-specifico": le molecole di adsorbato non si legano a un determinato sito ma sono piuttosto libere di subire movimenti traslazionali sull'interfaccia. Le forze di Van der Waals sono deboli forze intermolecolari e per questo motivo il processo viene considerato reversibile.

Se l'adsorbato subisce interazioni di tipo chimico con l'adsorbente allora si parla di *adsorbimento chimico*. Le molecole "adsorbite chimicamente", a differenza del caso precedente, non sono libere di muoversi sulla superficie poiché l'adsorbato forma dei legami localizzati molto forti con i siti dell'adsorbente. L'interazione chimica tra l'adsorbente e l'adsorbato

è favorito dalle alte temperature: le reazioni chimiche, infatti, procedono più velocemente ad alte temperature rispetto alle basse.

La maggior parte dei fenomeni di adsorbimento avviene a seguito dell'interazione dei tre meccanismi. Non è facile distinguere, quindi, tra adsorbimento fisico e chimico.

In generale è comunque possibile distinguere quattro fasi durante il processo:

1. trasporto all'interno della soluzione;
2. trasporto per diffusione all'interno del film liquido;
3. trasporto all'interno dei pori;
4. adsorbimento.

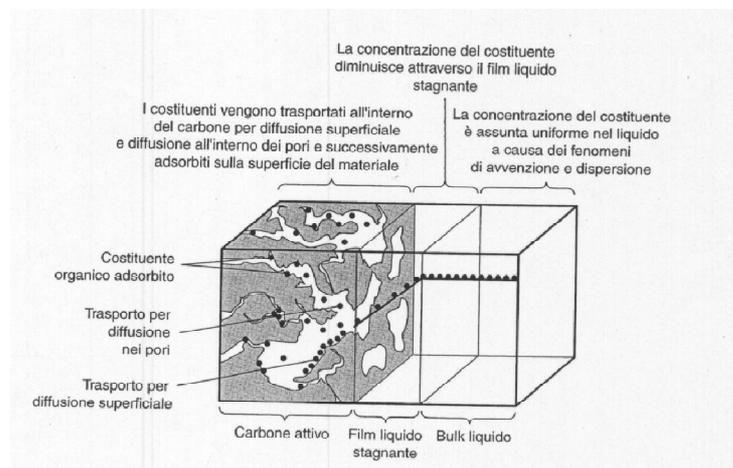


Figura 3.1 Processo di adsorbimento dell'adsorbato sull'adsorbente (Metcalf, 2006)

La prima fase è relativa al movimento delle sostanze da adsorbire all'interno della soluzione fino al raggiungimento del film liquido stagnante che circonda la superficie dell'adsorbente. Il trasporto per diffusione attraverso il film liquido consiste nel trasporto di massa delle sostanze oggetto di interesse, mediante fenomeni di diffusione, attraverso il film liquido stagnante fino al raggiungimento dei pori dell'adsorbente. Lo step successivo riguarda il trasporto della sostanza da adsorbire all'interno dei pori dell'adsorbente per effetto di meccanismi di diffusione molecolare nel liquido contenuto nei pori e di diffusione sulla superficie del materiale solido. L'adsorbimento vero e proprio avviene

quando le sostanze si legano all'adsorbente in corrispondenza dei siti attivi di adsorbimento.

In Figura 3.1 è riportata una schematizzazione delle metodologie di trasporto di un generico composto organico su un adsorbente.

3.2 ISOTERME DI ADSORBIMENTO

Affinché un processo di adsorbimento in un sistema liquido/solido vada a buon fine, deve avvenire la rimozione del soluto o dei soluti dalla soluzione e il loro conseguente adsorbimento sulla superficie del materiale adsorbente. In particolare, quando la concentrazione del soluto in soluzione è in equilibrio dinamico con la concentrazione del soluto sulla superficie, si dice che si è raggiunto l'equilibrio. In altre parole, quando la velocità di adsorbimento risulta uguale a quella di de-adsorbimento, allora la condizione di equilibrio termodinamico è stata raggiunta, il che equivale a dire che la capacità adsorbente del materiale risulta esaurita. Il raggiungimento dell'equilibrio, quindi, permette di valutare la capacità di adsorbimento di un materiale nei confronti di un determinato contaminante. La capacità teorica di adsorbimento viene espressa tramite le isoterme di adsorbimento, rapportando, cioè, ad una determinata temperatura, la quantità di soluto adsorbita per unità di adsorbente, q_e , alla concentrazione C di soluto in soluzione all'equilibrio. Comunemente, q_e aumenta all'aumentare della concentrazione C , ma non in maniera direttamente proporzionale (vedi curva dell'adsorbimento positivo, Figura 3.2).

La quantità di soluto adsorbita per unità di adsorbente q_e rappresenta la capacità di adsorbimento di un determinato materiale e si esprime come segue:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

dove m è la massa di materiale adsorbente, V è il volume di liquido nel reattore di adsorbimento, C_0 e C_e rappresentano rispettivamente la concentrazione iniziale e all'equilibrio della specie di interesse in soluzione.

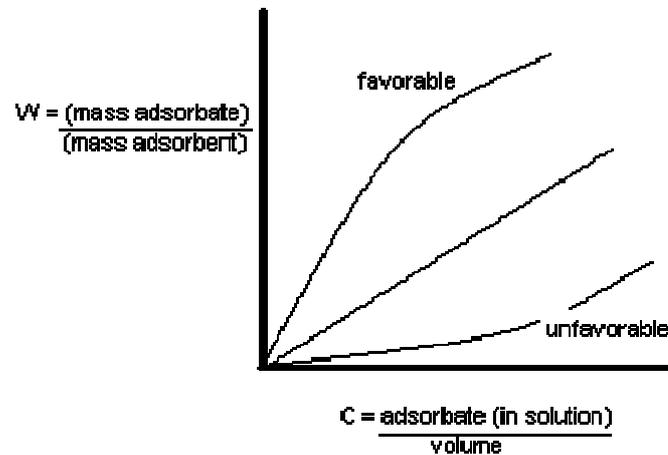


Figura 3.2 Meccanismi di adsorbimento

Prima di procedere alla realizzazione delle isoterme di adsorbimento, è necessario studiare come varia la concentrazione dell'adsorbato nel tempo (C_t), fino al raggiungimento della condizione di equilibrio, al variare della concentrazione della specie di interesse o di quella di adsorbente. A questo punto, nota la cinetica di degradazione di un determinato composto, è noto anche il valore di concentrazione all'equilibrio dell'adsorbato ancora presente di soluzione, C_e , e quindi dalla relazione (3.1) anche la capacità di adsorbimento all'equilibrio, q_e . Una volta calcolati questi due parametri è possibile procedere alla realizzazione dell'isoterma di adsorbimento.

In Figura 3.3 è riportato un esempio di cinetica di degradazione di due adsorbenti non convenzionali, utilizzati per l'adsorbimento del blu di metilene.

Esistono diverse tipologie di isoterme differenziate in base alla presenza di un unico strato di molecole adsorbite sulla superficie del materiale adsorbente o di più strati.

Di seguito si riportano le isoterme sperimentali maggiormente utilizzate e la procedura per l'individuazione dei parametri caratteristici all'equilibrio.

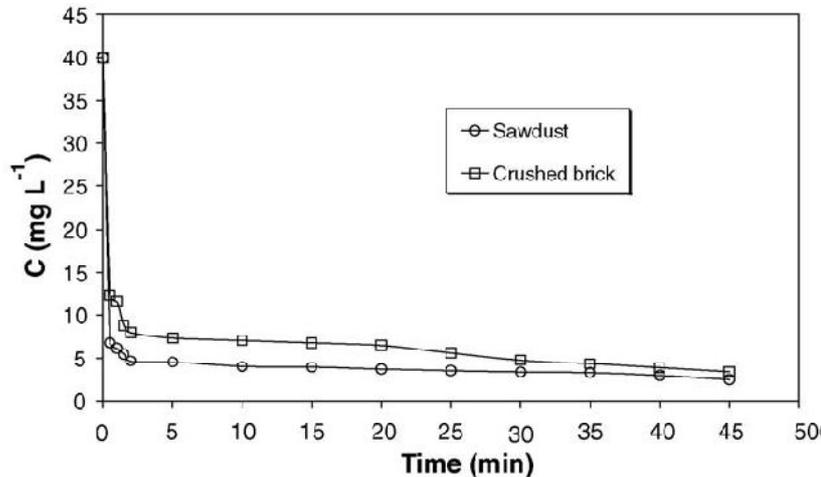


Figura 3.3 Cinetiche di adsorbimento del blu di metilene su due tipologie di adsorbenti non convenzionali (Hamdaoui, 2006a)

3.2.1 Isoterma di Langmuir

L'equazione di Langmuir si basa su quattro importanti ipotesi. Si assume che:

1. l'adsorbimento avviene in corrispondenza di specifici siti sulla superficie del materiale adsorbente;
2. ogni sito può legare solo una molecola della specie adsorbente;
3. l'energia di adsorbimento (cioè la forza del legame che si crea tra la superficie e le specie adsorbenti) è la stessa per tutti i siti;
4. non esistono forze di interazione tra adiacenti molecole adsorbite.

Poiché il numero di siti specifici per unità di peso di adsorbente è fisso, l'adsorbimento avverrà fino alla completa occupazione di tutti i siti. Ciò generalmente corrisponde all'assunzione della presenza di un unico strato di molecole adsorbite sulla superficie.

L'isoterma di Langmuir è espressa dalla seguente equazione:

$$q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad (3.2)$$

dove q_e , già definita precedentemente, è la massa di adsorbato per unità di adsorbente, a è il numero di moli di soluto adsorbito per unità di peso

di adsorbente quando uno strato monomolecolare completo è raggiunto sulla superficie, b è una costante correlata all'energia e C_e è la concentrazione della specie di interesse all'equilibrio. Una rappresentazione dell'andamento dell'isoterma di Langmuir è riportata in Figura 3.4.

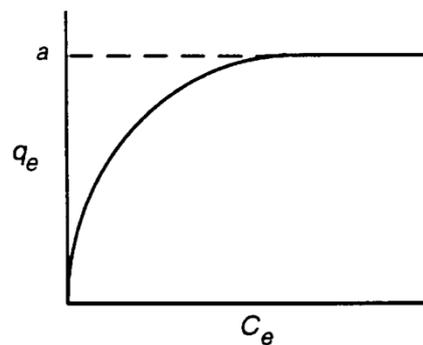


Figura 3.4 Isoterma di Langmuir

Le costanti a e b possono essere calcolate sperimentalmente riportando i dati all'equilibrio ottenuti durante gli studi cinetici nel diagramma ($1/C_e, 1/q_e$). Un esempio è riportato nella Figura 3.5.

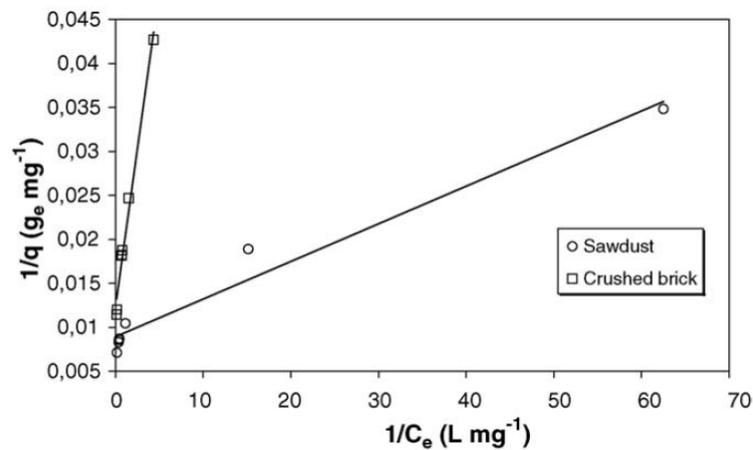


Figura 3.5 Diagramma per il calcolo delle costanti di Langmuir relativamente all'adsorbimento del blu di metilene su diverse tipologie di adsorbente (Hamdaoui, 2006a)

Linearizzando l'equazione (3.2), si ottiene la seguente equazione:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{a} + \frac{1}{abC_e} \quad (3.3)$$

È possibile, quindi, calcolare la costante "a" come l'intercetta della retta e la costante "b" come il suo coefficiente angolare.

L'equazione di Langmuir risulta particolarmente utile per la descrizione dell'equilibrio di numerosi sistemi, anche se le ipotesi alla base di tale teoria non sono propriamente applicabili all'adsorbimento delle acque potabili e delle acque reflue.

3.2.2 Isoterma di Freundlich

L'isoterma di Freundlich è quella più comunemente applicata per descrivere il comportamento dei carboni attivi utilizzati nel trattamento delle acque reflue e di approvvigionamento. Essa si basa sull'ipotesi che l'adsorbente presenti una superficie eterogenea costituita da punti nei quali il calore di adsorbimento si riduce esponenzialmente con il grado di ricoprimento. L'isoterma di Freundlich è espressa dalla seguente relazione:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

dove K_f e n sono delle costanti.

In Figura 3.6 è riportato l'andamento dell'isoterma di Freundlich.

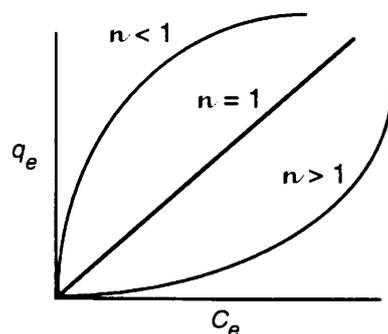


Figura 3.6 Isoterma di Freundlich

Anche questa equazione può essere resa in forma lineare per il calcolo sperimentale di K_f e n , riportando i valori del $\log q_e$ in funzione del $\log C_e$:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5)$$

Noto, quindi, dal grafico la pendenza della retta e l'intercetta (per $C_e=1$) è possibile calcolare rispettivamente n e K_f .

In Figura 3.7 è riportato un esempio di isoterma di Freundlich linearizzata per il calcolo delle costanti.

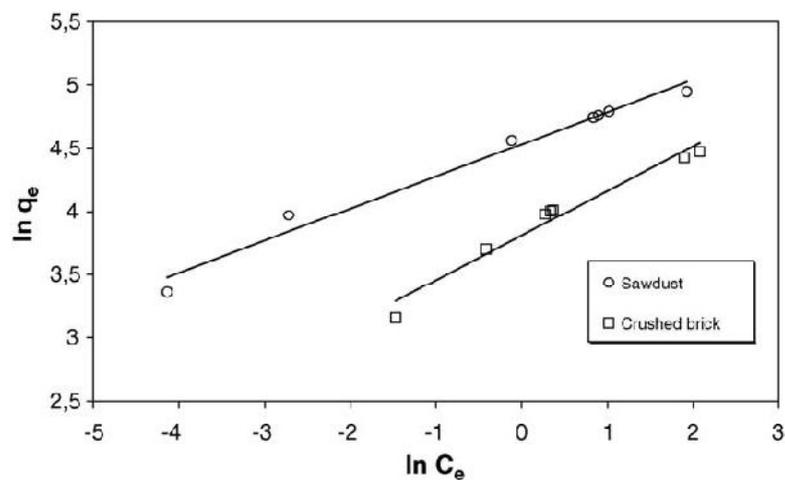


Figura 3.7 Diagramma per il calcolo delle costanti di Freundlich relativamente all'adsorbimento del blu di metilene su diverse tipologie di adsorbente (Hamdaoui, 2006a)

Una volta calcolati i parametri caratteristici delle isoterme di Freundlich e di Langmuir, si valuta quale delle due descrive il processo di adsorbimento in modo migliore (Figura 3.8).

3.3 I FATTORI CHE INFLUENZANO IL PROCESSO

Le ricerche sperimentali e le esperienze riportate dai gestori e dai produttori di adsorbenti per il trattamento delle acque hanno permesso di individuare una serie di parametri che possono influenzare il

rendimento di un determinato adsorbente, in particolare dei carboni attivi. Non ci sono, tuttavia, delle condizioni standard che permettono, in generale, di ottenere un rendimento massimo, poiché esso varia a seconda del tipo di adsorbente, del tipo di contaminante da rimuovere e dalle condizioni di esercizio. Di seguito sono riportati i principali parametri che possono influenzare il processo di adsorbimento.

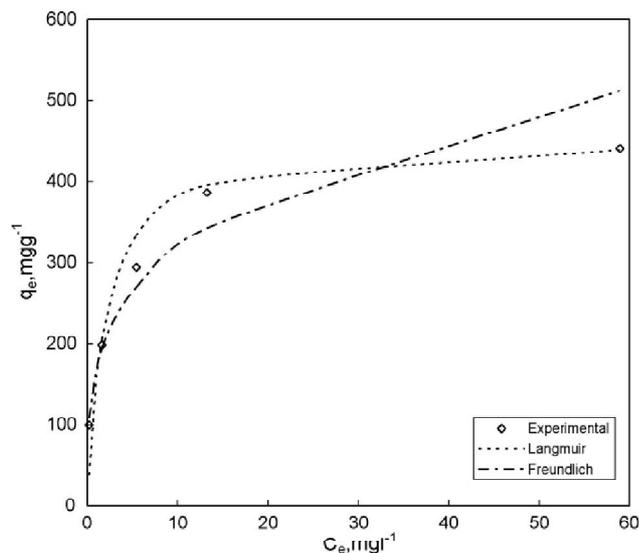


Figura 3.8 Isotherme di adsorbimento del blu di metilene su carboni attivi (Hameed et al, 2007)

3.3.1 Area superficiale

L'adsorbimento è un fenomeno superficiale e come tale risulta essere dipendente dall'area specifica superficiale dell'adsorbente, definita come quella porzione di area totale coinvolta durante il processo. Per questo motivo, la capacità di adsorbimento sarà tanto maggiore quanto più poroso e granulometricamente piccolo è l'adsorbente (Weber, 1972). Risulta evidente, quindi, che la maggior parte dell'area disponibile per il processo è localizzata nei pori dell'adsorbente che si creano durante il processo di attivazione. Infatti, se si considera un carbone attivo prodotto per il trattamento delle acque reflue, avente un'area superficiale di circa 1000 m²/g, con un diametro medio delle particelle di 1.6 mm e densità di 1.4 g/cm³, assumendo la particella di dimensioni sferiche,

l'area esterna sarà soltanto lo 0.0003 % dell'area superficiale (Culp et al., 1978). Se l'adsorbente impiegato è non poroso, oppure è poroso ma il processo si limita al trasporto delle sostanze attraverso il film liquido stagnante, allora la capacità di adsorbimento sarà inversamente proporzionale al diametro della particella; nel caso, invece, di un adsorbente poroso, in cui il processo è regolato dal trasporto interparticellare, l'efficienza di adsorbimento sarà il reciproco di qualche potenza del diametro della particella. Infine, la velocità e la capacità di adsorbimento di un determinato materiale variano linearmente con la quantità di adsorbente (Weber, 1972).

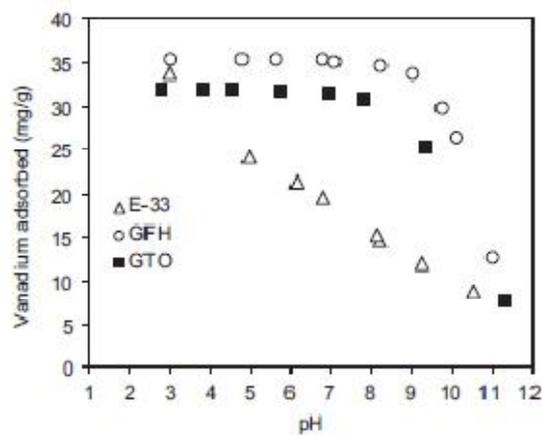


Figura 3.9 Adsorbimento del vanadio utilizzando 1.40 g/L di GFH ed E-33 e 2 g/L di GTO (Naeem et al, 2007)

A riguardo, Naeem et al. (2007) hanno studiato la rimozione del vanadio attraverso l'utilizzo di tre diversi adsorbenti, uno preparato a partire da biossido di titanio, TiO_2 (GTO) e altri due da ferro (GFH ed E33), aventi rispettivamente una superficie specifica di 150, 231 e 128 m^2/g . Come mostrato anche in Figura 3.9, il vanadio viene adsorbito maggiormente sul materiale con un valore della superficie specifica maggiore (GFH), mentre E33 ha capacità adsorbenti inferiori anche se utilizzato in concentrazioni superiori rispetto agli due adsorbenti. È da sottolineare tuttavia che gli adsorbenti in questo caso sono di natura diversa e che, quindi, la capacità di adsorbimento, oltre ad essere regolata dalla superficie specifica, è legata anche alle diverse proprietà del materiale.

3.3.2 L'adsorbato

Le proprietà del soluto rappresentano uno dei parametri fondamentali nel processo di adsorbimento.

Per quanto riguarda i composti inorganici, il fattore fondamentale sembra essere la presenza del soluto in forma neutra o ionica (Cooney, 1999).

In riferimento invece ai composti organici, il fattore chiave è la solubilità del composto. In particolare, esiste una regola, nota come regola di Lundelius, che permette di fare una previsione sul grado di adsorbimento di un determinato soluto, in base alle sue proprietà chimiche. Secondo tale regola un composto è tanto maggiormente adsorbibile quanto minore è la sua solubilità nel solvente. Ciò può essere spiegato considerando che maggiore è la solubilità, più forte è il legame soluto-solvente e, quindi, minore è la capacità di adsorbimento. La regola di Lundelius non è però sempre rispettata: vi sono molti casi a sostegno di tale teoria, ma anche molte eccezioni.

La solubilità di un composto dipende anche dalla lunghezza della molecola in maniera inversamente proporzionale. Il legame tra la capacità di adsorbimento e le caratteristiche del soluto è descritto dalla regola di Traube (un caso particolare della regola di Lundelius), secondo la quale l'adsorbimento di sostanze organiche aumenta fortemente quando ci sono serie omologhe (Weber, 1972).

Un altro parametro fondamentale è la dimensione della molecola. È ovvio che, laddove il processo è regolato dal trasporto interparticellare, la velocità di adsorbimento sarà tanto maggiore quanto minore è la dimensione della molecola di adsorbato. Va sottolineato tuttavia che la dipendenza della velocità di adsorbimento dalle dimensioni della molecola non può essere generalizzata. A volte accade che molecole appartenenti a una determinata classe di composti possono adsorbire più velocemente rispetto ad altre molecole di dimensioni minori ma appartenenti ad una famiglia differente (Weber, 1972).

Infine, la struttura molecolare gioca un ruolo fondamentale nel processo di adsorbimento. I composti aromatici sono solitamente più adsorbibili di quelli alifatici aventi simili dimensioni molecolari; i composti con catena ramificata sono in genere più adsorbibili rispetto a quelli con catena lineare; l'effetto della presenza di gruppi sostituenti dipende molto dalla posizione (orto, meta, para) in cui ricadono (Cooney, 1999).

3.3.3 pH

Il pH gioca un ruolo fondamentale nel processo di adsorbimento. In particolare, l'adsorbimento di sostanze organiche presenti in una soluzione acquosa diminuisce all'aumentare del pH. In molti casi questo fenomeno è causato dalla neutralizzazione delle cariche negative presenti sulla superficie del carbone attivo con un conseguente aumento della concentrazione di ioni H. Quest'effetto è ovviamente correlato alle diverse tipologie di carbone, poiché le cariche superficiali sono strettamente correlate alla composizione del materiale di base e alla metodica di attivazione dell'adsorbente (Weber, 1972).

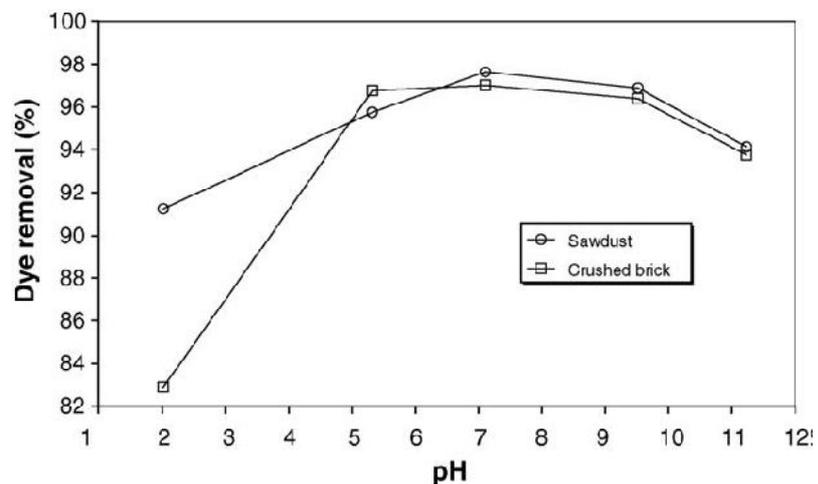


Figura 3.10 Dipendenza dell'adsorbimento dal pH (Hamdaoui, 2006a)

È questo, ad esempio, l'effetto riscontrato nello studio di Hamdaoui (2006a) relativo all'adsorbimento di blu di metilene su due adsorbenti non convenzionali, derivanti da materiale di scarto, segatura e mattoni frantumati (Figura 3.10). L'autore evidenzia che le percentuali di rimozione raggiungibili incrementano all'aumentare del pH fino al valore di 9, oltre il quale l'adsorbimento diminuisce. Il valore ottimale di pH è risultato essere pari a 7. L'adsorbimento, inoltre, diminuisce per valori di pH al di sotto di 5, poiché in questa condizione le cariche positive sulla superficie di entrambi gli adsorbenti aumentano, non favorendo l'adsorbimento di un composto cationico quale il blu di metilene.

3.3.4 Temperatura

Le reazioni che avvengono durante il processo di adsorbimento sono esotermiche. Ciò equivale a dire che il processo migliora al diminuire della temperatura.

I parametri fondamentali che caratterizzano la dipendenza del processo dalla temperatura sono il *calore di adsorbimento*, ΔH , che rappresenta la quantità di calore sviluppata durante il processo, e l'*energia di attivazione*, E_a , correlata alla velocità di adsorbimento attraverso l'equazione di Arrhenius (3.6):

$$\ln k = \ln A_f - \frac{E_a}{RT} \quad (3.6)$$

dove k è la costante di velocità, A_f è il fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione, R è la costante universale dei gas e T è la temperatura.

Sebbene i parametri descritti pocanzi sono utili per studiare i meccanismi di adsorbimento, nel trattamento delle acque e delle acque reflue le normali variazioni di temperatura generano solitamente degli effetti trascurabili sul processo.

3.3.5 Adsorbimento di miscele di composti

Nel trattamento delle acque potabili e delle acque reflue, il processo di adsorbimento viene utilizzato per la rimozione non di un singolo composto ma di una miscela di composti, che tendono a competere per i siti di adsorbimento. È da notare che alcuni siti possono adsorbire solo alcuni soluti e, quindi, non tutti i soluti competono per lo stesso sito di adsorbimento. La competizione per i vari siti di adsorbimento dipende da alcuni fattori, quali la dimensione molecolare dei composti da adsorbire, le loro concentrazioni e le loro affinità con il materiale adsorbente. Comunque, in generale, quando in soluzione sono presenti altri composti, la capacità di adsorbimento nei confronti di ciascuno di essi tende a diminuire, anche se non è detto che la capacità totale di adsorbimento sia inferiore a quella che si avrebbe con un'unica specie in soluzione (Cooney, 1999; Metcalf & Eddy, 2006).

In Figura 3.11 è riportato un esempio dell'influenza dell'adsorbimento dalla presenza di più composti in una soluzione acquosa.

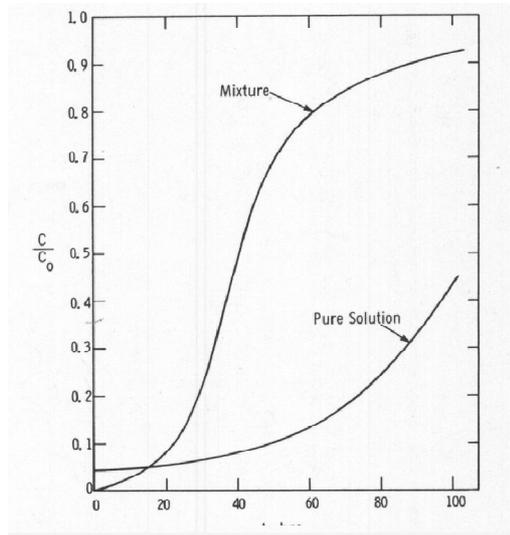


Figura 3.11 Curve di rottura di un singolo soluto e di una miscela di soluti (Weber, 1972)

3.4 TIPOLOGIE DI MATERIALI ADSORBENTI

La più importante proprietà che un adsorbente dovrebbe possedere è una struttura porosa che fornisca un elevato valore di area superficiale, inoltre, il tempo richiesto per il raggiungimento dell'equilibrio dovrebbe essere abbastanza ridotto, in modo da poter rimuovere i contaminanti in un tempo relativamente breve (Gupta et al., 2009). Gli adsorbenti che trovano maggiore impiego nel trattamento delle acque sono i materiali a base di gel di silice, l'allumina attiva, le zeoliti e i carboni attivi. Questi ultimi sono sicuramente i più popolari e i più utilizzati nel trattamento delle acque reflue in tutto il mondo. Recentemente, diversi studi sono stati volti all'individuazione di materiali adsorbenti non convenzionali, prodotti a partire da materiali di scarto delle industrie, in particolare da quelle agro-alimentari, allo scopo di individuare degli adsorbenti che potessero competere con i carboni attivi per costo e per efficienza. Di seguito vengono descritti i carboni attivi e gli adsorbenti a basso costo maggiormente studiati nella letteratura scientifica.

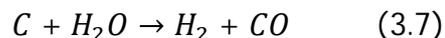
3.4.1 I carboni attivi

I carboni attivi impiegati normalmente per il trattamento di acque potabili, acque reflue e gas sono preparati a partire da diversi tipi di materiale, come ad esempio carbone minerale, torba, legno o lignite.

Questi materiali sono gli adsorbenti conosciuti da più tempo: il loro utilizzo è riportato anche in un documento sanscrito e in un papiro egiziano. Nello scritto sanscrito, datato 2000 BC, il carbone viene utilizzato come materiale filtrante nella fase finale di purificazione dell'acqua.

Le proprietà finali di un carbone attivo dipendono significativamente dalla natura del materiale di partenza. La preparazione di un carbone consiste nella pirolisi del materiale base, seguita da una fase di ossidazione. La prima fase consiste nel sottoporre il materiale a temperature variabili tra 600 e 900 °C in assenza di aria. L'aggiunta di cloruri di metallo favorisce lo sviluppo di pori. La successiva fase di ossidazione, la cui funzione è quella di "attivare" il carbone, è di solito effettuata utilizzando vapore, sebbene aria (meno frequentemente CO₂) qualche volta è scelta, a temperature variabili tra 600 e 900 °C. Durante questa fase, i gas ossidanti erodono la superficie del carbone, sviluppando una vasta rete interna di pori. Il tempo totale di attivazione è molto importante, perché gioca un ruolo fondamentale nella formazione dei pori. È comunque importante sottolineare che all'aumentare del tempo di attivazione non solo aumenta la quantità di pori ma anche la loro grandezza (ciò implica la riduzione dell'area superficiale interna), con il conseguente aumento nell'adsorbimento di molecole ad elevato peso molecolare.

Le reazioni che avvengono durante la fase di attivazione sono le seguenti:



I carboni attivi sono caratterizzati dalle seguenti proprietà fisiche: il contenuto di ceneri, l'umidità, la resistenza all'abrasione, la densità (apparente, particellare e reale), le dimensioni dei pori, l'area superficiale.

Tutte queste proprietà giocano un ruolo fondamentale sulla capacità di adsorbimento del materiale adsorbente. Vale la pena, però, menzionare nel dettaglio alcuni di essi.

Il volume dei pori formati dopo l'attivazione, ad esempio, rappresenta il volume occupato dai pori in una particella di carbone per unità in peso di carbone. I valori sono di solito dell'ordine di 0.8-1.2 mL/g per carboni preparati a partire da minerali di carbone, e di 2.2-2.5 mL/g per carboni preparati a partire da materiale legnoso (Cooney, 1999). Il volume totale dei pori viene calcolato effettuando test di adsorbimento con azoto. I pori hanno forma irregolare e dimensione variabile tra meno di 10 Å a più di 100,000 Å. La distribuzione all'interno del carbone dei pori con diversa dimensione dipende dal tipo di materiale di partenza e dalla metodica di attivazione utilizzata. I pori spesso sono classificati come macropori, aventi diametri superiori a 500 Å, micropori, con valori del diametro dei pori inferiore a 20 Å, e i mesopori, la cui dimensione è compresa tra quella dei micro e dei macropori. In Figura 3.12 è riportato una schematizzazione della struttura interna di un carbone attivo.

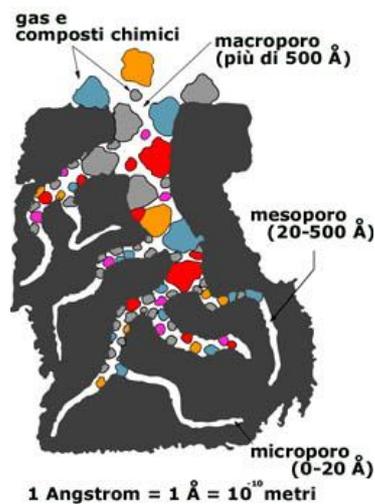


Figura 3.12 Esempio di struttura interna di un carbone attivo

Un altro parametro fondamentale nella caratterizzazione di un carbone attivo è l'area superficiale. Essa è generalmente valutata con il metodo BET, acronimo derivante dai nomi degli inventori Brauner, Emmet e Teller. L'equazione BET ipotizza la formazione di multistrati gassosi sulla superficie del carbone a seguito del contatto di gas adsorbibili (come ad esempio l'azoto) e la superficie del carbone. L'equazione BET è riportata di seguito:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b(P/P_s)}{(1 - P/P_s)(1 - P/P_s + bP/P_s)} \quad (3.10)$$

dove P_s è la pressione di saturazione del vapore alla temperatura utilizzata nel test (di solito si utilizza la temperatura tale che P_s sia pari a 1 atm), q è la quantità di sostanza adsorbita ad una certa pressione P , q_m è la quantità di sostanza adsorbita quando si raggiunge sulla superficie del carbone uno strato monomolecolare.

Ci sono, poi, altri parametri relativi a test effettuati su carboni attivi che permettono di valutare la capacità di adsorbimento di un determinato materiale in riferimento alla tipologia e alle dimensioni delle molecole di adsorbato. Ad esempio, l'indice di iodio, che indica l'area all'interno di pori con diametro maggiore o uguale a 10 \AA , l'indice di blu di metilene, relativo alla capacità di adsorbire molecole di grosse dimensioni, e il tetracloruro di carbonio che permette invece di stimare la capacità di un determinato carbone di adsorbire molecole di piccole dimensioni.

3.4.2 La rigenerazione dei carboni attivi

L'applicazione di un processo di adsorbimento su carboni attivi in maniera economicamente conveniente è correlata alla possibilità di poter rigenerare i carboni una volta esauriti. La rigenerazione permette di ripristinare le capacità adsorbenti del carbone e può essere effettuata mediante:

- metodo chimico, che prevede l'utilizzo di reattivi chimici per l'ossidazione delle sostanze organiche adsorbite o la loro estrazione con solventi;
- flusso di vapore o di gas inerte a temperature relativamente alte per l'allontanamento delle sostanze volatili adsorbite;
- processi di rigenerazione biologica
- processi termici, attuati attraverso il riscaldamento del materiale in forni rotanti ad atmosfera controllata fino a temperature di 800-900 °C.

Il metodo chimico si basa sul passaggio di un flusso di gas e vapori attraverso il letto di carboni attivi. Esso è idoneo per la rimozione di un singolo inquinante o di classi ben precise di sostanze adsorbite, ma riesce a rigenerare solo parzialmente carboni utilizzati per il trattamento di

miscele eterogenee di composti, come nel caso di acque industriali o acque reflue urbane.

Il metodo di rigenerazione con l'efficienza maggiore è rappresentato da quello termico ad alta temperatura, noto anche come processo di riattivazione, in quanto è pressoché simile al processo impiegato per la preparazione di un carbone attivo a partire da materiali vergini.

L'impianto termico per la riattivazione dei carboni attivi è rappresentato in Figura 3.13.

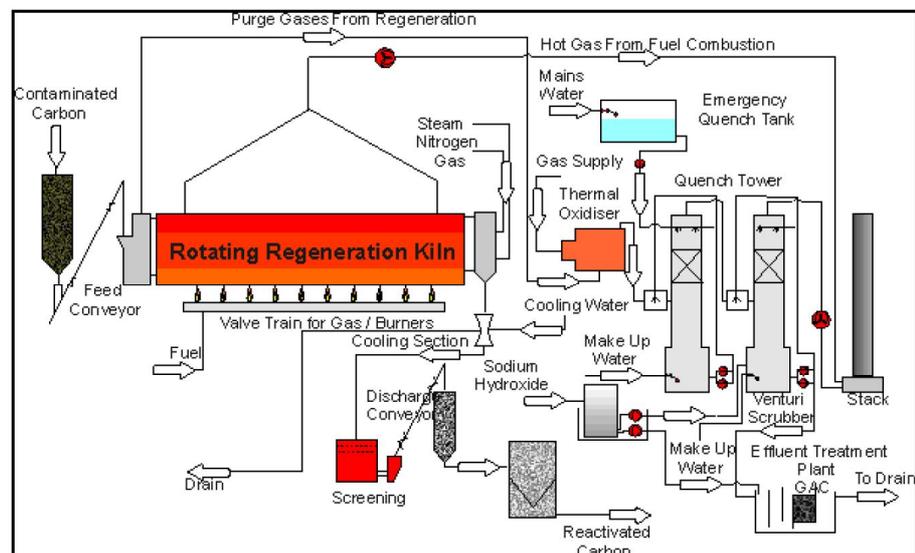


Figura 3.13 Impianto termico per la riattivazione dei carboni esausti

Il carbone esausto viene alimentato controcorrente, mediante un sistema di coclee, in un forno rotante rivestito internamente di materiale refrattario, dove viene sottoposto a flussi di fumi di combustioni prodotti da bruciatori a metano posti nella parte inferiore del forno. Un flusso di vapore e di azoto gassoso in controcorrente viene inviato dalla parte opposta del forno. In queste condizioni le sostanze adsorbite al carbone vengono rilasciate e trattate nel sistema di abbattimento fumi, caratterizzato da una camera di post-combustione, seguita da torri di lavaggio e raffreddamento ad acqua. Nella camera di post-combustione i fumi vengono sottoposti a temperature comprese tra 850 e 1200 °C con tenori di ossigeno di circa il 6%, in modo da avere la completa combustione delle sostanze estratte. I gas in uscita dalla camera di post-

combustione vengono raffreddati e inviati a scrubber ad acqua. L'acqua di lavaggio viene poi inviata al trattamento acque reflue.

Il carbone così riattivato esce dal forno e inviato tramite coclee a sistemi di raffreddamento e di stacciatura per la selezione del carbone con determinate caratteristiche granulometriche.

Le perdite di carbone dovute alla formazione di particelle fini in seguito alla manipolazione del materiale sono dell'ordine del 6-8%. È opportuno disporre di un certo quantitativo di carbone attivo vergine al fine di ripristinare il materiale perso.

3.4.3 Adsorbenti non convenzionali

I materiali derivanti dagli scarti agro-industriali mostrano una buona capacità adsorbente per la rimozione di diversi contaminanti. I materiali di scarto, essendo economici, presenti in elevate quantità ed eco compatibili rappresentano una valida opzione per il trattamento delle acque reflue. Negli ultimi anni, grande attenzione è stata volta allo studio di questa tipologia di materiali utilizzati come adsorbenti a basso costo. Ad esempio, materiali di scarto della lavorazione del tè sono stati utilizzati per la rimozione di metalli (Cay et al., 2004; Amarasinghe e Williams, 2007; Wasewar et al., 2009) e di coloranti dalle acque (Hameed, 2009, Uddin et al., 2009). Materiali di scarto della lavorazione del caffè sono stati ampiamente studiati come adsorbenti per la rimozione di diversi contaminanti (Utomo e Hunter, 2006; Franca et al., 2009; Oliveira et al., 2009). Inoltre, tra gli scarti di lavorazione agro-industriali rientrano gli scarti della frutta, come ad esempio i gusci di noci (Ahmadpour e Do, 1997; Toles et al., 1998), arachidi (Wafwoyo et al., 1999), mandorle (Christopher e Wayne, 2002), i noccioli di albicocca (Soleimani e Kaghazchi, 2008) e di ciliegie (Lessier et al., 1994).

Adsorbenti non convenzionali sono stati anche preparati a partire da scarti delle attività industriali, che solitamente generano grandi quantità di rifiuti solidi come sottoprodotti della lavorazione. Questa tipologia di materiali rappresentano rifiuti da smaltire. Il loro utilizzo come adsorbenti può comportare quindi diversi vantaggi. Ad esempio, la riduzione di volumi di rifiuto da smaltire e la realizzazione di adsorbenti a costi bassissimi. In ragione proprio del loro costo contenuto, non vi è la necessità della rigenerazione. In letteratura sono presenti numerosi lavori che trattano la rimozione di diversi contaminanti tramite l'utilizzo di adsorbenti a basso costo preparati, con e senza trattamento, da diversi

scarti di lavorazione. Un esempio sono le ceneri degli impianti termici per la rimozione di metalli (Alinnor, 2007), arsenico (Li et al., 2009), fenoli (Kao et al., 2000); rifiuti derivanti dall'industria dell'acciaio (Dimitrova, 1996; Oguz, 2004; Jha et al., 2008) e dell'alluminio (Cengeloglu et al., 2002; Huang et al., 2008); rifiuti derivanti dall'industria dei fertilizzanti (Namasivayam e Prathap, 2005; Gupta et al., 2007), della carta (Calce et al., 2002; Mendez et al., 2009) e dalle concerie (Fathima et al., 2005; Oliveira et al., 2008).

3.5 SCHEMI DI PROCESSO

I sistemi di adsorbimento utilizzati oggi prevedono l'impiego di carboni attivi. Come già detto precedentemente, il trattamento di adsorbimento viene utilizzato per la rimozione di specie inorganiche (quali l'azoto, i solfuri e i metalli pesanti) e di tutti quei composti organici che non è stato possibile rimuovere mediante degradazione biologica (come ad esempio i microinquinanti). In Tabella 3.1 è riportato un esempio dei composti che possono essere rimossi mediante adsorbimento.

Tabella 3.1 Composti organici facilmente e difficilmente adsorbibili (Metcalf & Eddy, 2006)

| Composti organici facilmente adsorbibili | Composti organici difficilmente adsorbibili |
|--|---|
| Solventi aromatici (benzene, toluene, nitrobenzene) | Chetoni a basso peso molecolare |
| Composti aromatici clorurati (PCB, clorofenoli) | Zuccheri e amidi |
| Composti aromatici polinucleari (acenaftene, benzopireni) | Sostanze organiche a bassissimo peso molecolare o sostanze colloidali |
| Pesticidi ed erbicidi (DDT, aldrin, clordano, atrazina) | Composti alifatici a basso peso molecolare |
| Composti clorurati non aromatici (tetracloruro di carbonio, eteri cloroalchilici, tricloroetano, cloroformio, bromoformio) | |
| Idrocarburi ad elevato peso molecolare (amminici e contenuti nelle vernici, nelle benzine, in composti umici) | |

Di seguito verranno trattate le applicazioni del processo di adsorbimento su carboni attivi granulari e carboni attivi in polvere, come trattamento a sé stante o come combinazione con processi biologici.

3.5.1 Trattamento con GAC

Il trattamento con carboni attivi granulari prevede il passaggio dell'acqua da trattare attraverso un letto filtrante, in cui il carbone è disposto entro contenitori, solitamente metallici. Al fine di evitare un rapido intasamento della colonna è opportuno che il refluo da trattare abbia un basso contenuto di solidi sospesi, prevedendo, quindi, a monte un trattamento di filtrazione su sabbia o su tela. È comunque opportuno effettuare periodicamente dei controlavaggi per l'eliminazione di eventuali solidi accumulatisi.

La capacità adsorbente del carbone può essere ripristinata effettuando la rigenerazione del materiale adsorbente, consentendo così il riutilizzo di carbone già precedentemente adoperato. È comunque importante sottolineare che durante i cicli di rigenerazione si ha una perdita del 5-10% in peso del materiale e la capacità adsorbente non viene completamente recuperata; e, quindi, dopo un tot numero di cicli si rende necessaria la completa sostituzione del carbone (Bonomo, 2008).

Le colonne solitamente utilizzate nel processo di adsorbimento si distinguono in:

1. "a flusso discendente" o "a flusso ascendente", in base alla direzione del liquido;
2. pressione o a gravità, in base alla pressione presente all'interno del comparto di reazione;
3. "a letto fisso" o "a letto espanso", in base alla mobilità del carbone nella colonna.

Nella pratica reale sono utilizzate più colonne poste in serie o in parallelo.

3.5.1.1 Sistemi a letto fisso

I sistemi a letto fisso sono sicuramente i più adottati per il trattamento delle acque reflue mediante adsorbimento. Essi possono essere sia a flusso discendente che a flusso ascendente, anche se nella pratica comune si preferisce utilizzare colonne a flusso discendente, in quanto comportano minori accumuli sul fondo di materiale particolato,

difficilmente asportabile mediante controlavaggio. In Figura 3.14 sono riportati dei possibili schemi di letto fisso a flusso discendente.

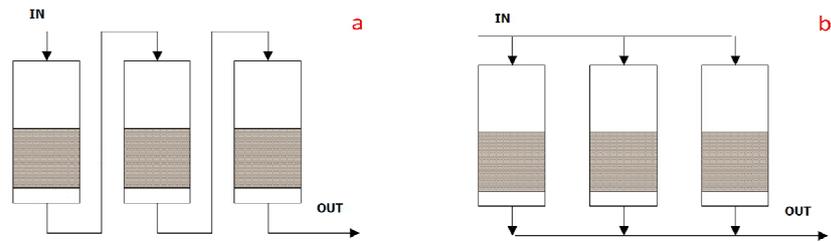


Figura 3.14 Colonne di adsorbimento a flusso discendente in serie (a) e in parallelo (b)

Tali sistemi solitamente vengono preceduti da processi di filtrazione al fine di rimuovere le particelle sospese ancora presenti nel refluo ed evitare così un rapido intasamento del filtro. Ovviamente sono previsti sistemi di controlavaggio da effettuarsi nel senso inverso a quello di percorrenza del liquido. In Figura 3.15 è riportato uno schema di sistema di adsorbimento a letto fisso.

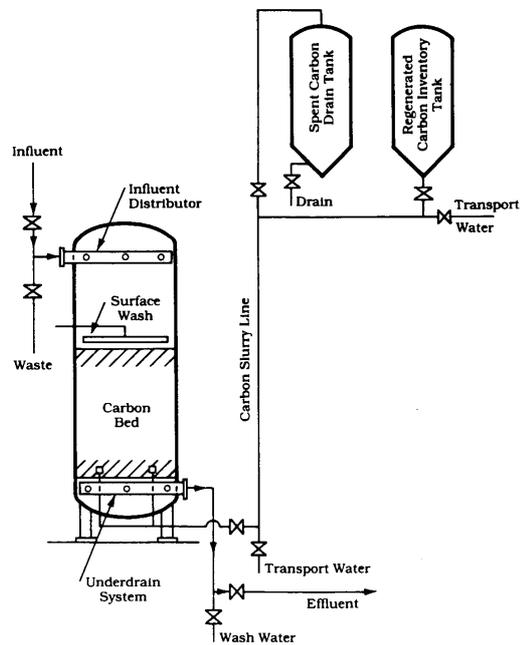


Figura 3.15 Sistema di adsorbimento a letto fisso

3.5.1.2 Sistemi a letto espanso

Meno utilizzati rispetto ai sistemi a letto fisso, i sistemi a letto espanso sono stati progettati per ovviare ai problemi di perdite di carico che solitamente si riscontrano all'interno della colonna. In questi sistemi, il refluo viene introdotto dal fondo della colonna, comportando così un'espansione del carbone. In Figura 3.16 è riportato uno schema di sistema a letto espanso.

Quando la capacità adsorbente degli strati inferiore di materiale diminuisce, si procede alla rimozione dell'adsorbente esaurito e all'introduzione di carbone vergine o rigenerato alla sommità della colonna. Lo svantaggio associato al reattore di contatto a flusso ascendente è la presenza di particelle fini di carbone nell'effluente a causa delle collisioni tra i grani di carbone durante l'espansione del letto.

In Figura 3.17 è riportata un esempio di sistema a letto espanso.

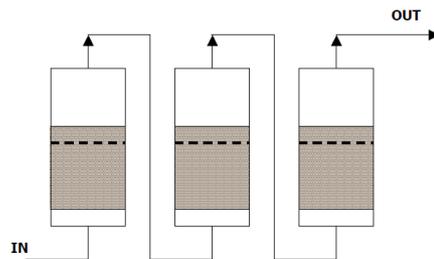


Figura 3.16 Colonne di adsorbimento a letto espanso a flusso ascendente in serie

3.5.1.3 Le dinamiche dell'adsorbimento in colonna

Ipotizziamo di avere una colonna a flusso discendente riempita con GAC. Il carbone adsorbe gli inquinanti e progressivamente va saturandosi nel senso di percorrenza del liquido. In Figura 3.18 è riportato lo schema di funzionamento di una colonna filtrante a flusso discendente, che viene solitamente rappresentato dalla variazione della concentrazione nel tempo o per volume di letto trattato. Tale curva prende il nome di curva di rottura o curva di breakthrough.

La zona della colonna in cui avviene il processo di adsorbimento è nota come zona di trasferimento di massa (MTZ, dall'acronimo inglese Mass Transfer Zone). In uscita dalla MTZ i composti inquinanti presenteranno valori di concentrazione prossimi a quelli minimi raggiungibili. Al di là della MTZ vi è una zona di carbone ancora non utilizzata che mantiene, quindi, invariate le sue capacità adsorbenti.

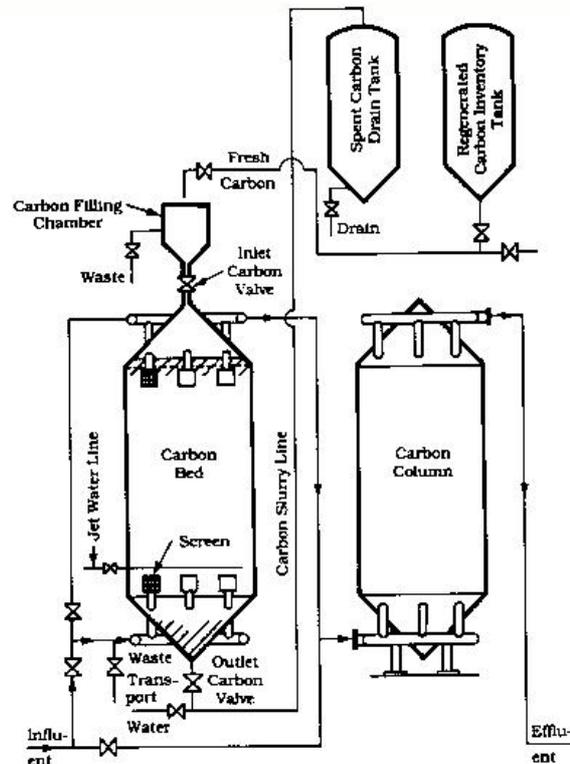


Figura 3.17 Sistema di adsorbimento a letto espanso

Man mano che il processo prosegue la zona di trasferimento di massa si sposta gradualmente verso il basso, comportando una riduzione della zona di carbone vergine fino al suo annullamento. A questo punto la concentrazione di soluto nell'effluente tende ad aumentare, fino a raggiungere un valore massimo accettabile in corrispondenza del quale si ha la perforazione del letto. Tale condizione, nota anche come condizione di rottura, si ha quando la concentrazione del soluto in uscita è pari al 5% della concentrazione in ingresso. A questo punto è necessario provvedere alla rigenerazione del carbone anche se il carbone nella MTZ non ha ancora esaurito completamente la sua capacità di adsorbimento. La condizione di esaurimento del filtro, invece, si ritiene raggiunta allorché la concentrazione in uscita dell'adsorbato è pari al 95% di quella in ingresso.

La forma della MTZ dipende dal carico idraulico superficiale e dalle caratteristiche dei composti da adsorbire.

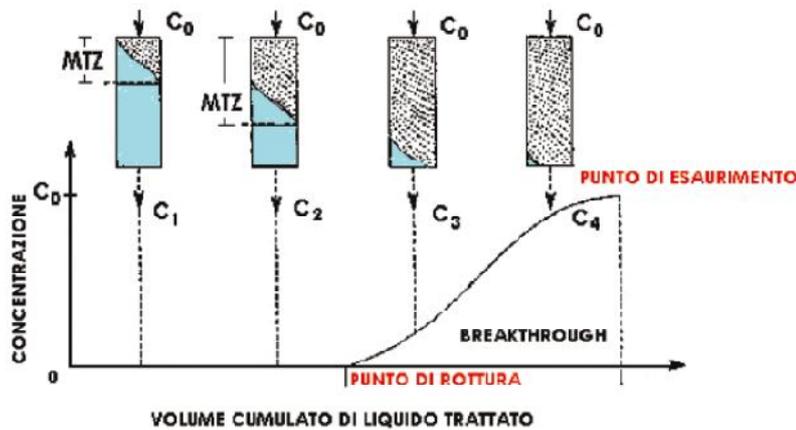


Figura 3.18 Curva di rottura per una colonna di adsorbimento a flusso discendente

Per quanto riguarda il carico idraulico superficiale, all'aumentare di esso si ha un allungamento dell'altezza della zona di trasferimento di massa, che, in casi estremi, può risultare anche maggiore dell'altezza del letto filtrante. Ciò comporta una rimozione parziale del composto di interesse. Lo spessore della MTZ, inoltre, si dilata per composti meno adsorbibili o nel caso di miscele con differente affinità con il carbone ed è, invece, abbastanza contenuto per composti più facilmente adsorbibili. Un altro fattore da considerare è il grado di biodegradabilità dei composti da trattare (Figura 3.19).

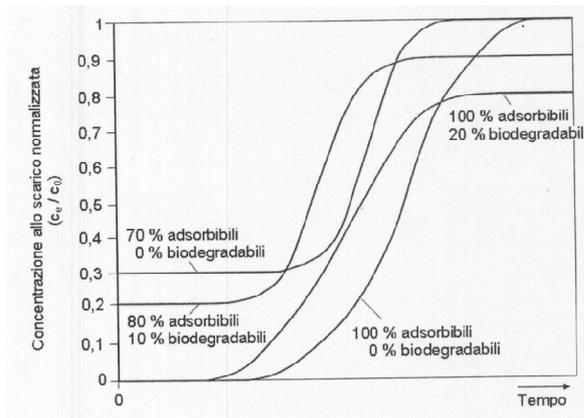


Figura 3.19 Curve di rotture di composti aventi caratteristiche di biodegradabilità e adsorbibilità differenti (Bonomo, 2008)

Nel caso in cui il composto oltre ad essere adsorbibile è anche biodegradabile, non si raggiungeranno mai valori di C/C_0 prossimi a 1, perché anche quando il carbone è totalmente esausto la degradazione biologica all'interno del letto continua, in funzione, ovviamente, del grado di biodegradabilità del composto. Nel caso in cui la curva di rottura non parte dal valore zero e non termina al valore 1, ciò comporta la presenza nel liquido da trattare di composti non adsorbibili, che quindi si ritroveranno non rimossi nell'effluente del processo, e parzialmente biodegradabili. Questo è il caso del trattamento di adsorbimento delle acque reflue (Metcalf & Eddy, 2006).

Generalmente, per poter sfruttare al massimo le capacità adsorbenti di una colonna, è opportuno prevedere configurazioni multi-stadio in serie, in modo tale che quando nel penultimo stadio si raggiungono condizioni di rottura, il primo stadio ha raggiunto l'esaurimento. A questo punto la prima colonna verrà esclusa dal sistema per il tempo necessario alla rigenerazione o sostituzione del materiale esausto e successivamente collegata al sistema come ultimo stadio.

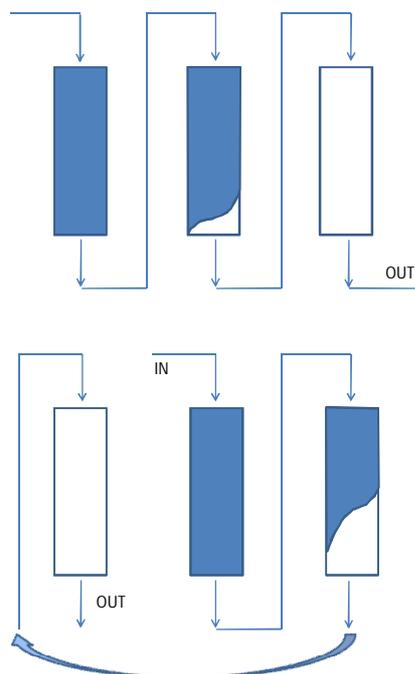


Figura 3.20 Sistema di adsorbimento a letto discendente in configurazione multistadio (riadattata da Bonomo, 2008)

Nel caso in cui il liquido da trattare abbia caratteristiche di buona adsorbibilità si può prevedere anche l'utilizzo di una configurazione con colonne in parallelo. Lo svantaggio di questa configurazione risiede nel fatto che le condizioni di breakthrough nelle diverse colonne si raggiungono quasi contemporaneamente (Bonomo, 2008).

3.5.1.4 Parametri di dimensionamento

Il dimensionamento di una colonna di adsorbimento va effettuato considerando il tempo di contatto, definito come il rapporto tra il volume del reattore vuoto e la portata alimentata, noto anche come EBCT (Empty Bed Contact Time), e la velocità di filtrazione o carico idraulico superficiale. Fissati questi due parametri si procede alla valutazione delle dimensioni geometriche delle varie unità. I valori di EBCT sono solitamente compresi tra 5 e 30 min; mentre si fissano valori del carico idraulico superficiale variabili tra 5 e 15 m/h (Metcalf & Eddy, 2006).

Un altro parametro da considerare è l'altezza del mezzo filtrante. È ovvio che maggiori sono le altezze dei reattori, maggiori saranno i tempi di contatto tra le sostanze da adsorbire e il materiale adsorbente. È bene ricordare, però, che all'aumentare dell'altezza aumentano anche le perdite di carico. Per questo motivo, in genere non si superano i valori di 3 m, fissando un'altezza utile del letto tra i 3 e i 3.5 m (Bonomo, 2008). Il filtro verrà, inoltre, dotato di un franco per consentire l'espansione durante il controlavaggio, variabile tra il 10 e il 50% (Masotti, 2002).

Un esempio della dipendenza dell'adsorbimento dall'altezza del mezzo filtrante e dalla velocità di filtrazione è riportato nel lavoro di Hamdaoui (2006b) relativamente allo studio a scala di laboratorio dell'adsorbimento di blu di metilene su adsorbenti non convenzionali (Figura 3.21). Come si evince dalla Figura 3.21, il punto di rottura del materiale adsorbente trasla nel tempo all'aumentare dell'altezza del letto e al diminuire della velocità di filtrazione, in quanto in queste condizioni il tempo di contatto tra l'adsorbente e il liquido da trattare aumenta, con un conseguente miglioramento delle capacità adsorbenti del materiale filtrante.

Una volta nota la portata da trattare e fissati i valori di EBCT e di velocità in colonna, è possibile calcolare il volume e l'area del letto di carboni attivi, applicando la seguente equazione:

$$EBCT = \frac{V}{Q} = \frac{A \times D}{v_f \times A} = \frac{D}{v_f} \quad (3.11)$$

dove V è il volume del letto di carboni attivi, Q è la portata influente, A è l'area trasversale del letto, D è il diametro della colonna e v_f è la velocità di filtrazione.

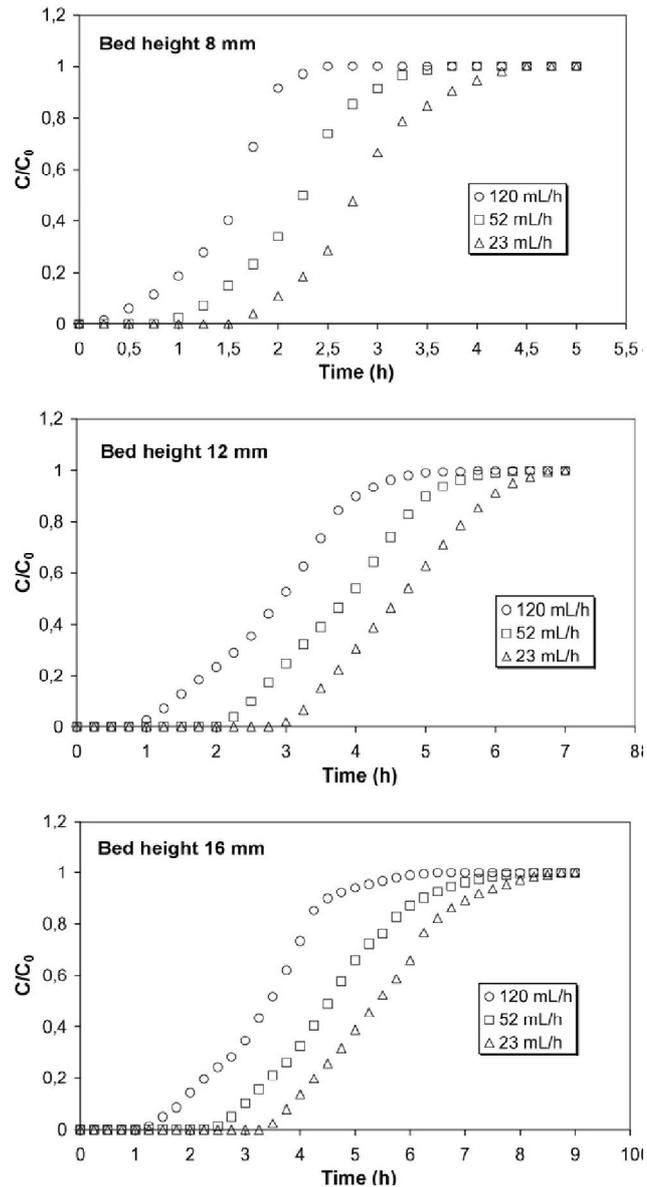


Figura 3.21 Dipendenza dell'adsorbimento dalla velocità di filtrazione e altezza del letto filtrante (Hamdaoui, 2006b)

Successivamente è possibile calcolare la quantità di carbone utile, m_{GAC} , conoscendo la densità del carbone attivo, ρ_{GAC} , mediante l'equazione (12):

$$\rho_{GAC} = \frac{m_{GAC}}{V} \quad (3.12)$$

Nota la concentrazione di inquinante in ingresso, c_0 , e in uscita, c_e , (ad esempio il COD nel caso delle acque reflue) e nota la capacità adsorbente del carbone corrispondente alla concentrazione influente, q_0 , è possibile calcolare il tasso di utilizzo del carbone (AUR, Adsorbent Usage Rate):

$$AUR = \frac{(c_0 - c_e)}{q_0} \quad (3.13)$$

A questo punto, noto l'AUR, è possibile calcolare il volume di refluo trattabile, effettuando il rapporto tra la massa di carbone e il suo tasso di utilizzo, e la durata del carbone attivo, come rapporto tra il volume trattabile e la portata influente in ogni colonna.

3.5.2 Trattamento con PAC

Un'alternativa ai carboni attivi granulari è rappresentata dai carboni attivi in polvere. Essi possono essere aggiunti in una vasca di contatto posta a valle del comparto di ossidazione o in uno dei comparti del trattamento biologico. Nel primo caso, dopo un determinato tempo di contatto idoneo al trattamento delle acque reflue in uscita dal comparto biologico, il materiale viene fatto sedimentare (possibilmente con l'impiego di un polielettrolita) e successivamente il surnatante viene prelevato (Metcalf, 2006). L'aggiunta, invece, del carbone nel comparto di aerazione sarà discusso successivamente nel paragrafo 2.6.3.

3.5.2.1 Parametri di dimensionamento

Per valutare la quantità di carbone attivo necessaria per il trattamento di un determinato volume di liquido allo scopo di ridurre la concentrazione di un determinato inquinante da una concentrazione iniziale, C_0 , a una concentrazione finale, C_1 , si deve effettuare un bilancio di massa (Cooney, 1999): la quantità adsorbita dovrà risultare uguale alla differenza tra la quantità presente inizialmente in soluzione e quella

residua, ancora non adsorbita. Quindi, indicando con V il volume di liquido nel reattore, con m la massa di carbone, e con q_1 la quantità di composto adsorbita per unità di adsorbente, il bilancio di massa sarà:

$$q_1 m = VC_0 - VC_1 \quad (3.14)$$

Dall'equazione (14) è possibile calcolare il volume di liquido che è possibile trattare fissando un determinato quantitativo di carbone attivo. Tale parametro è rappresentato dalla quantità V/m . Il reciproco di V/m , invece, permette di calcolare il quantitativo di adsorbente necessario al trattamento di un determinato volume di liquido. È opportuno sottolineare che per poter risolvere l'equazione (14) è necessario conoscere le isoterme di adsorbimento (Metcalf & Eddy, 2006).

3.5.3 Trattamenti combinati biologico/chimico-fisici

Negli ultimi anni un crescente interesse è stato volto allo studio del processo di adsorbimento combinato con i trattamenti biologici. Un esempio risulta essere il processo BAC, dall'acronimo inglese *Biological Activated Carbon*, che prevede l'utilizzo di colonne di carbone attivo all'interno delle quali viene favorito lo sviluppo di intensi fenomeni biologici, allo scopo di degradare le sostanze organiche adsorbite al materiale adsorbente, favorendo altresì una parziale autonoma rigenerazione del letto, con un conseguente prolungamento dei tempi di utilizzazione. A monte può essere utile realizzare un impianto di ozonizzazione al fine di aumentare la biodegradabilità delle sostanze organiche refrattarie mediante "rottura" dei legami, con il conseguente vantaggio di fornire ossigeno disciolto necessario ai batteri aerobi. Le applicazioni del processo BAC a scala reale sono ancora alquanto limitate a causa di problemi di controllo della biomassa all'interno del letto e della necessità di frequenti controlavaggi per la rimozione della pellicola biologica sviluppatasi sul materiale adsorbente (Masotti, 2002; Bonomo, 2008).

Un ulteriore trattamento combinato biologico/chimico-fisico è rappresentato dal processo brevettato PACT, che prevede l'aggiunta di carbone attivo in polvere nella vasca di ossidazione, in modo da avere contestualmente degradazione biologica e adsorbimento fisico. Il vantaggio sostanziale di questo processo è che esso può essere implementato in un impianto a fanghi attivi già esistente senza l'aggiunta

di ulteriori costi di impianto. Inoltre, oltre all'evidente riduzione delle concentrazioni di sostanze organiche refrattarie in uscita all'unità di ossidazione biologica, l'aggiunta di carboni attivi permette anche di raggiungere una certa stabilità durante elevate punte di carico organico, nonché un miglioramento delle caratteristiche di sedimentabilità del fango. L'efficienza del processo aumenta all'aumentare dell'età del fango a seguito dell'incremento del tempo di contatto tra la biomassa e le specie adsorbite sul carbone (Metcalf & Eddy, 2006). I costi di esercizio, invece, risultano rilevanti a causa dell'impossibilità di riattivazione del carbone e lo smaltimento di quantitativi maggiori di fango. In Figura 3.22 si riporta lo schema del processo PACT.

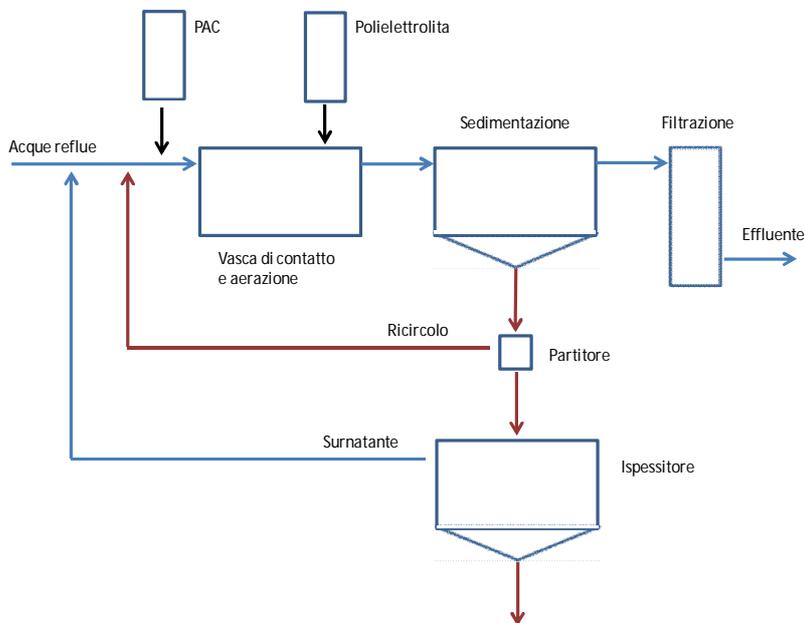


Figura 3.22 Schema di processo trattamento combinato impianto a fanghi attivi/PAC (riadattata da Metcalf & Eddy, 2006)

4 LA RIMOZIONE DEI CONTAMINANTI EMERGENTI MEDIANTE IL PROCESSO DI ADSORBIMENTO

La presenza di contaminanti emergenti nelle acque e gli effetti tossici che tali inquinanti possono comportare sull'ambiente e sulla salute umana ha suscitato notevole interesse nella comunità tecnico-scientifica. Gli impianti di trattamento delle acque reflue costituiscono una delle principali fonti di contaminazione da EDCs e PPCPs delle acque superficiali (Jackson e Sutton, 2008; Kasprzyk-Hordern et al., 2009). Tuttavia, tali contaminanti risultano essere persistenti e non facilmente degradabili, comportando, quindi, l'inefficacia dei convenzionali impianti di trattamento rispetto alla loro rimozione e contribuendo alla loro diffusione nell'ambiente (Castiglioni et al., 2005).

Numerosi studi sono stati, dunque, condotti allo scopo di verificare l'efficacia di una serie di processi nella rimozione di tali inquinanti. Tecnologie come l'ozonizzazione (Lei e Snyder, 2007; Nakada et al., 2007), l'ossidazione avanzata (Belgiorno et al., 2007; Radjenović et al., 2009; Klamerth et al., 2010), la filtrazione su membrana (Nghiem et al., 2002; Kimura et al., 2003; Snyder et al., 2007) e l'adsorbimento (Chang et al., 2003; Snyder et al., 2007; Ji et al., 2009; Navarro et al., 2009) si configurano come sistemi in grado di migliorare la rimozione di contaminanti emergenti dalle acque reflue.

In particolare, i processi di ossidazione avanzata (AOPs) pur essendo efficaci nella rimozione di microinquinanti, se non condotti adeguatamente, possono determinare la formazione di prodotti di reazione intermedi, spesso sconosciuti e con caratteristiche di tossicità (Rizzo et al., 2009a). La tecnologia a membrane, invece, risulta estremamente efficace nella rimozione di contaminanti emergenti (Nghiem et al., 2002; Snyder et al., 2007), ma gli elevati costi gestionali ne limitano l'applicazione a scala reale. Al contrario, i processi di adsorbimento non determinano la formazione di sottoprodotti tossici e sono caratterizzati da costi minori, se comparati con le membrane e gli AOPs. Inoltre, l'adsorbimento si è dimostrato efficace nell'abbattimento

di specifici contaminanti emergenti (Westerhoff et al., 2005; Yener et al., 2008; Yu et al., 2008). Il principale svantaggio connesso all'implementazione del processo di adsorbimento è legato ai costi di rigenerazione del materiale impiegato, soprattutto nel caso del processo termico, a causa del consumo di energia ed al trasporto off-site (Brown et al., 2004).

Pertanto, l'attenzione è stata rivolta alla ricerca di soluzioni alternative, che consentano l'impiego di materiali adsorbenti economici (Kannan e Sundaram, 2001; Dogan et al., 2004; Hamdaoui, 2006a; Önal et al., 2007; Mestre et al., 2009) e l'implementazione di nuovi sistemi di rigenerazione di tali materiali (Streat e Horner, 2000; Zhang, 2002).

Nel presente capitolo, dunque, saranno riassunti e discussi i risultati dell'impiego di adsorbenti convenzionali e non convenzionali per la rimozione di composti emergenti, con particolare riferimento agli EDCs e ai PPCPs.

4.1 LA RIMOZIONE DI CONTAMINATI EMERGENTI DA SOLUZIONI ACQUOSE

La maggior parte degli studi scientifici relativi alla rimozione di EDCs e PPCPs mediante adsorbimento riporta esperienze condotte con soluzioni sintetiche. I prodotti farmaceutici più frequentemente studiati sono gli antibiotici e gli agenti antimicrobici, a causa del loro effetto diretto sull'ecosistema acquatico e della formazione di ceppi resistenti ad essi associata (Gao e Pedersen, 2005; Kasprzyk-Hordern et al., 2007). Tra gli interferenti endocrini, invece, nel seguente capitolo sono stati considerati tre gruppi principali: gli alchilfenoli etossilati, gli ormoni naturali e sintetici ed i difenili.

In Tabella 4.1 sono sintetizzati i parametri dell'isoterma relativa alla rimozione di composti farmaceutici ed EDCs mediante adsorbimento da soluzioni acquose.

Tabella 4.1 Coefficienti di Langmuir e Freundlich calcolati durante il processo di adsorbimento di PPCPs e EDCs

| Target compound | Adsorbent | q_m [mg/g] | Langmuir b [L/mg] | R^2 | K_F [mg/g(L/mg) ^{1/n}] | Freundlich 1/n | R^2 | Ref. |
|------------------------|---|-----------------|-------------------------|-------|---------------------------------------|-------------------|-------|-----------------------------|
| Acido salicilico | Carboni attivi | 351 | 1.85×10^{-5} | - | - | - | - | Otero et al., 2004 |
| | Resine polimeriche nonioniche (area 627 m ² /g) | 81.6 | 2.03×10^{-7} | - | - | - | - | |
| | Resine polimeriche nonioniche (area 556 m ² /g) | 45.2 | 1.27×10^{-8} | - | - | - | - | |
| Ibuprofene | Polvere di sughero chimicamente attivata con K ₂ CO ₃ | 139.2 | 0.356 | 0.997 | 45.8 | 0.303 | 0.969 | |
| | | 145.2 | 0.238 | 1.000 | 36.6 | 0.356 | 0.898 | |
| | | 153.2 | 0.262 | 0.999 | 39.1 | 0.382 | 0.890 | Mestre et al., 2007 |
| | Polvere di sughero fisicamente attivata tramite azoto | 393.4 | 0.123 | 0.995 | 44.4 | 0.596 | 0.917 | |
| Ibuprofene | | 378.1 | 0.104 | 0.997 | 40.5 | 0.560 | 0.911 | |
| | | 416.7 | 0.112 | 0.998 | 56.9 | 0.478 | 0.919 | |
| | PET fisicamente attivato a 925 °C sotto un flusso di CO ₂ | 266.6 | 0.486 | - | 118.6 | 0.200 | - | |
| | Coal physically activated with steam at 750°C | 430.4 | 0.109 | - | 69.3 | 0.446 | - | Mestre et al., 2009 |
| Enrofloxacin | Carboni preparati da legno | 291.9 | 0.166 | - | 86.7 | 0.278 | - | |
| | Carboni preparati da legno | 149.1 | 0.055 | - | 19.6 | 0.423 | - | |
| | Zeolite | 19.3 | 0.17 | 0.59 | 3.87 | 0.44 | 0.96 | Ötker e Balcioglu, 2005 |
| Levodopa | | 19.8 | 0.20 | 0.59 | 4.03 | 0.47 | 0.98 | |
| | | 22.1 | 0.22 | 0.59 | 4.84 | 0.47 | 0.94 | |
| | | 22.6 | 0.23 | 0.59 | 4.85 | 0.50 | 0.96 | |
| | Carboni attivi preparati da legno | 317.9 | 0.015 | - | 35.1 | 0.34 | - | Quesada-Penate et al., 2009 |
| Trimethoprim | Carboni attivi preparati da gusci di noci di cocco | 285.3 | 1.12 | - | 128.0 | 0.15 | - | |
| | Carboni attivi preparati da casuaina | 393.3 | 0.88 | - | 196.1 | 0.12 | - | |
| | Montmorillonite | 129.51 | 5.8380 ^a | 0.992 | 0.824 ^b | 0.700 | 0.983 | Bekci et al., 2006 |
| Prometazina cloridrato | | 48.95 | 4.1665 ^a | 0.979 | 0.319 ^b | 0.861 | 0.950 | |
| | | 40.64 | 7.2910 ^a | 0.986 | 0.232 ^b | 0.628 | 0.961 | |
| | Montmorillonite | 75.66 | 25.1150 ^a | 0.998 | 0.686 ^b | 0.548 | 0.979 | Bekci et al., 2007 |
| | | 79.92 | 22.2448 ^a | 0.99 | 0.493 ^b | 0.421 | 0.997 | |
| Eisfenolo A | | 90.96 | 15.0780 ^a | 0.987 | 0.449 ^b | 0.408 | 0.988 | |
| | | 106.86 | 64.10 ^a | 0.980 | 1.015 ^b | 0.434 | 0.893 | |
| | Montmorillonite | 80.87 | 337.15 ^a | 0.992 | 0.465 ^b | 0.176 | 0.745 | Gereli et al., 2006 |
| 17β-estradolo | | 78.62 | 469.96 ^a | 0.989 | 0.365 ^b | 0.143 | 0.984 | |
| | Carboni attivi | - | - | - | 4.60 ^c | 0.27 | - | Yoon et al., 2003 |
| | Carboni attivi | - | - | - | 4.78 ^c | 0.25 | - | Yoon et al., 2005 |

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|---|---------|---------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Amoxicillina | Carbomi attivi | pH=2.31 | 53.9315 | 0.0074 | 0.9886 | 1.6261 | - | 0.9655 |
| | | pH=3.85 | 49.9968 | 0.0060 | 0.9766 | 1.2129 | - | 0.9537 |
| | | pH=7.01 | 47.3715 | 0.0050 | 0.9899 | 0.9275 | - | 0.9658 |
| | | pH=2.15 | 186.934 | 0.0196 | 0.9948 | 7.1170 | - | 0.9936 |
| | Bentonite | pH=4.98 | 221.868 | 0.0382 | 0.9853 | 12.2835 | - | 0.9905 |
| | pH=7.04 | 189.551 | 0.0256 | 0.9816 | 9.4347 | - | 0.9949 | |
| Polystyrene-divinylbenzene | | pH=5 | - | - | - | 5.64 | 1.07 | - |
| | | pH=7 | - | - | - | 1.81 | 0.71 | - |
| | | pH=8 | - | - | - | 0.57 | 0.56 | - |
| Acido malidixico | Fenol-formaldeide | pH=5 | - | - | - | 4.22 | 0.73 | - |
| | | pH=7 | - | - | - | 1.07 | 0.78 | - |
| | | pH=8 | - | - | - | 0.35 | 0.84 | - |
| | Aliphatic-acrylic | pH=5 | - | - | - | 2.03 | 0.76 | - |
| Cephalixin | Aliphatic-methacrylic | pH=5 | - | - | - | 2.64 | 0.77 | - |
| | Resine polimeriche non ioniche (area 725) | pH=3 | 1.013 | 0.277 | 0.995 | 0.267 | 0.608 | 0.982 |
| | | pH=5 | 0.826 | 0.220 | 0.997 | 0.185 | 0.760 | 0.986 |
| | | pH=7 | 0.744 | 0.212 | 0.996 | 0.162 | 0.789 | 0.989 |
| | Resine polimeriche non toniche (area 800) | pH=3 | 0.335 | 1.315 | 0.989 | 0.186 | 0.143 | 0.965 |
| | | pH=5 | 0.265 | 0.889 | 0.997 | 0.151 | 0.217 | 0.978 |
| | | pH=7 | 0.257 | 0.710 | 0.992 | 0.135 | 0.234 | 0.997 |
| | Resine polimeriche non toniche (area 330) | pH=3 | 0.217 | 0.125 | 0.984 | 0.032 | 0.791 | 0.976 |
| | | pH=5 | 0.187 | 0.137 | 0.973 | 0.032 | 0.724 | 0.968 |
| | | pH=7 | 0.168 | 0.143 | 0.973 | 0.031 | 0.692 | 0.964 |
| Cefadroxyl | Resine polimeriche non ioniche (area 725) | pH=3 | 0.897 | 0.247 | 0.997 | 0.221 | 0.700 | 0.992 |
| | | pH=5 | 0.775 | 0.254 | 0.995 | 0.186 | 0.733 | 0.989 |
| | | pH=7 | 0.735 | 0.207 | 0.989 | 0.162 | 0.720 | 0.983 |
| | Resine polimeriche non ioniche (area 800) | pH=3 | 0.316 | 0.354 | 0.994 | 0.106 | 0.388 | 0.984 |
| | | pH=5 | 0.264 | 0.221 | 0.976 | 0.068 | 0.532 | 0.969 |
| 7-aminocephalosporanic acid | | pH=7 | 0.212 | 0.235 | 0.988 | 0.060 | 0.519 | 0.976 |
| | Resine polimeriche non ioniche (area 725) | pH=3 | 0.802 | 0.15 | 0.996 | 0.133 | 0.720 | 0.987 |
| | | pH=5 | 0.498 | 0.153 | 0.995 | 0.076 | 0.937 | 0.994 |
| | | pH=7 | 0.511 | 0.115 | 0.998 | 0.063 | 0.932 | 0.997 |
| | Resine polimeriche non ioniche (area 800) | pH=3 | 0.393 | 0.154 | 0.996 | 0.072 | 0.529 | 0.984 |
| | pH=5 | 0.348 | 0.155 | 0.994 | 0.066 | 0.512 | 0.990 | |
| | pH=7 | 0.274 | 0.190 | 0.998 | 0.064 | 0.451 | 0.997 | |

^a [g dm⁻³]
^b [mmol g⁻¹]
^c [g g⁻¹ (L g⁻¹)^{1/n}]

Dutta et al.,
1999

Robberson
et al., 2006

Putra et al.,
2009

4.1.1 Carboni attivi commerciali

Numerosi prodotti farmaceutici di uso comune come il paracetamolo (Terzyk e Rychlicki, 2000), l'aspirina (Otero et al., 2004), i derivati dalla xantina (Navarrete Casas et al., 2006), la levodopa (Quesada-Peñate et al., 2009) sono stati rimossi attraverso processi di adsorbimento utilizzando carboni attivi presenti in commercio. Terzyk e Rychlicki (2000) hanno studiato l'adsorbimento di paracetamolo (acetaminofene) mediante differenti carboni attivi granulari (GAC) modificati, in tre diverse condizioni di temperatura (300, 310 e 320K) e a pH neutro (7). La differenza nell'adsorbimento del composto è risultata principalmente legata al cambiamento della natura della superficie adsorbente: in particolare, i gruppi basici di adsorbimento non hanno apportato cambiamenti significativi, diversamente da quelli acidi.

Navarrete Casas et al. (2006), invece, hanno esaminato l'adsorbimento su carbone attivo commerciale dei derivati xantinici (caffaina, teofillina, teobromina, 1,3,8-trimethylxanthine e 1,3-dimetil-8-ethylxanthine). In particolare, gli autori hanno osservato che l'adsorbimento di queste sostanze è avvenuto secondo un processo esotermico in diverse fasi: la prima si basa sulla formazione di un unico strato adsorbente, mentre la seconda comporta un adsorbimento su più strati.

Un ulteriore studio, condotto da Tanghe e Verstraete (2001) è stato incentrato sull'impiego di GAC per l'adsorbimento di nonilfenolo in batch. Nel corso dell'esperimento, la variazione di temperatura tra i 4 e i 28 °C si è rivelata trascurabile, diversamente dal tempo di contatto, che ha avuto un effetto maggiormente significativo sulle rese del processo. In particolare, i risultati mostrano che un tempo di contatto di 24 ore è sufficiente a garantire il raggiungimento delle condizioni di equilibrio, in corrispondenza delle quali la capacità minima di adsorbimento del GAC è stata pari a 100 mg/g.

Molti carboni attivi presenti in commercio derivano dalla trasformazione di materiali naturali quali legno, noci di cocco o carbone.

Quesada-Peñada et al. (2009) hanno studiato la rimozione di levodopa, il farmaco maggiormente prescritto per la cura del morbo di Parkinson, tramite adsorbimento su tre differenti carboni attivi, prodotti a partire da casuarine, cocco e legno. In questo lavoro, i test sperimentali sono stati condotti ad una temperatura costante di 25°C e senza modifica del pH. La concentrazione iniziale di adsorbato è stata variata tra 0.031 e 1.281 g/L, mentre la quantità di adsorbente è stata fissata in 0.1 g per il

carbone attivo prodotto dal legno ed in 0,05 g per quello derivante da cocco e casuarine. Quest'ultimo, in particolare, si è dimostrato il materiale con la maggiore capacità adsorbente. L'adsorbimento di levodopa, inoltre, è stato incrementata dalla presenza di siti basici sulla superficie del carbone.

4.1.2 Adsorbenti naturali

Numerosi studi sono stati dedicati all'adsorbimento di EDCs e PPCPs mediante adsorbenti naturali, quali il chitosan, le argille ed i minerali.

Tra i bio-adsorbenti, sembra opportuno citare la chitina, il più abbondante biopolimero naturale dopo la cellulosa. Essa si trova generalmente negli scheletri di granchi, molluschi crostacei e nelle pareti cellulari di alcuni funghi. Il chitosan, un polimero organico naturale, con una struttura molecolare simile alla cellulosa, può essere ottenuto dalla deacetilazione alcalina della chitina.

Adriano et al. (2005) hanno studiato l'efficienza di adsorbimento dell'amoxicillina attraverso l'impiego di perle di chitosan. La concentrazione iniziale di antibiotico è stata variata tra 200 e 3.000 mg/L. In particolare, gli autori hanno osservato che l'adsorbimento è avvenuto principalmente sulla superficie dell'adsorbente, dove si verifica la polimerizzazione della glutraldeide e che la capacità di rimozione dell'amoxicillina è stata stimata pari a 6 mg/g, ad un tempo di equilibrio di 400 min.

Le argille ed i minerali naturali sono materiali ben noti fin dai primi tempi della civilizzazione. In virtù del basso costo, dell'elevata superficie, della notevole porosità e dell'abbondanza che ne caratterizza la presenza in natura, le argille si configurano come un ottimo materiale adsorbente. Esistono numerosi tipi di argille: smectite (montmorillonite, saponite), mica (illite), caolinite, serpentino, pyrophyllite (talco), vermiculite, sepiolite, bentonite, diatomite e la terra di Fuller (attapulgite e varietà montmorillonite) (Zhang e Huang, 2007). La capacità di adsorbimento di questi materiali risulta dalla carica negativa che ne caratterizza la superficie e che conferisce alle argille la capacità di adsorbire le specie caratterizzate da carica positiva.

Putra et al. (2009) hanno indagato l'impiego di bentonite per la rimozione di amoxicillina da soluzioni acquose, contaminate con 300 mg/L di farmaco, al fine di riprodurre in maniera idonea un refluo derivante da industrie farmaceutiche. L'adsorbimento dell'amoxicillina è

risultato fortemente dipendente dal pH, in relazione al quale varia la carica della molecola di farmaco: in particolare, i valori di q_e aumentano al crescere del pH. Per bassi valori del pH, un maggior numero di gruppi funzionali è risultato protonato rispetto al caso in cui i valori del pH erano più elevati. In queste ultime condizioni, infatti, tra l'amoxicillina e la superficie adsorbente, si è verificata una maggiore interazione, tale da determinare un incremento della capacità adsorbente. Nello stesso studio, la capacità adsorbente della bentonite è stata comparata con quella di un GAC diffuso in commercio. Nonostante i valori di q_e fossero confrontabili, l'equilibrio di adsorbimento per i carboni attivi si raggiunge in 35 minuti, per la bentonite in 8 ore, a causa della differente superficie adsorbente dei due materiali, pari a $92 \text{ m}^2/\text{g}$ per la bentonite ed a $1093 \text{ m}^2/\text{g}$ per il GAC.

Bekçi et al. (2006, 2007) hanno, invece, verificato l'effetto di temperatura, pH e forza ionica sull'efficacia della montmorillonite nella rimozione del trimetoprim, uno dei più diffusi agenti antibatterici utilizzati in ambito medico ed in ambito veterinario. Nel corso della sperimentazione, l'efficienza del processo di adsorbimento è aumentata al decrescere della temperatura, evidenziando che il processo è esotermico, così come dimostrato anche dall'analisi della variazione dell'entalpia.

Sulla base di studi termodinamici, gli autori hanno altresì dimostrato che il principale meccanismo di adsorbimento è quello di natura fisica.

Per quanto riguarda l'efficacia del processo, per bassi valori del pH, il trimetoprim si trova in forma protonata e, quindi, è fortemente adsorbito alla superficie adsorbente della montmorillonite caricata negativamente. Infine, lo studio della forza ionica, quale parametro fondamentale per la valutazione dell'interazione farmaco-argilla, ha dimostrato che la quantità di trimetoprim adsorbita diminuisce all'aumentare della concentrazione di NaCl, a causa della competizione tra le forme protonate del farmaco e degli ioni Na^+ .

Risultati simili sono stati ottenuti in riferimento all'adsorbimento su montmorillonite di prometazina cloridrata (Gereli et al., 2006), un farmaco cationico usato per indurre effetti sedativi e per il trattamento di allergie dermiche. Il massimo adsorbimento è stato raggiunto per pH variabili nel range 7-8.

La montmorillonite è stata impiegata anche per l'adsorbimento di farmaci antimicrobici sulfamidici (Gao e Pedersen, 2005). In tal caso, l'efficacia dell'adsorbimento della sulfonamide non ha mostrato alcuna dipendenza dal pH quando la soluzione è stata dominata dalla presenza

prevalente di specie neutrale, ma per valori estremi del pH, l'attività protonica influisce in maniera significativa sul processo di adsorbimento, dal momento che le specie anioniche e cationiche assumono maggiore importanza del processo di adsorbimento nel suo complesso (Gao e Pedersen, 2005).

Un'ulteriore classe di adsorbenti low-cost è costituita dai minerali naturali. Tra questi, la zeolite e la goethite sono stati studiati per l'adsorbimento di farmaci: in particolare, la zeolite è tipicamente impiegata per la rimozione di coloranti e metalli pesanti. Analogamente a quanto riportato in riferimento alle argille, la capacità adsorbente dei minerali è legata alla carica negativa della loro struttura chimica.

Ötger e Akmehmet-Balcioğlu (2005) hanno studiato la rimozione di enrofloxacin, un antibiotico del gruppo dei fluorochinoloni (FQs), mediante adsorbimento su zeolite naturale e la successiva rigenerazione del materiale mediante ozonizzazione. I migliori risultati sono stati ottenuti per bassi valori di pH, quando la carica negativa presente sulla superficie del materiale adsorbente ha determinato un'elevata interazione ionica con il farmaco cationico. Diversamente dalle argille, però, il processo di adsorbimento con zeolite risulta endotermico, con valori di rimozione maggiori alle più elevate temperature investigate. Per quanto attiene il processo di ozonizzazione (1.4 g/h), esso si è rivelato efficace sia nel decomporre l'enrofloxacin adsorbita sulla zeolite che nell'interessere la struttura dei pori del materiale adsorbente, riducendone le dimensioni. Nelle condizioni indagate (pH = 5), l'adsorbente era caricato positivamente, la flumequina era presente nella forma neutra e gli altri FQs in forma cationica. Quest'ultima caratteristica, unita alle maggiori dimensioni molecolari che caratterizzano i FQs rispetto alla flumequina e che favoriscono l'ostruzione dei siti di adsorbimento attivi, spiega le minori rese di adsorbimento dei composti antibiotici del gruppo fluorochinolone.

4.1.1 Carboni attivi prodotti da materiali di scarto

Lo scarso valore economico dei rifiuti ed i problemi spesso associati al loro smaltimento hanno orientato, negli ultimi anni, l'interesse del mondo tecnico-scientifico alla determinazione di tecniche atte alla loro valorizzazione. In particolare, la trasformazione del rifiuto organico in materiali adsorbenti consente di limitare i costi di smaltimento di tale

materiale e di ottenere, al contempo, una potenziale alternativa economica ai carboni attivi diffusi in commercio.

Mestre et al. (2007; 2009) hanno evidenziato il grande potere adsorbente di due materiali economici ed estremamente porosi, per la rimozione dell'ibuprofene da matrici liquide. Due campioni di carbone sono stati preparati: uno a partire dalla polvere di sughero e l'altro dall'attivazione fisica del PET. In particolare, la capacità adsorbente di questi materiali è stata confrontata con tre tipi di carboni attivi diffusi in commercio e comunemente impiegati nel trattamento delle acque, ottenuti dall'attivazione fisica di carbone e legno (Mestre et al., 2009). Impiegando una concentrazione di composto di 60 mg/dm^3 ed una dose di carbone attivo di 10 mg in 15 cm^3 di soluzione, circa il 100% dell'efficienza di rimozione dell'ibuprofene è stata raggiunta per bassi valori del pH; i migliori risultati sono stati ottenuti in condizioni di pH pari circa a 2. Non è stata, invece, osservata alcuna significativa influenza della temperatura. Un altro adsorbente poco costoso, preparato con gli scarti delle albicocche, è stato impiegato per la rimozione da soluzioni acquose del naprossene sodico, un comune antinfiammatorio (Önal et al., 2007). L'efficienza di rimozione ha raggiunto quasi il 100% quando la concentrazione iniziale di naprossene è stata pari a 100 mg/L . All'aumentare della concentrazione, la percentuale di rimozione si riduce. Inoltre, l'adsorbimento aumenta al crescere della temperatura, evidenziando la natura endotermica del processo.

4.1.2 Resine polimeriche

Negli ultimi decenni, gli adsorbenti polimerici hanno conosciuto un ampio sviluppo come potenziale alternativa ai carboni attivi, in virtù della loro maggiore resistenza meccanica ed alla minore difficoltà connessa alla loro rigenerazione (Pan et al., 2005; Zhang et al., 2006).

Otero et al. (2004) hanno studiato l'adsorbimento dell'acido salicilico, presente in soluzione con una concentrazione iniziale di 100 mg/L , su due resine polimeriche non ioniche. I risultati ottenuti sono stati comparati con quelli connessi all'impiego di un carbone attivo commerciale, il Filtrasorb F400, avente caratteristiche estremamente diverse da quelle delle resine, tra cui una maggiore superficie specifica. Gli autori hanno scoperto che il carbone attivo ha una maggiore capacità adsorbente delle resine polimeriche e che l'equilibrio di processo è influenzato positivamente dalla riduzione della temperatura.

Anche se le resine oggetto di studio mostrano una capacità adsorbente minore rispetto a quella dei carboni, è stato dimostrato che sono in grado di conservare la loro struttura per oltre 5 anni negli impianti di trattamento delle acque in Cina, così come possono resistere al fouling biologico (Xu et al., 2003) che costituisce una delle principali cause della riduzione di efficacia dei carboni attivi. Le stesse resine, inoltre, sono state impiegate per l'adsorbimento dell'acido salicilico in un reattore a letto fisso: nel corso di questa sperimentazione, ne è stato analizzato il comportamento al variare di temperatura, altezza del letto e portata (Otero et al., 2005a). Due differenti resine polimeriche non ioniche sono state, invece, studiate sia in reattori batch che alimentati in continuo per l'adsorbimento dell'acido salicilico e del fenolo, un precursore, con concentrazioni iniziali di 100 mg/L (Otero et al., 2005b); l'equilibrio di adsorbimento dei due contaminanti target è risultato ben descritto dall'isoterma di Langmuir ed il fenolo è risultato più facilmente adsorbibile dell'acido salicilico. Gli esperimenti nel reattore a letto fisso sono stati condotti in diverse condizioni di temperatura e portata. In questo caso, la capacità di adsorbimento, valutata tramite i test in batch, è risultata maggiore a temperature minori e i test in colonna hanno dimostrato che quanto minore era la temperatura, tanto maggiore era il tempo necessario alla saturazione del letto, per entrambe le resine.

Robberson et al. (2006) hanno studiato la rimozione dell'acido nalidixico, un antibiotico appartenente alla famiglia dei chinoloni, mediante adsorbimento su polimeri neutri e scambiatori di ioni: i primi si sono dimostrati più efficaci per valori del pK_a inferiori rispetto a quello caratteristico dell'antibiotico in esame; i secondi, al contrario, per valori del pK_a superiori, a causa dell'attrazione elettrostatica tra il farmaco anionico e la superficie cationica del polimero. Resine polimeriche non ioniche, caratterizzate da differenti valori della superficie di scambio, sono state impiegate da Dutta et al. (1999) per l'adsorbimento degli antibiotici β -lattamici, con concentrazioni iniziali variabili tra 10 e 20 mM. La capacità di adsorbimento delle resine, è stata confrontata con quella dei carboni attivi e, in accordo ai lavori precedentemente riportati (Otero et al., 2004), è stato dimostrato che questi ultimi sono in grado di fornire una maggiore efficienza rispetto alle resine, il cui comportamento si è rivelato strettamente dipendente dal pH della soluzione acquosa.

In accordo a quanto riportato in riferimento alla rimozione di composti estrogeni da soluzioni acquose, Le Noir et al. (2007) hanno usato come materiale adsorbente un polimero (MIP - Molecularly Imprinted

Polymer), allo scopo di rimuovere il 17 β -estradiolo, la fluoxetina cloridrata e l'acenaftene da una soluzione sintetica. Questo studio propone un nuovo metodo di rimozione degli EDCs mediante estrazione selettiva, realizzata con l'impiego di recettori molecolari artificiali, sintetizzati attraverso la polimerizzazione guidata di monomeri funzionali attorno ad una molecola-bersaglio, che funge da modello, in modo da lasciare un sito specifico di riconoscimento dopo la rimozione del modello. Le Noir et al. (2007) hanno proposto anche un confronto con altri materiali adsorbenti, tra cui il GAC. Un MIP, inoltre, realizzato impiegando 17 β -estradiolo come modello è stato impiegato per la rimozione selettiva, dalle acque, di tre EDCs, il 17 β -estradiolo, estrone ed etinilestradiolo (Fernández-Álvarez et al., 2009). In aggiunta a queste valutazioni, è stato studiato un nuovo metodo di rigenerazione del materiale adsorbente, basato sull'estrazione con solvente in condizioni di irradiazione UV. In questo studio, i polimeri saturati dai contaminanti sono stati direttamente irradiati durante l'estrazione, in modo da favorire il trasferimento dei contaminanti dai polimeri al solvente e rigenerare sia il solvente che il polimero.

4.1.3 Sistemi ibridi

In letteratura, sono stati proposti numerosi studi incentrati sull'impiego di sistemi ibridi, nell'ambito dei quali il processo di adsorbimento è combinato ad un altro tipo di trattamento al fine di migliorare le rese di rimozione di EDCs e PPCPs.

Tra questi, il lavoro di Saravia e Frimmel (2008) è relativo alla valutazione dell'efficacia di un sistema ibrido adsorbimento-membrane per la rimozione dei seguenti composti farmaceutici: carbamazepina, diclofenac, acido cloridrico e ioexolo. Tale studio ha stabilito che la rimozione dei quattro composti selezionati, caratterizzati da una concentrazione iniziale pari a 10 $\mu\text{g/L}$, era superiore al 95% a seguito di un trattamento di 30 minuti con una dose di PAC pari a 6 mg/L. la presenza di sostanza organica naturale (NOM - Natural Organic Matter) non ha influito in maniera significativa sulla rimozione dei composti indagati, anche se il tempo di filtrazione aveva raggiunto le 6 ore ed era osservabile un forte incremento del fouling.

Sanchez-Polo et al. (2008) hanno studiato, invece, la rimozione di quattro composti nitroimidazoli, impiegando un sistema combinato

ozono/carboni attivi; in particolare, sono stati impiegati tre differenti tipologie di carboni attivi: due diffusi in commercio ed un terzo, appartenente alla famiglia di materiali adsorbenti prodotti a partire dai rifiuti, preparato tramite attivazione chimica del coke di petrolio. Come atteso, il processo combinato ha mostrato un incremento nelle rese di rimozione, così come una riduzione della tossicità dei sottoprodotti.

4.2 IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE MEDIANTE PROCESSI DI ADSORBIMENTO

I contaminanti emergenti possono essere rilasciati nell'ambiente acquatico attraverso gli effluenti degli impianti di depurazione oppure attraverso deflusso superficiale e possono essere ritrovati in tracce in acque superficiali, sotterranee o potabili (Heberer, 2002; Yu et al., 2007). A causa dei potenziali effetti tossici di questi contaminanti sulla salute umana, è necessario utilizzare opportuni sistemi di trattamento delle acque, così da minimizzare il rischio di contaminazione delle diverse fonti della risorsa idrica. Il processo di adsorbimento è comunemente usato negli impianti di trattamento delle acque potabili, a valle di processi convenzionali, quali la coagulazione e la filtrazione, con lo scopo di rimuovere i microinquinanti. In questo paragrafo, sono riportati i principali studi relativi al processo di adsorbimento per la rimozione di contaminanti emergenti dalle acque superficiali e sotterranee.

La Tabella 4.2 riassume i risultati di maggiore interesse conseguiti mediante applicazione dell'adsorbimento per la rimozione di EDCs e PPCPs dalle acque potabili.

Tanghe e Verstraete (2001) hanno studiato, in vista di una possibile applicazione al trattamento delle acque potabili, l'influenza degli acidi umici sulla capacità di adsorbimento del nonilfenolo. I risultati hanno mostrato che la concentrazione residua di tale composto è incrementata da 1523 a 1885 µg/L in presenza di 10 mg/L di acidi umici, partendo da una concentrazione di nonilfenolo di 5000 µg /L ed impiegando 1 g/L di GAC per un periodo di tempo pari a 60 minuti.

Tabella 4.2 Rimozione di PPCPs ed EDCs dalle acque potabili mediante adsorbimento

| Tipologia di acqua | Contaminanti | Condizioni operative | Commenti | Rif. |
|--|--|---|--|------------------------|
| Acque sintetiche e acque potabili. | 17 β -estradiolo ($C_0=6.8-1360$ ng/L) | Dose di PAC: 0.01-25 mg/L. Tempi di contatto: 1, 4 e 24 h. | La rimozione del composto dalle acque potabili è stata influenzata dalla presenza di NOM. Le percentuali di rimozione raggiunte, con una dose del PAC mg/L di e un tempo di contatto di 4 h, sono state del 40-50%. | Yoon et al, 2005 |
| Acque sintetiche e acque potabili | Bisfenolo-A, 17 β -estradiolo, 17 α -etinilestradiolo ($C_0=100$ nM). | Dose di PAC: 1-50 mg/L. Tempi di contatto 1, 4 e 24 h. | La rimozione dipende dal coefficiente $\log K_{OW}$ (17 β -estradiolo > 17 α -etinilestradiolo > bisfenolo-A). | Yoon et al, 2003 |
| Acque superficiali trattate (DOC=0.6-0.8 mg/L). | Nonilfenolo ($C_0=500$ μ g/L); bisfenolo-A ($C_0=200$ μ g/L); amitrol ($C_0=200$ μ g/L). | Test in colonna (diametro 20 mm, flusso 2 mL/min). Volume carbone attivo: 30 cm 3 ; EBCT: 15 min. | L'adsorbimento è dipeso dal valore del $\log K_{OW}$: nonilfenolo (5.76) e bisfenolo-A (3.32) sono stati adsorbiti con successo, mentre l'amitrol (-0.86) non è stato rimosso per adsorbimento | Choi et al, 2005 |
| Acque sintetiche e acque potabili (DOC=3.3-5.4 mg/L). | Naprossene; carbamazepina; nonilfenolo ($C_0=1000$ ng/L). | Test in batch (volume di 1L). Dose carbone attivo: 1-10 mg/L. | Se si valuta la percentuale di degradazione del nonilfenolo a partire dalle isoterme calcolate per valori di concentrazioni iniziali elevati (1 mg/L) si va incontro a una sovrastima. | Yu et al., 2008 |
| Acqua ultrapura (DOC=0.18 mg/L) e acqua potabile prelevata da un impianto di trattamento a scala reale (DOC=3.5-5.3 mg/L). | Naprossene, carbamazepina, nonilfenolo ($C_0=500$ ng/L). | Test in colonna (diametro 2.54 cm, flusso 6 m/h) | L'adsorbimento è stato influenzato dalla presenza di NOM. L'adsorbimento è stato maggiore per il nonilfenolo, seguito dalla carbamazepina (composto neutro) e infine dal naprossene. | Yu et al., 2009a |
| Acque potabili prelevate da un impianto di trattamento a scala reale (DOC=3.5-5.3 mg/L). | Naprossene, carbamazepina, nonilfenolo ($C_0=500$ ng/L). | Test in colonna (diametro 5.08 cm, altezza adsorbente 25 cm, EBCT 2.6 min). | Il PAC è risultante l'adsorbente migliore nella rimozione del naprossene, mentre il GAC nella rimozione del nonilfenolo. | Yu et al, 2009b |
| Acque di lago (DOC=2.5 mg/L). | Miscela di 25 contaminanti emergenti con concentrazione di 200-900 ng/L. | Test in batch. Dose resine carboniose: 0.3-10 mg/L. Dose zeoliti: 10-300 mg/L. | Resine carboniose: percentuali di rimozione 20-50% per 19 composti, >50% per il triclosan, l'oxybenzone, la fluoxentine and l'acetaminophen. Basse percentuali di rimozione sono state raggiunte utilizzando le zeoliti. | Rossner et al, 2009 |
| Acque di lago (TOC=3 mg/L). | Miscela di 29 contaminanti emergenti con concentrazione di 100-200 ng/L. | Test in colonna (EBCT 7.6 min). | L'adsorbente utilizzato in questo studio ha avuto una vita utile maggiore di un anno. | Redding et al, 2009 |
| Acque potabili (DOC=3.5-4.0 mg/L) ed acqua distillata contenente NOM. | Miscela di 62 contaminanti emergenti con concentrazione di 10-250 ng/L in acque potabili. Miscela di 49 contaminanti emergenti con concentrazione di 10-250 mg/L in acqua distillata. | Test in batch: volume 1.5 L, tempi di contatto 4 h. Dose PAC: 1, 5, 10 mg/L. | La rimozione dei composti oggetto di studio dipende dalla tipologia di PAC e dalla quantità utilizzata. Così come per altri studi, è stata individuata una relazione tra le percentuali di rimozione raggiunte e il $\log K_{OW}$, anche se non per tutti i composti. | Westerhoff et al, 2005 |

| Tipologia di acqua | Contaminanti | Condizioni operative | Rif. |
|--|---|---|--|
| Acqua potabile | 113 PPCPs e EDCs. | Colonne GAC: 25.4 cm sabbia e 91.4 cm GAC. EBCT 1.5-3 min. | Stackelberg et al., 2007 |
| Adsorbimento con PAC: | Adsorbimento con PAC: | Adsorbimento con PAC: | Le percentuali di rimozione dipendono dal tipo di adsorbente, dal tempo di contatto, dal tipo di contaminante e dalla presenza di NOM. |
| 1) acque reali contaminate con EDCs/PPCPs; | 1) 100 ng/L EDCs/PPCPs. | 1) Test di laboratorio: tempo di contatto, 4 h; dose di PAC 1, 5 e 50 mg/L; | Snyder et al., 2007 |
| 2) campioni di acque potabili naturalmente contaminate. | 3) 29 contaminanti emergenti ad una concentrazione di 100-200 ng/L. | 2) test a scala pilota: concentrazione PAC 5 e 35 mg/L; tempo di contatto 5h. | |
| Adsorbimento con GAC: | | Adsorbimento con GAC: | |
| 3) acque superficiali (TOC=3 mg/L) prelevate da un impianto a scala reale; | | 3) test a scala di laboratorio (EBCT 7.6 min); | |
| 4) acque superficiali. | | 4) impianti a scala reale per acque potabili e di riutilizzo. | |

Yoon et al. (2003) hanno esaminato, invece, l'adsorbimento di tre composti estrogeni, il bisfenolo A, il 17β -estradiolo ed il 17α -etinilestradiolo, su sei diverse tipologie di carboni attivi in polvere, di cui sei prodotti a partire dal carbone e uno a partire dal legno. L'attività sperimentale è stata condotta adottando una concentrazione iniziale dei composti estrogeni di 100 nM sia in acqua distillata sia in acqua potabile contaminata con i succitati composti. Le efficienze di rimozione dei composti sono risultate dipendenti dal tempo di contatto, dalla dose di PAC e dai valori del coefficiente di partizione acqua/ottanolo ($\log K_{OW}$). In particolare, gli inquinanti idrofobi, caratterizzati da valori del $K_{OW} < 4$ sono, in genere, rimossi facilmente per adsorbimento (Bertanza et al., 2009). Sperimentazioni condotte su acque sintetiche hanno dimostrato che una rimozione del 17β -estradiolo e del 17α -etinilestradiolo superiore al 99% può essere raggiunta impiegando 15 mg/L di numerosi PAC diffusi in commercio. Al contrario, in acque potabili e, quindi, non esenti dalla presenza di NOM, la rimozione degli stessi composti è risultata inferiore e, in particolare, variabile tra il 31 ed il 99% a seconda del tipo e del dosaggio di PAC adoperato nonché delle condizioni delle caratteristiche qualitative delle acque. L'adsorbimento di 17β -estradiolo su PAC è stato studiato anche da Yoon et al. (2005). In questo lavoro, gli esperimenti utili alla definizione della cinetica e della relazione dose/risposta sono stati condotti utilizzando una concentrazione iniziale del composto pari a 0,1 nM in due tipi di acque sintetiche ed in un campione di acqua potabile; ulteriori esperimenti sono stati realizzati impiegando una concentrazione iniziale variabile tra 0.025 e 5 nM, al fine di valutare l'effetto della concentrazione iniziale del composto sulle rese del processo. Tale effetto è risultato trascurabile per il 17β -estradiolo, ma comunque inibito dalla presenza di NOM. I risultati conseguiti hanno mostrato che 1 mg/L di PAC consente una rimozione del composto estrogeno variabile tra il 70 e l'85% nel caso dell'acqua ultrapura, tra il 40 ed il 50% nel caso di acque reali, dopo 4 ore di contatto.

Le rese di abbattimento di tre EDCs (nonilfenolo, bisfenolo-A ed amitrol) sono state, invece, valutate nello studio di Choi et al. (2005), impiegando diversi tipi di GAC. Per la sperimentazioni sono stati impiegati campioni di acqua prelevati a valle di un impianto di potabilizzazione, all'interno del quale erano previsti i trattamenti di coagulazione, sedimentazione, filtrazione, ozonizzazione ed adsorbimento su GAC. Tali campioni sono stati contaminati con 500 $\mu\text{g/L}$ di nonilfenolo, 200 $\mu\text{g/L}$ di bisfenolo-A e 200 $\mu\text{g/L}$ di amitrol; i

materiali adsorbenti selezionati sono stati carboni attivi prodotti a partire da carbone, legno e noci di cocco, già impiegati per diversi anni presso l'impianto di trattamento cui confluivano le stesse acque del fiume. Alla fine della sperimentazione, l'amitrol è risultato scarsamente adsorbito: oltre l'87% del composto, infatti, ha superato la colonna di GAC. Al contrario, il processo è stato più efficace per l'abbattimento di nonilfenolo e bisfenolo-A. Le percentuali di rimozione stimate sono state variabili in relazione alla tipologia di carbone attivo e al numero di anni di utilizzo degli adsorbenti. Nel migliore dei casi, è stata osservata una rimozione pari all'80% per il nonilfenolo ed al 40% per il bisfenolo-A. Inoltre, l'adsorbimento su GAC è risultato dipendere dai valori del coefficiente di ripartizione acqua/ottanolo. Risultati opposti sono stati, tuttavia, ottenuti da Yu et al. (2008), nel cui studio è stata verificata l'assenza di una relazione tra le rese di adsorbimento di composti presenti in basse concentrazioni ed i valori di K_{OW} , dal momento che il nonilfenolo, caratterizzato da un valore del coefficiente pari a 5.8, è meno adsorbibile della carbamazepina ($\log K_{OW} = 2.45$). Gli stessi autori hanno, inoltre, valutato l'adsorbimento di naprossene, carbamazepina e nonilfenolo, presenti in acque naturali, su carboni attivi preparati a partire da carbone e noci di cocco, dimostrando che la presenza di NOM può significativamente ridurre l'adsorbimento dei tre composti considerati, così come dimostrato in precedenti studi (Tanghe e Verstraete, 2001). In lavori successivi (Yu et al., 2009a,b), Yu ed i suoi collaboratori hanno, quindi, indagato gli effetti di un preventivo incremento di NOM sulla capacità e sulle cinetiche di adsorbimento, in condizioni simili a quelle delle acque potabili, in cui la concentrazione di sostanza organica è dell'ordine dei ng/L. In primo luogo, sono state studiate le cinetiche e sono stati condotti test in reattori a letto fisso, sia con carboni vergini che preventivamente arricchiti di sostanza organica; successivamente sono stati realizzati test di adsorbimento con GAC, a scala pilota, utilizzando acque chiarificate prelevate presso un impianto di potabilizzazione a scala reale (Yu et al., 2009b). Il tempo ottimale di contatto a letto vuoto (Empty Bed Contact Time - EBCT) è stato strettamente influenzato dalla categoria di composto indagato: la combinazione del miglior utilizzo della capacità adsorbente dei carboni e degli effetti deleteri del fouling, prodotto dalla presenza di sostanza organica in corrispondenza di elevati EBCT, è stata individuata come il principale fattore d'influenza nell'adsorbimento di naprossene e carbamazepina. Un maggiore EBCT è risultato positivo nel caso del

nonilfenolo, probabilmente in virtù del limitato fenomeno di fouling osservato. Lo studio ha evidenziato che un EBCT di 10 minuti sarebbe quello ottimale per la rimozione dei tre composti esaminati.

Un altro studio di interesse ha riguardato una miscela di 25 contaminanti emergenti, con una concentrazione di 200-900 ng/L, utilizzata per la contaminazione di acque di lago, successivamente sottoposte ad adsorbimento su tre differenti materiali: GAC prodotti dalle noci di cocco; una resina carboniosa e due zeoliti ad elevato contenuto in silice (Rossner et al., 2009). Il carbone attivo è risultato il materiale adsorbente maggiormente efficace: una dose di 1 mg/L di carbone ha consentito il raggiungimento di percentuali di rimozione superiori al 50% per 15 composti, comprese tra il 20 ed il 50% per 9 composti ed inferiori al 20% soltanto per 1 solo composto. Tra i materiali adsorbenti indagati, le zeoliti si sono rivelate le meno efficaci. Redding et al. (2009) hanno valutato l'efficienza di rimozione di una colonna a scala di laboratorio per il trattamento di acque di lago contaminate con 29 EDCs e PPCPs dosati per raggiungere una concentrazione complessiva di 100-200 ng/L. In questo studio, come materiali adsorbenti, sono stati impiegati due tipologie differenti di carbone, entrambe ottenute a partire dalla lignina che, rispetto ai convenzionali carboni attivi, mostrano una maggiore vita utile. Westerhoff et al. (2005) hanno valutato la rimozione di composti emergenti mediante clorazione, coagulazione, ozonizzazione e processi di adsorbimento su carboni attivi. Tre differenti risorse idriche potabili sono state inquinate con 10-250 ng/L di 62 diversi EDCs e PPCPs, mentre un campione di acque, contenente soltanto NOM, è stato contaminato con 49 EDCs/PPCPs. A valle della sperimentazione, la correlazione tra la percentuale di rimozione dei composti esaminati ed il $\log K_{ow}$ è stata individuata, ma non per tutti i composti, come ad esempio, la caffeina e la pentossifillina, probabilmente a causa della difficoltà connessa ad un'accurata stima del $\log K_{ow}$ per alcuni composti eterociclici oppure aromatici contenenti azoto. In conclusione, i convenzionali trattamenti delle acque, quali la coagulazione e la clorazione, possono determinare soltanto una ridotta rimozione di molti EDCs e PCPPs, mentre l'aggiunta di PAC o di ozono, come atteso, è in grado di determinare un incremento sostanziale dell'abbattimento degli stessi. Risultati simili sono stati ottenuti da Stackelberg et al. (2007), che hanno dimostrato come l'adsorbimento su GAC costituisce il miglior processo per la rimozione di contaminanti emergenti dalle acque di sorgente, soprattutto se confrontato con la disinfezione e la

chiarificazione. In particolare, l'adsorbimento su GAC comporta una buona rimozione della maggior parte dei composti idrofobi, anche se alcuni di questi vengono ossidati dal cloro libero durante il processo di disinfezione. Al contrario, i composti idrofili ($\log K_{ow} < 1$) reagiscono con il cloro libero, mentre quelli non ossidati sono rimossi per adsorbimento su GAC. Un reattore per l'adsorbimento su PAC a scala di laboratorio è stato implementato, in maniera tale da riprodurre le condizioni di normale funzionamento di un simile impianto a scala reale, per trattare quattro tipologie di acque naturali, contaminate con EDCs/PPCPs di particolare rilievo sotto il profilo ambientale (100 ng/L) (Snyder et al., 2007). Inoltre, sono stati condotti esperimenti a scala pilota di processi di adsorbimento su PAC, accoppiati a processi di flocculazione. Le prestazioni del GAC sono state valutate a scala di laboratorio, impiegando una colonna per trattare acque superficiali prelevate dai seguenti impianti a scala reale:

- un impianto di potabilizzazione, la cui acqua è stata contaminata con 29 composti ad una concentrazione di 100-200 ng/L;
- un impianto di potabilizzazione di acque superficiali;
- un impianto di riutilizzo delle acque.

I risultati hanno mostrato che l'adsorbimento su carboni attivi è un processo efficace per la rimozione di contaminanti emergenti e che la percentuale di rimozione è stata influenzata dalla dose di materiale adsorbente e dal tempo di contatto, così come dalla struttura molecolare dei contaminanti e dalla presenza di NOM, che compete per l'occupazione dei siti attivi di adsorbimento, ostruendo i pori.

4.3 IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE MEDIANTE PROCESSI DI ADSORBIMENTO

Diversamente da quanto effettuato per le soluzioni sintetiche e le acque naturali, soltanto pochi studi di letteratura sono incentrati sul trattamento dei reflui contenenti i composti emergenti. Il processo di adsorbimento ed altre tecniche, quali la biodegradazione, processi fisici, chimici e di ossidazione avanzata, relativi alla rimozione di EDCs dai reflui sono stati analizzati da Liu et al. (2009). Sulla base di tale studio, i processi fisici e quelli chimici di ossidazione avanzata si configurano come i sistemi più idonei alla rimozione di microinquinanti. Negli ultimi anni, pertanto, la

letteratura scientifica ha orientato la propria attenzione all'uso di diverse tecniche, in aggiunta ai sistemi di trattamento biologico, finalizzate alla rimozione di PPCPs ed EDCs dagli effluenti degli impianti di depurazione dei reflui civili. La Tabella 4.3 riassume i principali risultati ottenuti mediante il processo di adsorbimento dei contaminanti emergenti (EDCs e PPCPs) dai reflui.

Putra et al. (2009) hanno valutato i meccanismi, le isoterme e le cinetiche di adsorbimento dell'amoxicillina, mediante carboni attivi e bentonite, sia in soluzioni sintetiche che in reflui reali. Entrambi gli adsorbenti impiegati si sono dimostrati abbastanza efficaci, con percentuali di rimozione pari a circa l'88%. Zhang e Zhou (2005) hanno studiato, invece, la rimozione di estrone e 17β -estradiolo dalle acque mediante l'uso di diversi adsorbenti, tra cui GAC, chitina, chitosan, resine ioniche e materiali adsorbenti carboniosi preparati a partire da rifiuti industriali. I risultati hanno mostrato che l'adsorbimento su GAC, per entrambi i composti, è aumentata all'aumentare del tempo, fino al raggiungimento dell'equilibrio, dopo 4 ore. I valori delle costanti di adsorbimento, calcolate come il rapporto tra la concentrazione del composto adsorbito sul GAC e quella in acqua, sono leggermente inferiori nelle acque reflue rispetto alle soluzioni di acqua deionizzata, probabilmente a causa della presenza di differenti specie organiche ed inorganiche nelle acque reflue che interferiscono con l'adsorbimento dei contaminanti selezionati.

Al fine di ridurre il problema connesso al rapido deterioramento degli adsorbenti, sono stati studiati alcuni sistemi ibridi, come quello che prevede la combinazione di adsorbimento e membrane. Hartig et al. (2001) hanno studiato la rimozione, tramite adsorbimento su PAC, di due microinquinanti (N-n-butilbenzenesulfonamide e sulfametossazolo) dall'effluente terziario di un impianto di depurazione, a monte ed a valle dell'unità di ultrafiltrazione su membrane. I risultati hanno mostrato che la filtrazione su membrane, a monte del sistema di adsorbimento su PAC, è in grado di incrementare i tassi di rimozione di composti adsorbibili e di microinquinanti a basso peso molecolare. Un ulteriore studio è riportato da Baumgarten et al. (2007), che hanno esaminato la rimozione delle floxacine e dei loro precursori presenti nelle acque reflue mediante la combinazione di reattori biologici a membrane (MBR) con altri sistemi, tra cui l'adsorbimento con PAC.

Tabella 4.3 Rimozione di PPCPs ed EDCs dalle acque reflue mediante adsorbimento

| Tipologia di acque | Contaminanti | Condizioni operative | Commenti | Rif. |
|--|--|--|--|---------------------------|
| Acqua ultrapure e acqua reflua farmaceutica. | Amoxicillina ($C_0=300$ mg/L). | Test per isoterme: pH=2, 7, pH_{pzc} ; quantità di adsorbente= 0.1-1.5 g in 50 mL. Test su acque reflue: quantità di GAC e bentonite: 1.5 g in 50 mL. | Le efficienze di rimozione raggiunte con GAC e bentonite sono state rispettivamente del 95% e 88% nei test effettuati con acque reflue. | Putra et al., 2009 |
| Effluente impianto di depurazione. | Estrone (1.7 µg/L); 17β-estradiolo (1.4 µg/L). | Le cinetiche di adsorbimento sono state studiate ad una concentrazione di GAC di 2 g/L. | La capacità di adsorbimento (q) è incrementata con il tempo fino al raggiungimento della condizione di equilibrio ad un tempo di 4 h ($q \sim 0.7 \mu\text{gg}^{-1}$) per ogni composto. | Zhang e Zhou, 2005 |
| Acque reflue trattate mediante ultrafiltrazione. | N-n-butylbenzenesulphonamide (500 µg/L); sulphametossazolo (60 µg/L). | I test di adsorbimento con PAC sono stati effettuati per diverse concentrazioni di adsorbente (20, 40, 60, 100, 200, 400, 600, 1000 mg/L). Il pH è stato posto pari a 7.5. | L'ultrafiltrazione ha permesso di raggiungere percentuali di rimozione dei contaminanti maggiori rispetto al solo adsorbimento. | Hartig et al., 2001 |
| Acque reflue civili e industriali. | Floxacine (50 µg/L). | Treatmento combinato adsorbimento con PAC/MBR: concentrazione PAC: 50-200 mg/L. MBR prima del processo di adsorbimento con PAC: concentrazione adsorbente 50-500 mg/L, tempo di contatto 15 min. | Le percentuali di rimozione dei composti target è aumentata significativamente all'aumentare della concentrazione di PAC da 50 a 200 mg/L. | Baumgarten et al., 2007 |
| Effluente impianto di depurazione | di Test con GAC: Fragranze muschiate e ritardanti di fiamma con concentrazioni iniziali di 40 µg/L. | Test con PAC: concentrazione PAC 0-10 mg/L; volume 5 L. Test con GAC: dimensione delle particelle 0.3-0.6 mm e 1.25-1.6 mm; volume 200 mL. | Tutti i composti oggetto di studio sono stati degradati fino a concentrazioni al di sotto di 0.1 µg/L; i mezzi di contrasto non sono stati efficacemente rimossi con concentrazioni di PAC inferiori a 10 mg/L. | Nowotny et al., 2007 |
| Effluente della sedimentazione primaria. | 19 contaminanti studiati senza alcun spiking dei campioni. | Aggiunta di 10 mg/L di PAC al sedimentatore secondario (adsorbimento e sedimentazione in SBR). Aggiunta di 10 e 15 mg/L di PAC nel sistema a fanghi attivi system (con ricircolo nella fase di ossidazione) | Le efficienze di adsorbimento diminuiscono all'aumentare del DOC. L'utilizzo di PAC comporta l'aumento della produzione di fango di circa il 5-10%. Il ricircolo del PAC nella vasca di ossidazione aumenta le efficienze di processo. | Zwickenpflug et al., 2009 |

4. La rimozione dei contaminanti emergenti mediante il processo di adsorbimento

L'aggiunta del sistema di adsorbimento al reattore biologico ha determinato un significativo incremento dei tassi di rimozione, che sono risultati superiori al 95% per le floxacine e pari al 77% per l'acido fluorochinolonic, in corrispondenza di una dose iniziale di PAC pari a 50 mg/L. Inoltre, il processo di adsorbimento su due differenti tipologie di PAC è stato implementato per trattare il permeato dell'impianto MBR: nelle migliori condizioni, sono state raggiunte percentuali di rimozione superiori al 70% con una dose iniziale di PAC pari a 50 mg/L. Incrementando la dose a 500 mg/L, è stata osservata una quasi completa eliminazione dei composti esaminati.

La rimozione di microinquinanti dalle acque reflue è stata perseguita anche mediante l'aggiunta diretta di PAC al sistema a fanghi attivi, valutandone l'efficacia sia in presenza che in assenza di ricircolo dell'adsorbente nel sistema biologico (Zwickenpflug et al., 2010). I risultati hanno mostrato che l'efficienza di rimozione aumenta dal 30 al 50% con 10 mg/L di PAC in presenza di ricircolo. Incrementando la dose di PAC a 15 mg/L e prevedendone il ricircolo tutti i composti subiscono una rimozione superiore all'80%.

5 OBIETTIVI

L'attività sperimentale svolta in questa tesi di dottorato è stata finalizzata alla verifica della rimozione di microinquinanti dalle acque reflue mediante il processo di adsorbimento.

Il lavoro ha avuto l'obiettivo di:

- valutare l'efficacia di un adsorbente non convenzionale, il biossido di titanio (TiO_2) in forma granulare, nell'adsorbimento del blu di metilene (MB), solitamente utilizzato come composto modello nella rimozione di contaminanti organici ad elevato peso molecolare, come sono appunto la maggior parte dei microinquinanti. La scelta è ricaduta sul TiO_2 allo scopo di poter utilizzare le proprietà foto catalitiche di questo materiale per il processo di rigenerazione;
- studiare il processo di adsorbimento su carbone attivo granulare (GAC) a scala di laboratorio, come trattamento avanzato di acque reflue urbane, per la rimozione di composti emergenti, sia su soluzioni sintetiche che su campioni di acque reflue contaminate artificialmente da determinati microinquinanti, scelti tra la classe dei composti farmaceutici e quella dei prodotti per la cura e l'igiene personale;
- studiare il processo di adsorbimento per la rimozione di microinquinanti da acque reflue urbane a scala pilota mediante l'aggiunta di carbone attivo in polvere (PAC) nell'unità di ossidazione biologica. Le prove sono state effettuate presso lo Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Eawag, nell'ambito del progetto "Strategy MicroPoll", avente lo scopo di valutare le tecniche da utilizzare per la riduzione dei microinquinanti immessi nell'ambiente dagli effluenti degli impianti di depurazione;
- studiare il processo di adsorbimento con PAC a scala reale, prevedendo l'aggiunta di carbone attivo nella vasca di ossidazione dell'impianto di depurazione di Kloten-Opfikon, sito in Zurigo, con il processo di adsorbimento, in modo del tutto analogo a

quanto fatto nell'impianto pilota. Le prove sono state parte integrante del progetto "Strategy MicroPoll".

6 MATERIALI E METODI

6.1 MATERIALI E CAMPIONI DI ACQUE REFLUE

Il blu di metilene (MB) è stato acquistato dalla Alfa Aesar. La struttura chimica del composto è riportata in Figura 6.1.

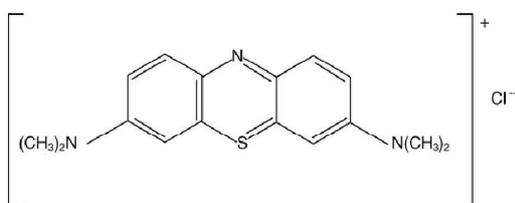


Figura 6.1 Struttura chimica del blu di metilene

Le soluzioni sono state preparate in acqua bidistillata prodotta da un sistema Milli-Q (conduttanza $0.0555 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Il TiO_2 granulare (Figura 6.2) è stato fornito dalla Hydroglobe (Hoboken, NJ, USA). Il diametro delle particelle è compreso tra 30 e 100 US mesh (0.6-0.15 mm). L'area superficiale valutata, mediante il metodo BET, è di $250.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Il TiO_2 utilizzato in questo studio è stato brevettato da Meng et al. (2003).



Figura 6.2 il TiO_2 granulare Hydroglobe

Il carbone attivo granulare (GAC) utilizzato in questo studio, allo scopo di effettuare un confronto con il TiO_2 granulare, è del tipo Norit PK 3-5

acquistato presso Sigma Aldrich. Le caratteristiche del carbone attivo sono riportate in Tabella 6.1.

Tabella 6.1 Caratteristiche* GAC Norit PK 3-5

| | |
|--|------|
| Area superficiale (BET) [m²/g] | 875 |
| Indice di iodio [mg/g] | 700 |
| Indice di blu di metilene [g/(100 g)] | 11 |
| Densità apparente | |
| [g/mL] | 0.26 |
| [lb/ft] | 16 |
| Dimensione granuli | |
| > 5 mm [%] | 10 |
| < 2.80 mm [%] | 5 |
| Ceneri [%] | 7 |
| Umidità [%] | 2 |

* fornite dal produttore

Il materiale adsorbente, prima di essere utilizzato, è stato immerso in un bagno di acqua distillata ad una temperatura di 100 °C per 1 h. Successivamente è stato lavato con acqua distillata fino ad ottenere valori di assorbanza dell'acqua di lavaggio pari a zero. Il GAC così pretrattato è stato posizionato in stufa a 110 °C fino al raggiungimento di valori costanti del peso e successivamente conservato in essiccatore.

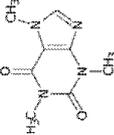
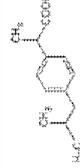
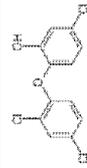
Per quanto riguarda le prove di adsorbimento a scala di laboratorio, il GAC è lo stesso impiegato per il confronto con il TiO₂ granulare. Le caratteristiche sono riportate in Tabella 6.1.

Prima di essere utilizzato, è stato purificato da eventuali impurità come suddetto.

Nell'ambito del processo di filtrazione delle acque reflue posto a monte del processo di adsorbimento con GAC, è stata utilizzata sabbia commercializzata dalla Sabbie Sataf srl (IT). Il materiale è costituito prevalentemente da biossido di silicio (83.31-86.70%) ed è caratterizzato da un ridotto contenuto organico (<0.6%). La dimensione massima dei grani è di 1.18 mm. Le caratteristiche chimico-fisiche del materiale e la curva granulometrica sono riportate nel lavoro di Russo e Belgiorno (2009). Qui si vogliono riportare solo due parametri caratteristici dell'unità filtrante:

- la dimensione nominale, d_{10} , rappresentante la dimensione del setaccio che lascia passare il 10% in peso trattenendo quindi il 90% del campione esaminato, è pari a 0.6 mm;

Tabella 6.2 Caratteristiche contaminanti emergenti impiegati nelle prove a scala di laboratorio

| Famiglia | Composto | Struttura | CAS N. Peso molecolare Formula | Log K _{ow} | Utilizzo |
|--------------------------------|---------------|---|--|---------------------|--|
| Psico-stimolante | Caffeina |  | 58-08-2 194,20 C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ | < 0 ⁽¹⁾ | Sostanza psico-attiva più diffusa al mondo, la caffeina è uno stimolante del sistema nervoso centrale. |
| Antiepilettico | Carbamazepina |  | 298-46-4 236,27 C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O | 2,45 ⁽¹⁾ | La carbamazepina è uno dei principali farmaci utilizzati nel trattamento dell'epilessia |
| Analgesico/ Anti-infiammatorio | Diclofenac |  | 15307-79-6 318,13 C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂ Na | 4,5 ⁽¹⁾ | L'ibuprofene e il diclofenac appartengono alla classe degli antinfiammatori non steroidei (FANS), che risultano essere i farmaci maggiormente utilizzati oggi. Tutti i FANS hanno effetti analgesici, antipiretici e antinfiammatori |
| | Ibuprofene |  | 15687-27-1 206,28 C ₁₃ H ₁₈ O ₂ | 3,97 ⁽¹⁾ | |
| Antisettico | Triclosan |  | 3380-34-5 289,54 C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂ | 4,76 ⁽¹⁾ | Antibatterico ampiamente utilizzato in una vasta gamma di prodotti (creme per l'acne, saponi antibatterici, dentifrici, solette "mangia-odori"). |

⁽¹⁾ Trenholm et al., 2006

- il coefficiente di uniformità, U, definito come il rapporto tra la dimensione del setaccio che lascia passare il 60% in peso del campione e il d_{10} , è di 1.8 mm.

Al fine di eliminare le impurezze, la sabbia prima di essere utilizzata è stata lavata con acqua distillata, posta in stufa a 110 °C per 24 h e successivamente conservata in essiccatore.

I composti emergenti studiati sono stati acquistati da Sigma Aldrich. Le caratteristiche dei diversi composti sono riportate in Tabella 6.2.

Le prove di adsorbimento sono state effettuate sia su soluzioni sintetiche sia su acque reflue prelevate a valle del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione di Salerno. Le caratteristiche delle acque reflue sono riportate in Tabella 6.3.

Tabella 6.3 Caratteristiche delle acque reflue prelevate a valle del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione di Salerno

| | |
|---|--------|
| Solidi sospesi totali [mg/L] | 20 |
| Ammoniaca [mg/L] | 4.50 |
| Nitrati [mg/L] | 16.859 |
| Nitriti [mg/L] | 0.503 |
| Alcalinità [mg CaCO₃/L] | 252 |
| UV₂₅₄ | 0.3340 |
| Torbidità [NTU] | 10.9 |
| pH | 7.08 |
| COD [mg/L] | 20 |

Il PAC utilizzato nelle prove a scala pilota e reale è del tipo Norit SAE SUPER, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 6.4.

Il PAC è stato utilizzato così come acquistato.

Tabella 6.4 Proprietà PAC Norit SAE SUPER

| | |
|--|--------|
| Metodo di attivazione | Vapore |
| Indice di iodio [mg g⁻¹] | 1150 |
| Indice di blu di metilene [g/g] | 0.28 |
| Densità apparente [kg/m³] | 425 |
| Dimensione granuli > 0.15 mm [%] | 3 |
| Area superficiale (BET) [m²/g] | 1330 |

I microinquinanti investigati, appartenenti alla categoria dei farmaci, dei prodotti per la cura e l'igiene personale e dei composti endocrini, sono riportati in Tabella 6.5.

Il FeCl_3 utilizzato come coagulante per migliorare la rimozione del PAC è stato acquistato da Thommen-Furler.

Tabella 6.5 Composti emergenti oggetto di studio

| | |
|-------------------------------------|--|
| Antibiotico | Sulfamethoxazole N-Acetyl-sulfamethoxazole (N-Acetyl-Smx) Clarithromycin |
| Anti-infiammatori | Ibuprofene Diclofenac Naproxen Mefenamic acid |
| Anti-epilettici | Carbamazepine 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine (DHH) Primidone |
| Ipocolesterolemizzanti | Clofibrilic acid Bezafibrate |
| Psico-stimolante | Caffeina |
| Analgesici oppiacei | Codeine Methadone |
| β-bloccante | Atenolol Metoprolol |
| Gastrointestinale | Ranitidine |
| Anti-depressivo | Venlafaxine |
| Mezzi di contrasto | Iopromide |
| Biocidi | Diuron Trebtryn Mecoprop Triclosan |
| Inibitori di corrosione | Benzotriazole 5-methyl-benzotriazole |

6.2 PROVE A SCALA DI LABORATORIO

6.2.1 Prove in batch

La capacità di adsorbimento del TiO_2 è stata valutata preparando sospensioni di TiO_2 granulare (10 g/L in 25 mL) in beute da 50 mL (un campione per ogni istante temporale) e variando la concentrazione di MB (1, 5, 10 mg/L). Le prove di adsorbimento hanno avuto una durata complessiva di 96 h al fine di definire la curva di rottura.

Il pH non è stato variato e le prove sono state effettuate a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). La soluzione è stata continuamente miscelata tramite agitatore magnetico ad una velocità di 300 rpm. Il campione prelevato a diversi istanti temporali è stato filtrato mediante filtri da $0.45 \mu\text{m}$ (Millex, Millipore) allo scopo di minimizzare l'interferenza delle particelle di TiO_2 durante le misure spettrofotometriche. La quantità di adsorbato per unità di massa di adsorbente è stata calcolata mediante l'equazione (3.1) riportata nel paragrafo 3.2.

6.2.2 Prove in colonna

I test in colonna sono stati realizzati con GAC al fine di effettuare un confronto con i risultati ottenuti in un precedente lavoro del gruppo di ricerca del SEED (Rizzo et al., 2008) riguardante l'adsorbimento in colonna del MB su TiO_2 granulare.

La colonna utilizzata in questo studio (Figura 6.3) è realizzata in PVC, ha una lunghezza di 150 mm e un diametro interno di $1 \frac{1}{4}$ inch. Essa è stata alimentata dal basso tramite una pompa peristaltica ad un flusso costante di 10 mL/min. La quantità di GAC utilizzata è stata pari a 22 g, stimata in base all'area specifica, allo scopo di confrontare i risultati ottenuti con quelli del test in colonna su TiO_2 granulare. La concentrazione di MB è stata di 5 mg/L.



Figura 6.3 Apparato sperimentale per le prove di adsorbimento su soluzioni sintetiche

L'apparato sperimentale impiegato per la rimozione dei contaminanti emergenti dalle soluzioni acquose è stato lo stesso impiegato per le prove di adsorbimento del MB su TiO_2 granulare (Figura 6.3).

Nel caso del trattamento delle acque reflue, al fine di evitare la rapida occlusione della colonna di adsorbimento da parte dei solidi sospesi, questa è stata preceduta da una filtrazione su sabbia, effettuata mediante l'utilizzo di una colonna avente le medesime caratteristiche della colonna di adsorbimento e un funzionamento down flow. La schematizzazione dell'apparato sperimentale è riportata in Figura 6.4.

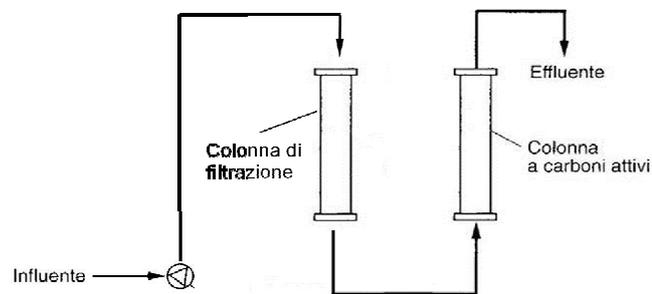


Figura 6.4 Schema apparato sperimentale utilizzato durante le prove di adsorbimento

Le prove sono state eseguite in continuo con l'influente prelevato da un serbatoio della capacità di 30 L per le acque sintetiche e 200 L per le acque reflue.

Per quanto riguarda le soluzioni sintetiche, la colonna è stata alimentata con una soluzione preparata in H_2O bidistillata contenente un miscuglio di caffeina, carbamazepina, diclofenac, ibuprofene e triclosan con una concentrazione iniziale di 1 mg/L rispettivamente. La portata di alimentazione è stata di 10 mL/min, corrispondente a un valore di EBCT di circa 12 min, calcolato secondo l'equazione (3.11) riportata nel paragrafo 3.5.1.4. Le soluzioni standard sono state preparate in acetonitrile (CH_3CN , Sigma Aldrich, grado di purezza per HPLC) eccetto il diclofenac, preparato in acqua ultrapura per analisi (Milli-Q, Millipore, conduttanza $0.0555 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Per quanto riguarda le acque reflue, esse sono state contaminate artificialmente dai composti oggetto di studio con una concentrazione

iniziale di 1 mg/L. Al fine di evitare un rapido decadimento delle proprietà adsorbenti del GAC, la colonna di adsorbimento è stata preceduta da una filtrazione su sabbia in modo da trattenere i solidi sospesi. La colonna è stata riempita con sabbia silicea per un'altezza di 15 cm e, nel rispetto dei parametri progettuali previsti per il dimensionamento delle unità di filtrazione, la velocità di filtrazione è stata imposta pari a circa 4 m/h, corrispondente ad una portata di 55 mL/min.

Gli stessi valori del carico idraulico superficiale sono stati utilizzati per il processo di adsorbimento, il che implica un valore dell'EBCT di 2.2 min. Le prove hanno avuto una durata di 36 h e i campioni sono stati prelevati ogni 2 h.

6.3 PROVE A SCALA PILOTA

Le prove a scala pilota, effettuate presso il laboratorio sperimentale dell'Eawag, nell'ambito del progetto "Strategy Micropoll", hanno consistito nell'utilizzo di PAC per la rimozione di 26 contaminanti emergenti dalle acque reflue. L'adsorbente è stato aggiunto nella vasca di ossidazione e rimosso tramite decantazione nel comparto di sedimentazione secondario. Le percentuali di rimozione dei contaminanti emergenti raggiunte tramite adsorbimento sono state confrontate con quelle ottenute in un impianto di depurazione convenzionale. L'impianto pilota, infatti, è costituito da due linee parallele (Figura 6.5):

- Linea A: è l'impianto pilota vero e proprio, in cui è stato effettuato il processo di adsorbimento mediante aggiunta di PAC (30 mg/L) nel comparto biologico. Questa linea è caratterizzata da una vasca di denitrificazione (in cui è stato aggiunto cloruro ferrico (FeCl_3) con una concentrazione di 7 mg/L), una di nitrificazione, da un sedimentatore secondario e da un'unità di filtrazione su membrana, avente lo scopo di rimuovere il carbone attivo sfuggito dall'unità di sedimentazione;
- Linea B: linea di depurazione convenzionale caratterizzata da una vasca di denitrificazione, una di nitrificazione e da un sedimentatore secondario. Questa linea funge da controllo rispetto all'impianto pilota vero e proprio, ovvero la linea A.

Come si evince dalla Figura 6.5 i prelievi del campione di acque reflue sono stati effettuati in ingresso e in uscita alle due linee allo scopo di calcolare le percentuali di rimozione raggiunte mediante i due sistemi. In particolare, per quanto riguarda la linea A, sono stati previsti due punti di campionamento, in ingresso e in uscita all'unità di filtrazione, in modo da verificare l'efficacia del filtro nel trattamento e, quindi, stimare in che percentuale i processi di adsorbimento e filtrazione incidono sulla rimozione dei microinquinanti.

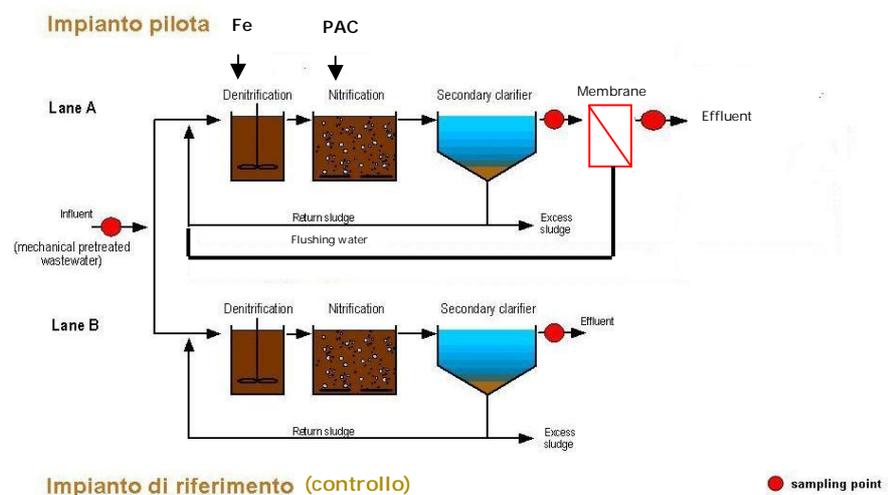


Figura 6.5 Schematizzazione impianto pilota

I campioni, prelevati nei punti precedentemente descritti, sono stati filtrati e sottoposti a estrazione (SPE – solid phase extraction) per il recupero dalla soluzione acquosa dei contaminanti oggetto di studio. Le cartucce per SPE, così preparate, sono state inviate al Federal Institute of Hydrology (BfG), in Koblenz, Germania, per la valutazione delle concentrazioni dei diversi composti.

Allo scopo di valutare un corretto funzionamento dell'impianto pilota sono stati analizzati i solidi sospesi totali (TSS) nella vasca di ossidazione e l'indice di volume del fango (SVI), calcolato mediante la seguente formula:

$$SVI = \frac{\% \text{ fango decantato (cm}^3/1000 \text{ cm}^3)}{\% \text{ peso residuo secco (g/1000 cm}^3)} \quad (5.1)$$

Sono stati effettuati, inoltre, test in batch su campioni di acque reflue prelevati nel comparto biologico, sia della linea A sia della linea B, allo scopo di valutare l'azoto ammoniacale $\text{NH}_4\text{-N}$, per stimare l'influenza del PAC sul processo di nitrificazione. I test in batch sono stati eseguiti in reattori da 8 L, equipaggiati di agitatore e valvola per l'immissione dell' O_2 . Il volume del campione trattato è stato di 6 L. Il campione è stato prelevato ogni 15 min per una durata totale del processo di 1,5 h. In Figura 6.6 è riportato uno schema del reattore in batch utilizzato in questo studio.

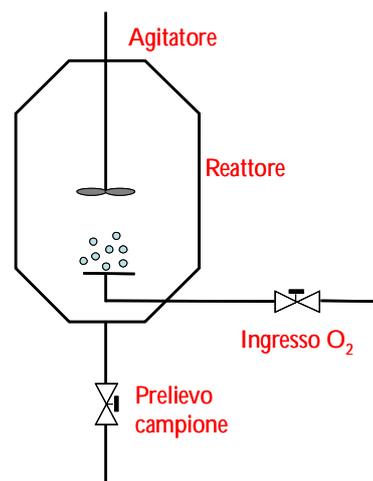


Figura 6.6 Reattore in batch per il calcolo di $\text{NH}_4\text{-N}$

6.4 PROVE A SCALA REALE

6.4.1 L'impianto di depurazione di Kloten-Opfikon

Una volta effettuate le prove a scala pilota si è passati a test di adsorbimento a scala reale, effettuati presso l'impianto di depurazione di Kloten-Opfikon, sito in Zurigo.

L'impianto è a servizio delle comunità di Kloten ed Opfikon ed inoltre serve anche l'aeroporto di Zurigo, localizzato nelle sue vicinanze. L'utenza specifica è stata stimata pari a circa 60,000 abitanti equivalenti. La portata media giornaliera trattata dall'impianto è di 185 L/s. La vista aerea dell'impianto è riportata in Figura 6.7.



Figura 6.7 Vista aerea impianto di depurazione di Kloten-Opfikon

Lo schema di processo dell'impianto è basato su un processo convenzionale a fanghi attivi caratterizzato da un fattore di carico organico F_{co} variabile tra 0.34 e 0.48 kgBOD₅/(kgST d). In particolare l'impianto è caratterizzato da un'unità di grigliatura, dalla sedimentazione primaria, dal comparto biologico (caratterizzato da una vasca di denitrificazione, una di nitrificazione e dal sedimentatore secondario) e da un'unità di filtrazione (costituita da 40 cm di sabbia quarzosa, avente dimensione dei grani di 0.7-1.2 mm, e 120 cm di scisti espansi, le cui particelle hanno le dimensioni variabili tra 2 e 3 mm). In Figura 6.8 è riportato lo schema d'impianto.

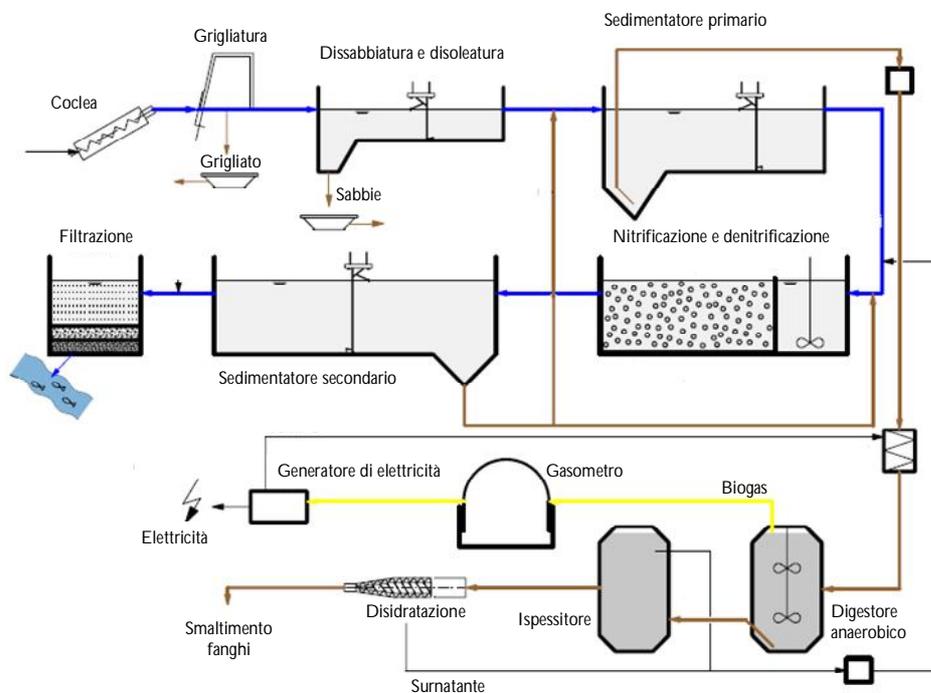


Figura 6.8 Schema di processo dell'impianto di depurazione di Klotten-Opfikon

6.4.2 Implementazione del processo di adsorbimento nell'impianto di depurazione di Klotten-Opfikon

Sia il PAC che il FeCl_3 sono stati aggiunti in una vasca di contatto, già esistente e non utilizzata per alcun processo, posta a monte dell'unità di filtrazione. Il PAC è stato trattenuto dal filtro su sabbia, recuperato durante la fase di controlavaggio ed inviato alla vasca di ossidazione. Successivamente il PAC è stato rimosso nell'unità di sedimentazione secondaria e inviato nuovamente, insieme al fango di ricircolo, nell'unità di ossidazione, in modo del tutto analogo a quanto effettuato durante le prove a scala pilota.

L'impianto è caratterizzato da due linee parallele (Sud e Nord), funzionanti in modo del tutto analogo. Sulla linea Sud è stato implementato il processo di adsorbimento, mentre la linea Nord ha funzionato normalmente in modo da fungere da controllo. In Figura 6.9 è riportato l'impianto di depurazione con l'individuazione delle due linee utilizzate.

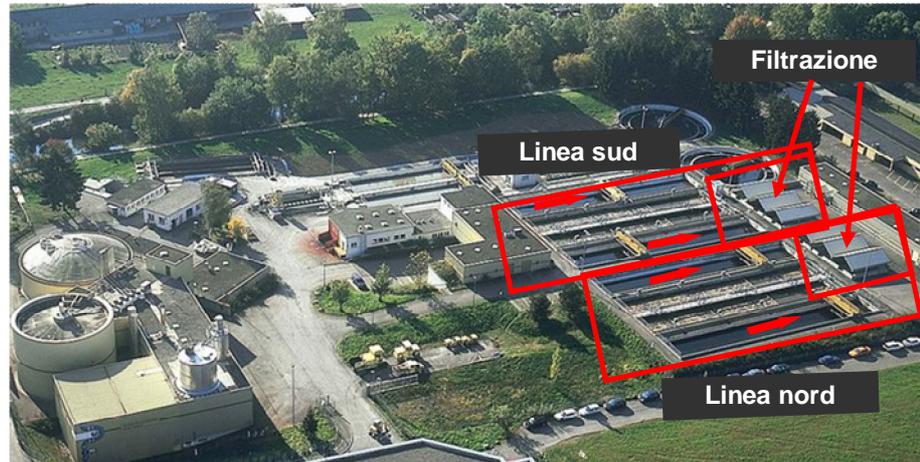


Figura 6.9 Linee sud e nord dell'impianto di depurazione

Il PAC immesso nella linea Sud è stato preparato ogni due giorni con una concentrazione di 50 g/L, posto in quattro serbatoi da 3 m³ e immesso nella vasca di contatto tramite tre pompe che lavorano a diverse portate in base alle diverse ore della giornata (Figura 6.10). La concentrazione del PAC in vasca di contatto è stata fissata pari a 15 mg/L.

Misure di TSS sono state effettuate su campioni prelevati a valle del sedimentatore secondario e a valle dell'unità di filtrazione in modo da verificare l'efficienza del filtro nel bloccare il PAC. Inoltre, l'indice di volume del fango, SVI, è stato valutato sia per la linea Sud che per la linea Nord.



Figura 6.10 (a) Serbatoi per lo stoccaggio del PAC, (b) pompe dosatrici del PAC, (c) immissione del PAC nella vasca di contatto

6.5 MISURE ANALITICHE

La riduzione della concentrazione di MB in soluzione a seguito dell'adsorbimento su TiO_2 è stata monitorata tramite misure di assorbanza calcolate in corrispondenza del picco caratteristico del composto ad una lunghezza d'onda λ di 664 nm. Le misure di assorbanza sono state effettuate tramite spettrofotometro UV-visibile (modello $\lambda 12$, Perkin Elmer). La concentrazione di MB ancora presente in soluzione è stata valutata tramite misure spettrofotometriche. La retta di calibrazione del composto oggetto di studio è riportata in Figura 6.11.

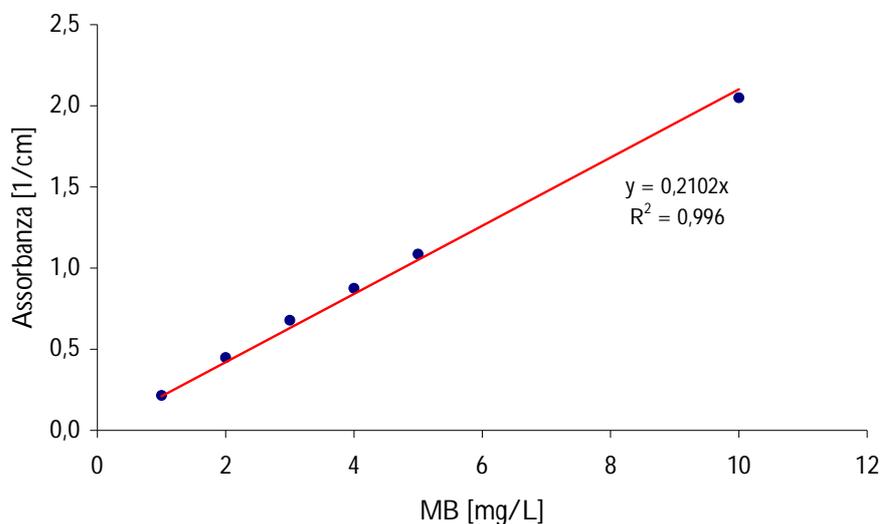


Figura 6.11 Curva di calibrazione MB

Come già accennato precedentemente, allo scopo di minimizzare le interferenze sulle misure di assorbanza dovute alla presenza di particelle fini di TiO_2 , i campioni prima di essere analizzati sono stati filtrati mediante filtri da $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore, Millex).

Le temperature sono state monitorate tramite una sonda Hanna Instrument modello HI 8314.

Per quanto riguarda le prove a scala di laboratorio relative alla rimozione dei microinquinanti da soluzioni acquose, la rimozione percentuale della miscela di contaminanti è stata valutata qualitativamente in termini di assorbanza UV ad una lunghezza d'onda λ di 294 nm, corrispondente al

picco della soluzione. Per le misure di assorbanza e per la caratterizzazione dello spettro è stato utilizzato uno spettrofotometro UV-vis equipaggiato con cuvette di quarzo aventi la larghezza di 1 cm (PerkinElmer, modello Lambda 12).

Le concentrazioni di ogni singolo composto sono state valutate quantitativamente tramite un sistema HPLC Agilent 1100 series con detector UV. La separazione dei composti è stata effettuata mediante l'utilizzo di una colonna C18 a fase inversa (5 μ m; 4.6 mm \times 250mm).

Acqua Milli-Q e CH₃CN, entrambi acidificati con H₃PO₄ (Carlo Erba), sono stati scelti come fasi mobile. La fase mobile A è composta da 99.9% CH₃CN e 0.1% H₃PO₄, mentre la fase mobile B da 99.9% H₂O Milli-Q e 0.1% H₃PO₄. La metodica utilizzata è stata la seguente: 70% fase mobile A e 30% fase mobile B, flusso pari a 1.8 mL/min. La colonna è stata mantenuta a temperatura ambiente e la lunghezza d'onda λ è stata fissata a 215 nm. Le curve di calibrazione sono state determinate effettuando tre misure per ogni valore di concentrazione. Le stesse condizioni sperimentali sono state utilizzate per l'analisi dei campioni. Il limite di rilevazione (LOD – limit of detection) è stato calcolato come quel segnale 3 volte superiore a quello di background, mentre il limite di quantificazione (LOQ – limit of quantification) è stato posto pari a 10 volte il segnale di background. Il cromatogramma del miscuglio di contaminanti emergenti oggetto di studio (concentrazione pari a 10 mg/L) è riportato in Figura 6.12.

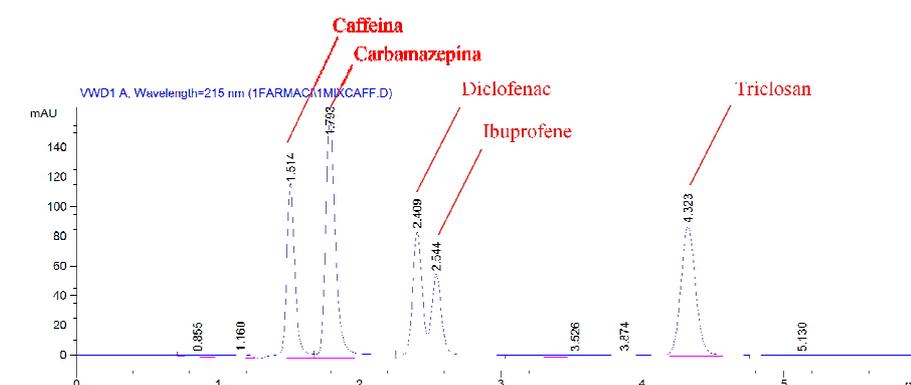


Figura 6.12 Cromatogramma composti target

I valori di LOD, LOQ e il tempo di separazione di ogni analita sono riportati in Tabella 6.6.

Tabella 6.6 LOD, LOQ e tempi di separazione dei composti oggetto di studio

| Composto | Caffeina | Carbamazepina | Diclofenac | Ibuprofene | Triclosan |
|-------------------------|----------|---------------|------------|------------|-----------|
| t [min] | 1,51 | 1,78 | 2,40 | 2,53 | 4,34 |
| LOD [$\mu\text{g/L}$] | 0,92 | 0,65 | 1,7 | 0,95 | 0,64 |
| LOQ [$\mu\text{g/L}$] | 3,05 | 2,17 | 5,77 | 3,17 | 2,13 |

Per quanto riguarda le prove a scala pilota effettuate presso l'Eawag, il pH è stato valutato mediante il pHmetro Mettler Toledo. Le filtrazioni per i campioni da sottoporre a SPE sono state effettuate mediante filtri in fibra di vetro (MN GF-5, Macherey Nagel) con diametro da 47 mm. Le filtrazioni per il calcolo dei TSS sono state effettuate su un volume di campione di 250 mL su filtri Whatman GF-F.

Nella preparazione dei campioni per l'estrazione in fase solida sono stati utilizzati acido solforico H_2SO_4 3.5 M e idrossido di sodio NaOH 1 M, rispettivamente per la riduzione e l'aumento del pH a valori di 2.8 e 7.5. Le cartucce per l'estrazione dei contaminanti sono state condizionate mediante l'utilizzo di esano (Fluka, purezza >95%), acetone (Sigma Aldrich, grado di purezza per HPLC), metanolo MeOH (Fluka, grado di purezza per HPLC) e acqua imbottigliata Henniez.

Le cartucce utilizzate per la SPE sono state:

- Oasis HLB, 200 mg per i composti neutri;
- Isolute, ENV+, 200 mg per i mezzi di contrasto;
- Oasis MCX, 60 mg per i composti acidi.

Prima dell'estrazione, le cartucce sono state condizionate con 2 mL di esano, 2 mL di acetone, 10 mL di MeOH e 12 mL di acqua Henniez, con valore di pH di 2.8 per le cartucce Oasis MCX e Isolute ENV+, e 7.5 per le cartucce Oasis HLB.

I campioni sottoposti a estrazione sono stati prelevati all'uscita del sedimentatore primario (l'influente alle due linee) con un volume di 150 mL e gli effluenti dei sedimentatori secondari della linea A e della linea B, con un volume di 250 mL. I campioni sono stati contaminati con 40 μL di standard interno di composti acidi e mezzi di contrasto e 50 μL di standard interno di antibiotici e biocidi. I campioni pronti per l'estrazione, a questo punto, sono stati filtrati attraverso le cartucce, poste su un'apposita apparecchiatura da estrazione. Dopo aver filtrato tutti i campioni, le cartucce sono state essiccate, avvolte in fogli di alluminio e conservate in frigorifero prima di essere inviate al Federal Institute of Hydrology di Koblenz per la valutazione finale delle concentrazioni dei microinquinanti.

In Figura 6.13 si riporta l'attrezzatura utilizzata per la SPE presso i laboratori dell'Eawag.

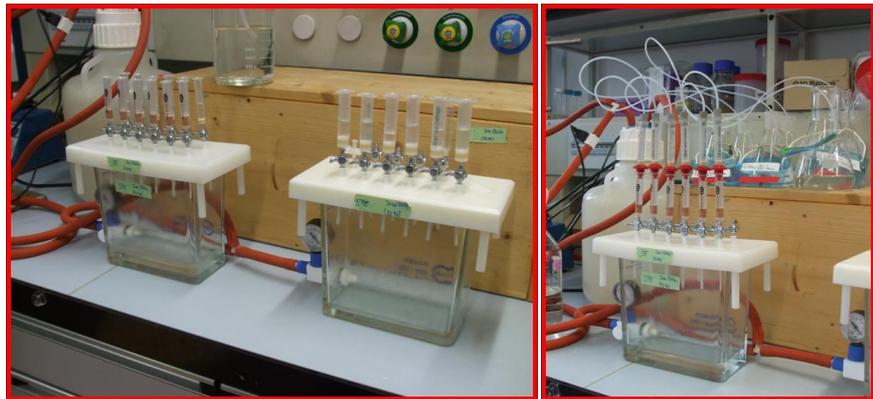


Figura 6.13 Apparecchiatura utilizzata per la solid phase extraction (SPE)

Le analisi di COD, azoto ammoniacale $\text{NH}_4\text{-N}$, azoto nitrico $\text{NO}_3\text{-N}$, azoto nitroso $\text{NO}_2\text{-N}$ e fosforo totale P_{tot} sono state effettuate mediante kit colorimetrici Hach (Lange GmbH).

7 RISULTATI E DISCUSSIONE

7.1 PROVE A SCALA DI LABORATORIO

7.1.1 Test in batch con TiO_2 granulare

Per valutare le capacità adsorbenti del TiO_2 granulare sono state effettuate delle prove in batch in modo da studiare la variazione dell'adsorbimento nel tempo. I test di adsorbimento sono stati effettuati fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio che corrispondono alla saturazione dell'adsorbente.

La Figura 7.1 mostra l'andamento della capacità di adsorbimento (q_t) valutata a vari istanti temporali per diversi valori della concentrazione di MB (1, 5 e 10 mg/L).

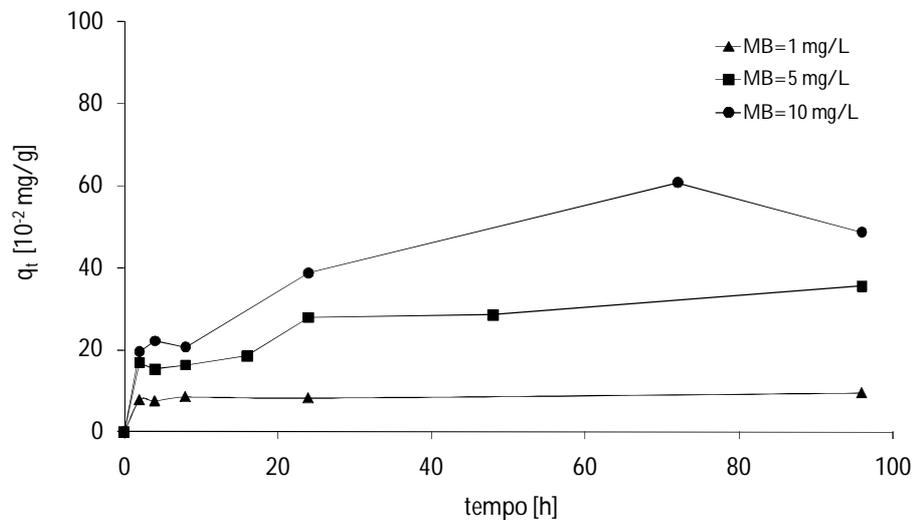


Figura 7.1 Adsorbimento del MB sul TiO_2 granulare

Come si può notare, la quantità adsorbita aumenta con il tempo fino al raggiungimento della saturazione dell'adsorbente. La quantità di MB adsorbita aumenta all'aumentare della concentrazione iniziale di

adsorbato, in accordo a quanto riportato in altri lavori riguardanti la rimozione di MB tramite adsorbenti non convenzionali (Dogan et al., 2004; Acemioglu, 2005; Ozacar et al., 2006; Hameed et al., 2007).

Quando la concentrazione iniziale di MB è stata pari a 10 mg/L, la q_t è prima incrementata fino a 72 h, diminuendo fino a 96 h. Il motivo potrebbe risiedere nel fatto che un fenomeno di desorbimento è in atto.

Il fenomeno della diffusione particellare è descritto tramite una relazione lineare tra l'adsorbimento dell'adsorbato e la radice quadrata del tempo (Weber e Morris, 1963):

$$q_t = k_p \sqrt{t} + c \quad (7.1)$$

dove c è l'intercetta e k_p è la costante di diffusione interparticellare [$\text{mg}/(\text{h}^{1/2}\text{g})$].

I dati sperimentali sono abbastanza concordanti con il modello proposto (k_p , c e R^2 sono riportati in Tabella 7.1), tranne che per 10 mg/L in cui probabilmente è avvenuto un processo di desorbimento, come precedentemente accennato. Se la retta passa per l'origine allora ciò vuol dire che il trasporto per diffusione particellare sarà quello dominante (Hamdaoui, 2006a). Poiché in questo caso la retta non passa per l'origine (Figura 7.2), ciò vuol dire che la diffusione interparticellare avviene durante il processo ma non è l'unico meccanismo coinvolto.

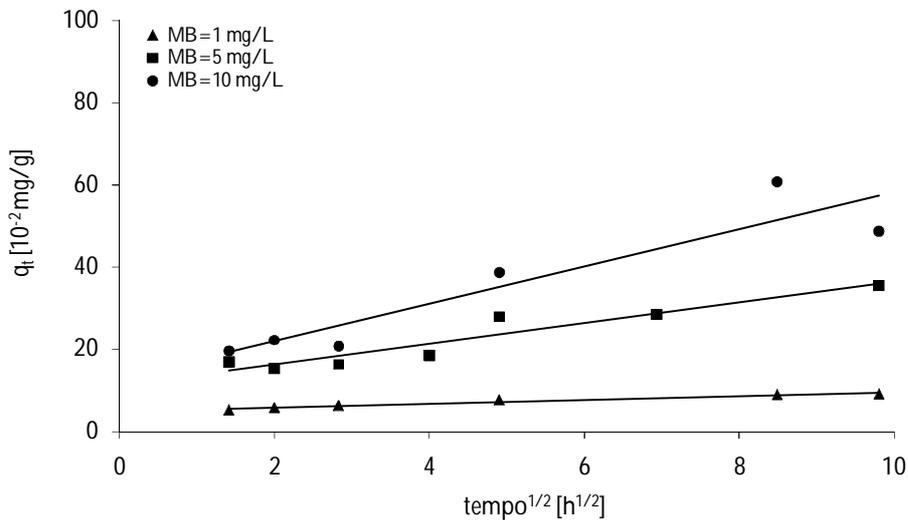


Figura 7.2 Adsorbimento del MB in funzione della radice quadrata del tempo

Inoltre, l'intercetta della retta dà anche un'idea qualitativa dello spessore dello strato che si forma sulla superficie dell'adsorbente: maggiore è il valore dell'intercetta, maggiore è lo spessore dello strato superficiale (Mohan et al., 2002; Dogan et al., 2004; Acemioglu, 2005; Hamdaoui, 2006a).

Tabella 7.1 Valori cinetici calcolati per l'adsorbimento del MB su TiO₂ granulare

| C ₀ [mg/L] | q _e (exp.) [10 ⁻² mg/g] | Diffusione interparticellare | | | Cinetica del II ordine | | |
|--------------------------|--|--|------|----------------|---|------------------------------|----------------|
| | | k _p [mg/(g h ^{1/2})] | c | R ² | q _e (cal) [10 ⁻² mg/g] | k ₂ [g/(mg d)] | R ² |
| 1 | 8.95 | 0.46 | 4.92 | 0.966 | 9.35 | 80.83 | 0.999 |
| 5 | 35.56 | 2.53 | 11.2 | 0.903 | 37.50 | 7.03 | 0.977 |
| 10 | 48.72 | 4.54 | 12.8 | 0.863 | 50.74 | 5.50 | 0.965 |

Le cinetiche di adsorbimento del MB sul TiO₂ sono state studiate applicando le equazioni di Lagergren e di Ho.

La prima, una delle più utilizzate nel processo di adsorbimento, è descritta da una cinetica del primo ordine secondo il modello di Lagergren e Svenska (1898):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7.2)$$

dove q_e e q_t rappresentano la massa dell'adsorbato, adsorbito rispettivamente all'equilibrio e al tempo t, per unità di massa di adsorbente (mg/g) e k₁ è la costante della velocità di adsorbimento del primo ordine espressa in d.

Il valore sperimentale di q_e non approssima in modo adeguato i valori calcolati (dati non mostrati). Ciò implica che l'adsorbimento del MB sul TiO₂ granulare non è descritto da una cinetica del primo ordine. In molti casi, infatti, l'equazione del primo ordine di Lagergren non approssima in modo adeguato l'adsorbimento per l'intero range di tempi di contatto ma solo nella prima fase iniziale (McKay and Ho, 1999a; Hamdaoui, 2006a). L'equazione di Ho e McKay (1998) descrive il processo di adsorbimento che si svolge secondo una cinetica del II ordine:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7.3)$$

dove q_e e q_t rappresentano la massa dell'adsorbato, adsorbito rispettivamente all'equilibrio e al tempo t , per unità di massa di adsorbente [mg/g] e k_2 è la costante della velocità di adsorbimento del secondo ordine [g/(mg d)].

k_2 e q_e sono stati calcolati come l'intercetta e il coefficiente angolare della retta sul grafico (t , t/q_t). Il coefficiente di correlazione maggiore di 0.965 e la buona correlazione esistente tra i valori calcolati e quelli sperimentali (Tabella 7.1) implicano che l'adsorbimento del MB sul TiO_2 avviene secondo una cinetica del secondo ordine (Figura 7.3). I valori della costante di velocità di adsorbimento k_2 sono diminuiti all'aumentare della concentrazione di MB, il che spiegherebbe anche il raggiungimento dell'equilibrio per tempi maggiori all'aumentare della concentrazione.

Quando l'adsorbimento è descritto da una cinetica del secondo ordine, in genere, è ipotizzabile che il processo sia controllato da un meccanismo di tipo chimico (McKay e Ho, 1999a; McKay e Ho, 1999b). Un fenomeno simile è stato osservato in diversi altri studi riguardanti l'adsorbimento del MB su differenti adsorbenti (Hamdaoui, 2006a; Hameed et al, 2007a; Hameed et al., 2007b). In questo caso, anche se l'adsorbimento segue una cinetica del II ordine, ci si aspetta che il meccanismo sia regolato da forze elettrostatiche data la natura dell'adsorbente. Ciò è evidente anche dal possibile desorbimento avvenuto per una concentrazione di MB di 10 mg/L.

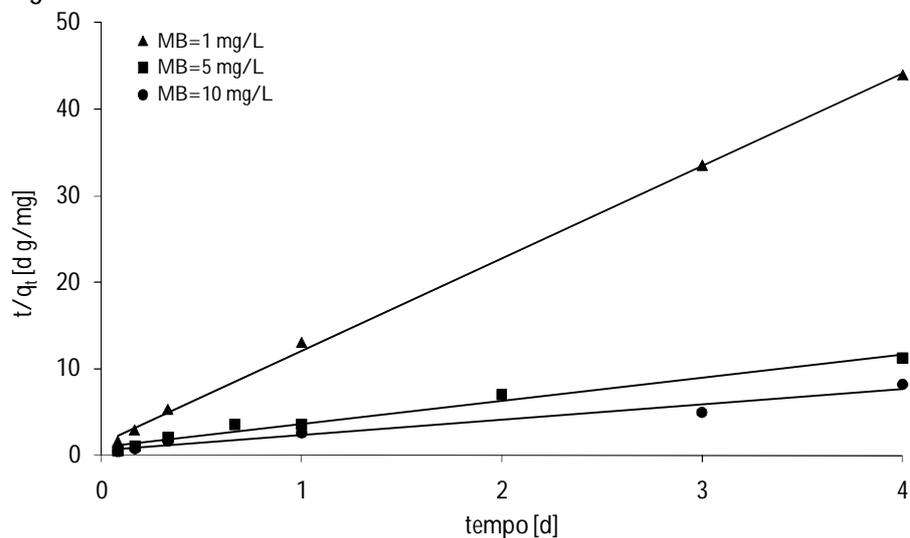


Figura 7.3 Grafico di Ho e McKay per l'adsorbimento del MB su TiO_2 granulare

Come si evince dalla Figura 7.1, la capacità di adsorbimento raggiunta all'equilibrio ha valori abbastanza bassi, correlati al fatto che le concentrazioni iniziali di MB sono comunque basse. Confrontando questi risultati con i dati di letteratura ci si rende conto che l'equilibrio di adsorbimento è raggiunto per tempi molto lunghi dell'ordine dei 3-4 d, il che indica che l'adsorbimento del contaminante sull'adsorbente avviene molto lentamente. Una delle proprietà che caratterizzano un buon adsorbente è proprio il raggiungimento dell'equilibrio nel più breve tempo possibile (Gupta et al., 2009), ma nel caso del TiO_2 questo non avviene.

L'adsorbimento del MB sul TiO_2 granulare è stato studiato da Rizzo et al. (2008), dimostrando che l'utilizzo di questo materiale adsorbente era risultato particolarmente vantaggioso in quanto, nella fase di rigenerazione con radiazione UV, il MB adsorbito al materiale era stato completamente mineralizzato.

7.1.2 Test in colonna con GAC per la rimozione di MB

Per valutare l'effettivo vantaggio dell'utilizzo del TiO_2 come adsorbente non convenzionale, è stato effettuato un confronto con GAC. La stessa colonna e le stesse condizioni operative del lavoro di Rizzo et al. (2008) sono state impiegate con GAC, utilizzato in una quantità tale che l'area specifica fosse confrontabile con quella del TiO_2 granulare. I risultati, riportati in Figura 7.4, mostrano che il TiO_2 raggiunge la saturazione dopo 40 min, mentre il GAC è ancora in grado di adsorbire il MB oltre 80 min. Le prove su GAC effettuate fino a 6 h (dati non mostrati) hanno dimostrato che questo adsorbente è ancora in grado di adsorbire fino e oltre 6 h.

Il TiO_2 granulare risulta essere un adsorbente molto innovativo se si pensa che esso può essere rigenerato agevolmente tramite radiazione UV, riducendo addirittura i costi se tale rigenerazione venisse effettuata tramite radiazione solare. Bisogna comunque considerare che le capacità adsorbenti di questo materiale non sono confrontabili con quelle degli adsorbenti convenzionali, quali i carboni attivi, e che i costi di acquisto sono sicuramente superiori rispetto a quelli degli adsorbenti utilizzati a scala reale. Da ciò deriva che ulteriori studi andrebbero effettuati per rendere più competitivo questo adsorbente, che offre ampi margini di successo soprattutto nel trattamento delle acque potabili.

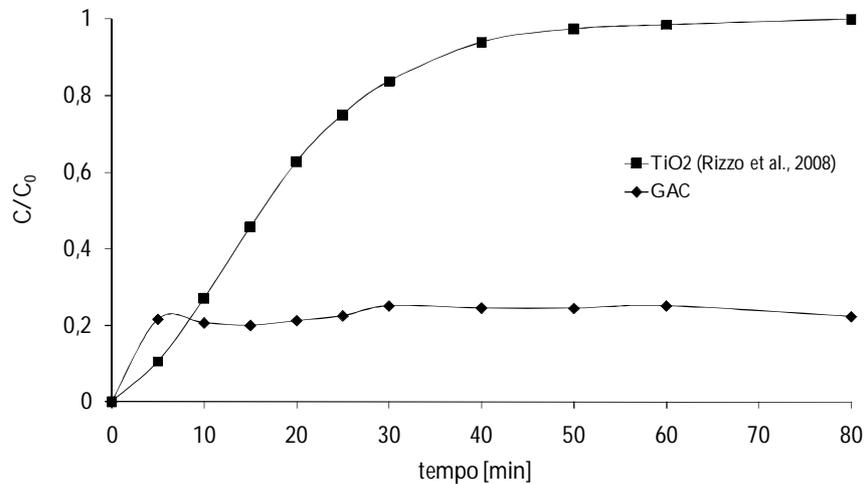


Figura 7.4 Curva di rottura per l'adsorbimento del MB mediante TiO_2 granulare e GAC

Le prove di adsorbimento, effettuate nel prosieguo, per la rimozione dei microinquinanti dalle acque reflue sono state effettuate soltanto con adsorbenti convenzionali.

7.1.3 Test in colonna con GAC per la rimozione dei microinquinanti

Al fine di studiare la rimozione dei microinquinanti mediante adsorbimento, e quindi la dipendenza dell'efficienza di processo da alcuni parametri, sono state effettuate in primis prove a scala di laboratorio su soluzioni sintetiche.

A valle di queste prove, si è cercato di ricostruire le condizioni reali, effettuando test in colonna su acque reflue, imponendo condizioni di processo proprie dei reattori a scala reale.

7.1.3.1 Prove su soluzioni sintetiche

La rimozione dei microinquinanti investigati è stata prima valutata qualitativamente tramite misure di assorbanza. Il picco caratteristico della miscela è stato individuato ad una lunghezza d'onda di 294 nm.

In Figura 7.5 è riportato lo spettro di assorbanza della soluzione tal quale e di quella trattata mediante adsorbimento in colonna e prelevata a diversi istanti temporali. Dalla figura si evince che i contaminanti

investigati sono stati rimossi con successo tramite adsorbimento e che, come ci si aspettava, all'aumentare del tempo di trattamento i valori di assorbanza sono aumentati, a seguito dell'avanzamento della zona di trasferimento di massa (MTZ) nella colonna di adsorbimento. Le prove, eseguite fino a 58 h, hanno dimostrato che la concentrazione dei contaminanti in uscita dalla colonna è ancora ben lontana dalla concentrazione iniziale di 1 mg/L.

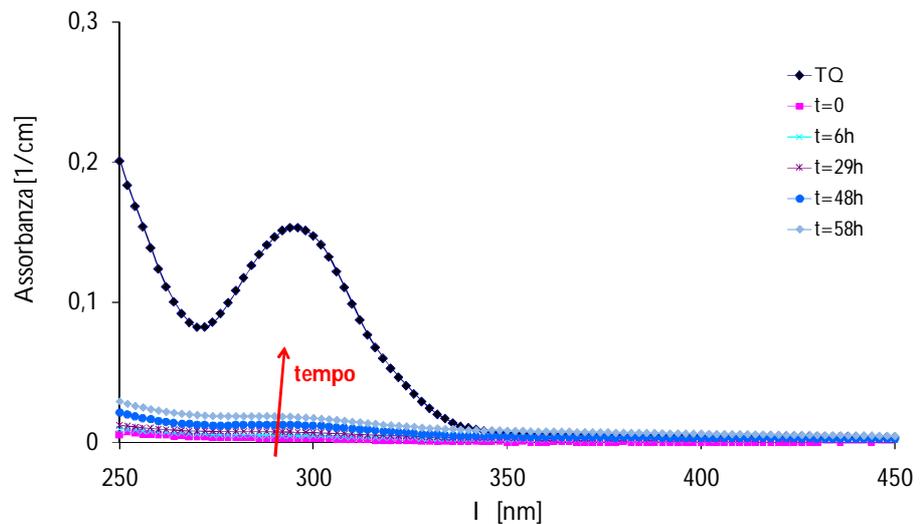


Figura 7.5 Spettro di assorbanza di una soluzione di CAF, CBZ, DCF, IBF, TRC (1 mg/L rispettivamente) trattata mediante adsorbimento con GAC

Come già descritto nel capitolo 3, all'aumentare del tempo la MTZ si sposta gradualmente verso la parte finale del letto adsorbente, fino al raggiungimento della condizione di rottura, per la quale si ipotizza di aver raggiunto la perforazione del letto. In genere si considera che tale condizione venga raggiunta quando la concentrazione nell'effluente è il 5% della concentrazione iniziale (Metcalf & Eddy, 2006). In verità non vi è un valore preciso, ma sarebbe più corretto stabilire un valore limite della concentrazione dell'inquinante specifico all'effluente, oltre il quale si prevede la rigenerazione o sostituzione dell'adsorbente.

In Figura 7.6 sono riportati gli andamenti dei valori C_t/C_0 di ogni singolo composto al variare del tempo. La colonna raggiunge la condizione di rottura per un tempo di circa 56 h in corrispondenza del quale si avrebbero valori di DCF e CBZ superiori a 50 $\mu\text{g/L}$. A quel punto

sarebbe necessario sostituire il materiale adsorbente anche se gli altri composti sono ancora lontani da tale limite.

Dalla Figura 7.6 si evince, inoltre, che i diversi contaminanti studiati sono stati rimossi in percentuali differenti al variare del tempo. La spiegazione è da ricercare nelle diverse proprietà chimiche da essi possedute.

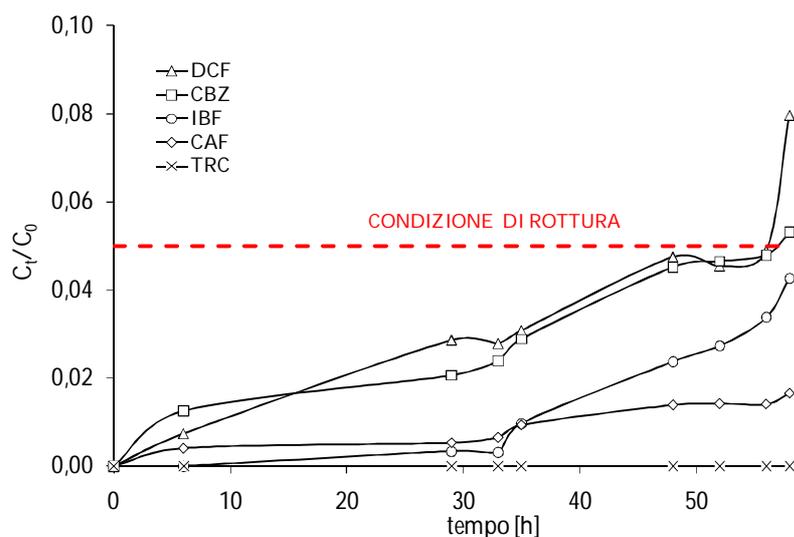


Figura 7.6 Curva di rottura della colonna di adsorbimento oggetto di studio

Uno dei parametri che può influenzare le percentuali di rimozione è il peso molecolare, come dimostrato nel lavoro di Zhang e Huang (2007) riguardante la rimozione tramite adsorbimento di diversi composti antibatterici appartenenti alla famiglia dei fluorochinoloni. In questo studio, invece, le diverse percentuali di rimozione non sembrano essere collegate al peso molecolare: infatti il TRC, che ha il peso molecolare più grande tra i cinque composti (secondo soltanto al DCF), dovrebbe essere adsorbito in maniera analoga al DCF. Invece risulta essere il composto maggiormente adsorbito. Bisogna comunque notare che i composti scelti hanno un peso molecolare variabile in un range non molto ampio tra 200 e 300 mg/L. Con questi valori del peso molecolare, la dipendenza dell'efficienza di rimozione dalle dimensioni della molecola si può ritenere trascurabile, o comunque che non sia l'unico parametro coinvolto (De Ridder et al., 2009). Un parametro molto più attendibile risulta essere il coefficiente di ripartizione acqua-ottanolo, $\text{Log } K_{ow}$, che

dà un'indicazione dell'attitudine all'adsorbimento dei composti (Choi et al., 2005; Snyder et al., 2007). In particolare, Bertanza et al. (2009) riportano la seguente distinzione:

- $\text{Log } K_{\text{OW}} < 2.5$ bassa attitudine all'adsorbimento;
- $2.5 < \text{Log } K_{\text{OW}} < 4$ media attitudine all'adsorbimento;
- $\text{Log } K_{\text{OW}} > 4$ alta attitudine all'adsorbimento.

Da ciò deriva che all'aumentare del coefficiente $\text{Log } K_{\text{OW}}$ aumenta anche l'adsorbimento. In verità, non è sempre detto che esista questa correlazione o perlomeno non esiste per tutti i composti (Westerhoff et al., 2005).

In Figura 7.7 sono riportate le concentrazioni in uscita della colonna di adsorbimento dei diversi contaminati al variare del tempo. Si nota che all'aumentare del valore del coefficiente $\text{Log } K_{\text{OW}}$ diminuisce la concentrazione del composto, cioè il composto è maggiormente adsorbito al carbone attivo. La caffeina, i cui dati non sono riportati in figura, non risulta concorde con quanto detto. Ciò può essere spiegato con il fatto che per alcuni composti eterociclici o aromatici con gruppi azotati, come ad esempio la caffeina, non è possibile calcolare accuratamente questo parametro (Westerhoff et al., 2005).

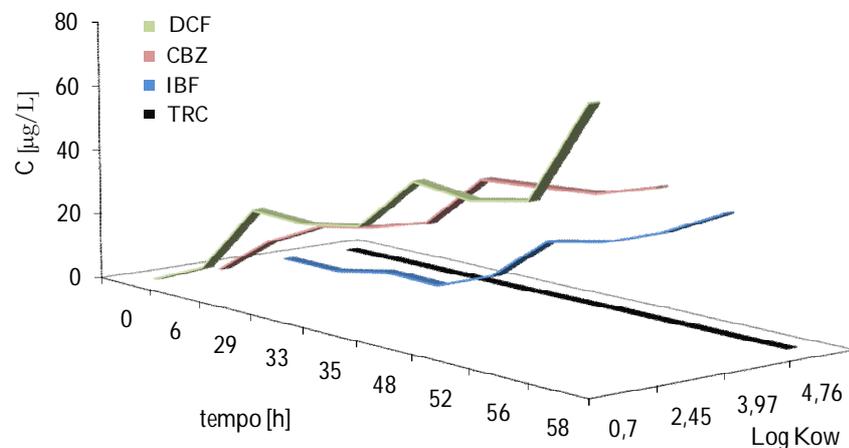


Figura 7.7 Dipendenza dell'adsorbimento su GAC dal $\text{Log } K_{\text{OW}}$

7.1.3.2 Prove su acque reflue

Test di adsorbimento a scala di laboratorio su campioni di acque reflue sono stati effettuati analogamente a quanto fatto per le acque sintetiche.

I campioni di acque reflue sono stati contaminati artificialmente con una concentrazione dei composti target di 1 mg/L. Le acque reflue, prelevate a valle del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione di Salerno, non presentano concentrazioni apprezzabili dei composti oggetto di studio. Il campione di acque reflue, infatti, è stato analizzato mediante HPLC e non si sono riscontrati picchi caratteristici dei composti investigati in questa attività (dati non mostrati). Ciò è evidente anche dall'analisi dello spettro di assorbanza, riportato in Figura 7.8.

Il campione di acqua reflua additivata con una concentrazione nota di CAF, CBZ, DCF, IBF e TRC mostra un picco caratteristico in corrispondenza di una lunghezza d'onda di 294 nm (così come per la soluzione sintetica), mentre l'acqua reflua tal quale è sprovvista di picco.

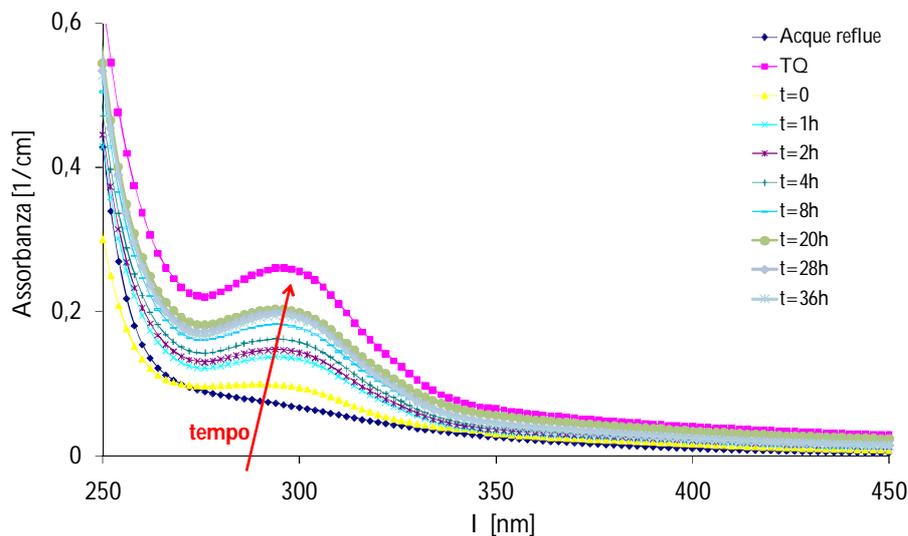


Figura 7.8 Spettro di assorbanza di una soluzione di acque reflue contaminata da CAF, CBZ, DCF, IBF e TRC (1 mg/L) trattata mediante adsorbimento con GAC

Come già evidenziato per le acque sintetiche, i valori di assorbanza in corrispondenza di 294 nm aumentano all'aumentare del tempo di trattamento. In questo caso, la capacità di esaurimento del letto è stata molto più veloce rispetto a quella riscontrata nel trattamento delle acque sintetiche sia perché il carico idraulico superficiale in questo caso è stato maggiore (allo scopo di simulare un funzionamento a scala reale), sia perché le acque reflue sono caratterizzate da un certo contenuto di

sostanza organica, che compete con i composti target per i siti di adsorbimento (Zhang e Zhou, 2005; Snyder et al., 2007; Yu et al., 2008). In Figura 7.9 è riportata l'efficienza del trattamento, in funzione dei valori di assorbanza. Dalla figura si evince che all'inizio la percentuale di abbattimento ha valori di circa il 60% e vanno diminuendo all'aumentare del tempo di trattamento. Il fatto che già per un tempo pari a 0 non si abbiano valori molto elevati nella rimozione dipende sicuramente dall'interferenza della sostanza organica con i composti studiati.

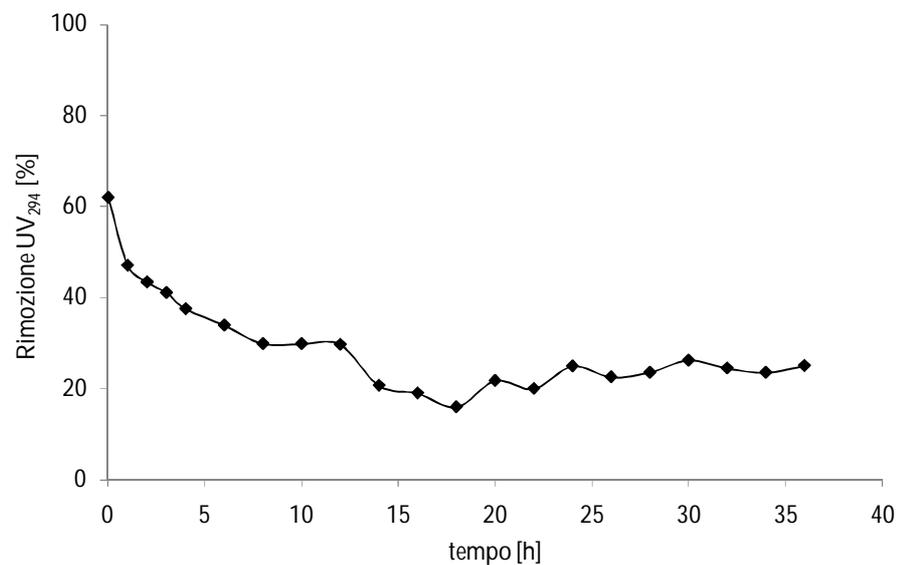
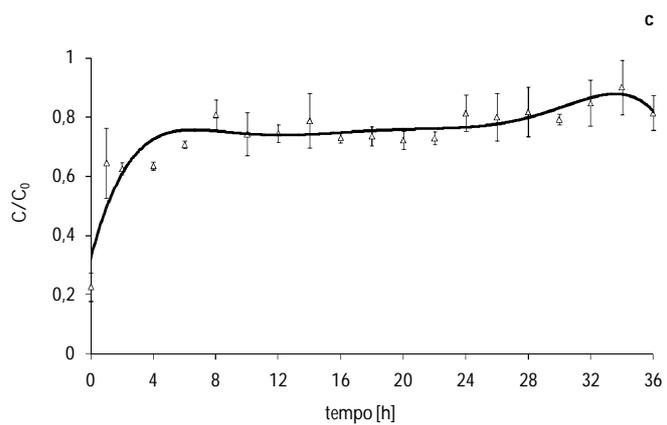
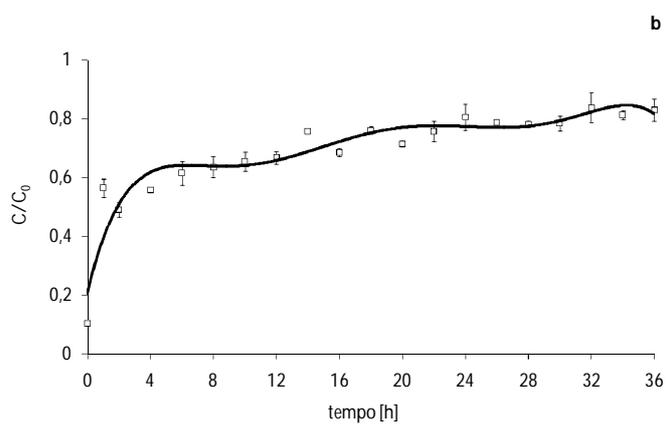
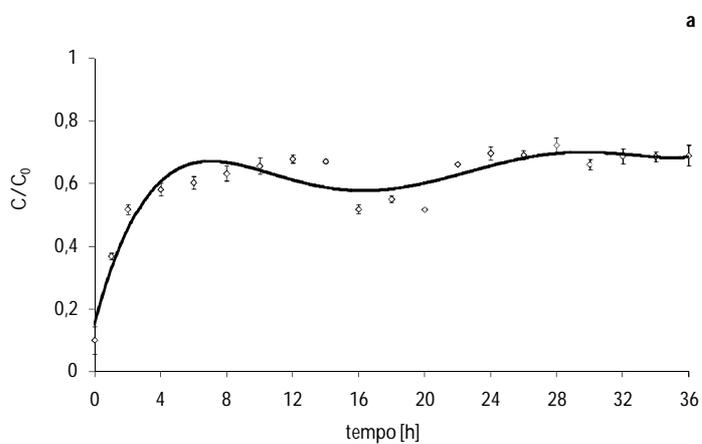


Figura 7.9 Riduzione percentuale dell'UV₂₉₄ durante il trattamento di adsorbimento delle acque reflue

In Figura 7.10 sono riportate le curve di rottura in base ai diversi contaminanti trattati. Si nota che tutte le curve partono da valori diversi da zero e non terminano mai a valori di 1: questo è il tipico andamento delle curve di rottura nel caso dell'adsorbimento delle acque reflue (Metcalf & Eddy, 2006).

Le curve di rottura, in questo caso, sono tutte caratterizzate da una fase di crescita rapida seguita da una fase pressoché stazionaria, in cui la velocità di adsorbimento ha valori abbastanza ridotti. La prima fase corrisponde alla rapida diffusione dell'adsorbato all'interno dei macropori dell'adsorbente, mentre la seconda è caratteristica della lenta diffusione all'interno dei micropori (Solisio et al., 2001).



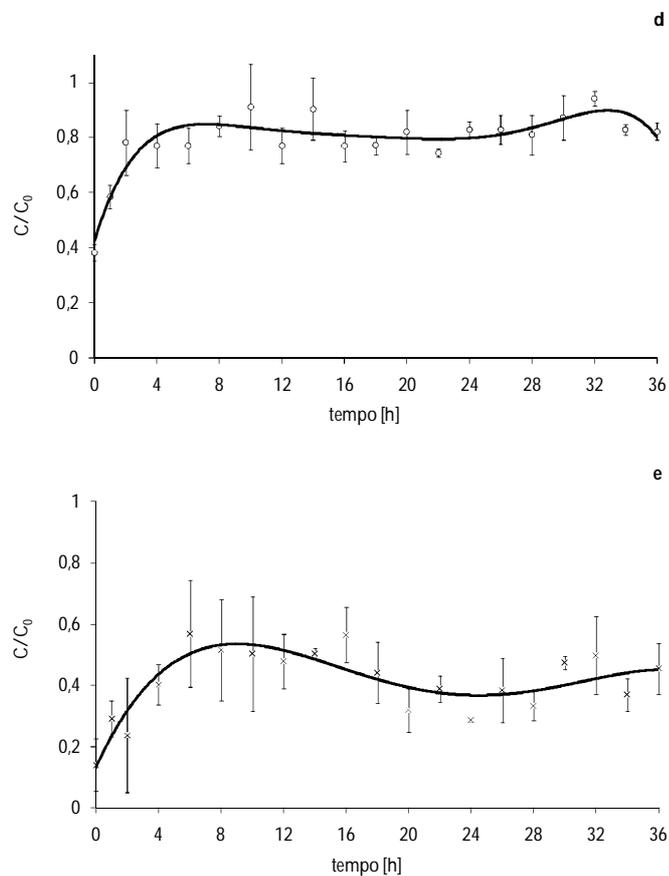


Figura 7.10 Curve di rottura della colonna di adsorbimento per (a) CAF, (b) CBZ, (c) DCF, (d) IBF e TRC (e)

Così come evidenziato nelle prove su soluzioni sintetiche, il TRC è il composto maggiormente rimosso: a causa delle sue caratteristiche di idrofobicità, infatti, tende ad adsorbire maggiormente al carbone attivo. Si nota che le curve partono da valori superiori a 0.05, il che indica che il carico idraulico superficiale ha valori tali che la lunghezza della MTZ è maggiore dell'altezza della colonna già al tempo 0. Per questo motivo le curve di rottura qui riportate non hanno il solito andamento a sigmoide: tutta la parte iniziale rappresentante l'avanzamento graduale della MTZ nella colonna non è presente.

7.2 TEST DI ADSORBIMENTO A SCALA PILOTA

Per valutare l'influenza del PAC sul funzionamento dell'impianto pilota, sono stati valutati l'indice di volume del fango (SVI), i solidi sospesi totali (TSS) nella vasca di ossidazione e l'azoto ammoniacale $\text{NH}_4\text{-N}$.

Come si evince dalla Figura 7.11, i valori di SVI sono compresi tra 100 e 120 mL/g, mentre i TSS hanno valori compresi tra 5 e 7 g/L indicando la presenza di un buon fango attivo (Masotti, 2002).

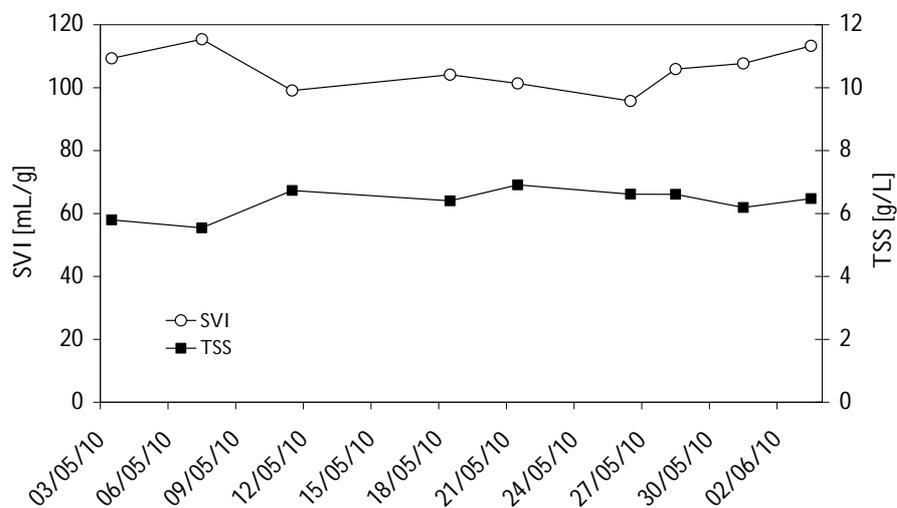


Figura 7.11 Indice di volume del fango e TSS valutati nel comparto biologico dell'impianto pilota

Mediante prove in batch, è stato stimato l'abbattimento dell'azoto ammoniacale nell'impianto pilota. I valori, riportati in Figura 7.12, sono stati confrontati con quelli ottenuti nell'impianto di riferimento.

Dalla figura si deduce che il PAC non ha inficiato il processo di nitrificazione, anzi, la velocità nella riduzione dell'azoto ammoniacale nel tempo è risultata maggiore rispetto a quella ottenuta nell'impianto di riferimento, indicando che il carbone attivo potrebbe implicare un effetto positivo sul processo di nitrificazione.

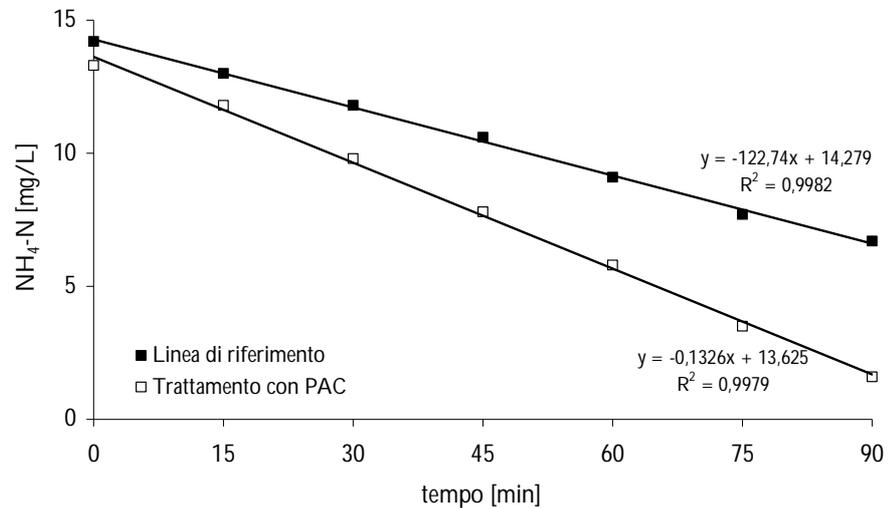


Figura 7.12 Andamento dell'azoto ammoniacale nel tempo con o senza aggiunta di PAC

A seguito delle analisi effettuate su campioni di acque reflue in ingresso all'impianto pilota, sono stati individuati vari contaminanti emergenti appartenenti alla classe dei composti farmaceutici e dei composti endocrini. Le concentrazioni sono variabili tra 100 e 1000 ng/L. Soltanto alcuni composti superano 1 µg/L. Ad esempio, l'ibuprofene e il diclofenac, principi attivi della famiglia dei farmaci antinfiammatori non steroidei, sono stati individuati con una concentrazione, rispettivamente, di 4500 ng/L e 1200 ng/L. Il triclosan, antibatterico utilizzato in molti prodotti di consumo (saponi, dentifrici, etc.), impiegato anche come pesticida (Jackson e Sutton, 2008), è stato individuato con una concentrazione di 1400 ng/L. Le concentrazioni di iopromide, benzotriazole e 5-methyl-benzotriazole, risultano superiori a quelle riportate in letteratura.

In Figura 7.13 sono riportati i valori di concentrazioni stimati nei campioni di acque reflue prelevate in ingresso all'impianto. A titolo esemplificativo, si riportano in Tabella 7.2 i valori di concentrazioni di alcuni composti presenti in acque reflue in ingresso a impianti di depurazione a scala reale. È ovvio che le concentrazioni variano in funzione della tipologia di acque reflue (civili, industriali, reflui ospedalieri).

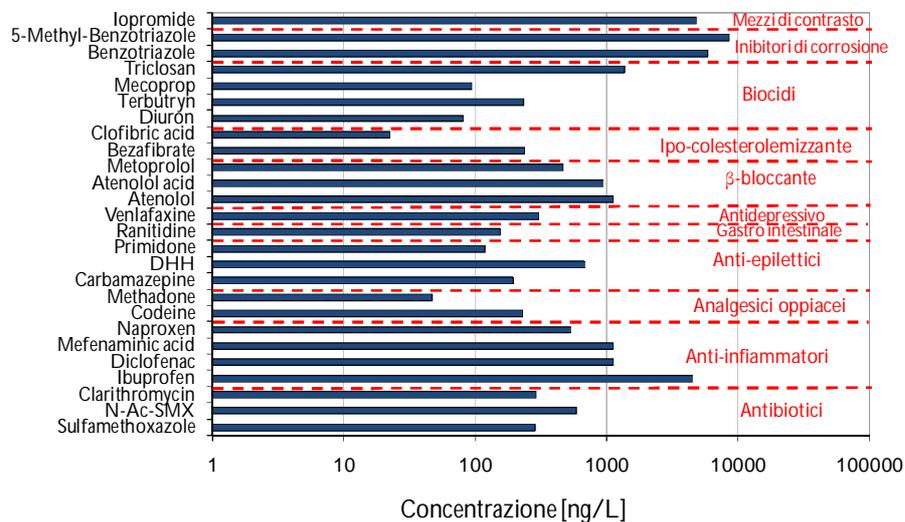


Figura 7.13 Concentrazioni dei microinquinanti individuati nelle acque influenti all'impianto pilota

Tabella 7.2 Valori di concentrazione valutati in ingresso agli impianti di depurazione

| Classe | Composto | Eawag [ng/L] | Letteratura [ng/L] | Riferimenti |
|-------------------------|------------------|--------------|--------------------|-------------------------------|
| Antibiotici | Sulfamethoxazole | 285 | 234 | Snyder et al., 2007 |
| | Clarithromycin | 288 | 172 | Lin et al., 2008 |
| Antiinfiammatori | Ibuprofen | 4530 | 1758 | Lin et al., 2008 |
| | Diclofenac | 1120 | 69 | Kasprzyk-Hordern et al., 2009 |
| | Mefenamic acid | 1125 | 205 | Kasprzyk-Hordern et al., 2009 |
| | Naproxen | 540 | 548 | Lin et al., 2008 |
| | Codeine | 230 | 10321 | Kasprzyk-Hordern et al., 2009 |
| Anti-epilettici | Carbamazepine | 195 | 274 | Trenholm et al., 2006 |
| Gastrointestinale | Ranitidine | 153 | 1733 | Kasprzyk-Hordern et al., 2009 |
| beta-bloccante | Atenolol | 1124 | 411 | Lin et al., 2008 |
| | Metoprolol | 470 | 161 | Lin et al., 2008 |
| Ipo-colesterolemizzante | Bezafibrate | 228 | 420 | Kasprzyk-Hordern et al., 2009 |
| | Clofibrac acid | 23 | 19 | Kasprzyk-Hordern et al., 2009 |

| Classe | Composto | Eawag [ng/L] | Letteratura [ng/L] | Riferimenti |
|--------------------|-----------|--------------|--------------------|-----------------------|
| Biocidi | Triclosan | 1359 | 3780 | Trenholm et al., 2006 |
| Mezzi di contrasto | Iopromide | 4833 | < 100 | Snyder et al., 2007 |

Per quanto riguarda gli impianti di trattamento convenzionali vi sono tre tipi di meccanismi di rimozione:

- adsorbimento alle particelle di fango prodotte nell'ambito dei processi di sedimentazione primaria e secondaria;
- degradazione biologica;
- strippaggio.

La maggior parte dei microinquinanti è caratterizzata da scarsa volatilità e, di conseguenza, l'efficienza dello strippaggio risulta pressoché nulla (Joss et al., 2006; Suarez et al., 2010).

Un altro meccanismo da considerare in un impianto a fanghi attivi è la rimozione per adsorbimento alle particelle di fango primario e secondario. Il parametro da valutare è il coefficiente di distribuzione solido-liquido K_D . Ternes et al. (2004a) hanno dimostrato che per quei composti con valori di K_D inferiori a 0.5 L/g, soltanto una piccola percentuale viene adsorbita al fango, evidenziando che la maggior parte dei composti investigati resta in soluzione. Ciò comporta che l'adsorbimento alle particelle di fango non sembra essere il principale meccanismo di rimozione dei microinquinanti in un impianto a fanghi attivi.

In Tabella 7.3 sono riportati i valori di K_D per alcuni composti oggetto di studio. Si nota che i valori del coefficiente K_D sono tutti inferiori a 0.5 L/g. Per quei composti che hanno valori maggiori rispetto agli altri (sulfamethoxazole, $K_D=0.256$ L/g; clarithromycin, $K_D=0.26$ L/g) non si denotano percentuali maggiori di rimozione.

Il meccanismo principale che regola la rimozione dei microinquinanti in un impianto a fanghi attivi è la degradazione biologica. Essa può essere stimata considerando il coefficiente di degradazione biologica k_{biol} . Una classificazione generale, effettuata sulla base dei valori di k_{biol} specifici per ogni composto, consente di suddividere i contaminanti in tre classi (Joss et al., 2006):

- altamente biodegradabili, se $k_{biol} > 10$ L/g_{SS} d;
- moderatamente biodegradabili, se $0,1 < k_{biol} < 10$ L/g_{SS} d;
- scarsamente biodegradabili, se $k_{biol} < 0,1$ L/g_{SS} d.

In Tabella 7.3 sono riportati i valori di k_{biol} per alcuni composti oggetto di studio. Si può notare che per valori di $k_{\text{biol}} > 2 \text{ L/(g d)}$ le percentuali di rimozione sono risultate maggiori del 70%, tranne per la codeine, rimossa con una percentuale del 10% anche se ha un k_{biol} di 4.7 L/(g d) . Per valori inferiori a 2 L/(g d) le percentuali di rimozione si riducono notevolmente.

Tabella 7.3 Percentuali di rimozione dell'impianto a fanghi attivi, coefficienti di distribuzione solido-liquido K_D e di degradazione biologica k_{biol} di alcuni composti oggetto di studio

| Composto | Rim. [%] | k_{biol} [L/(g d)] | K_D [L/g] |
|------------------|----------|-----------------------------|-----------------------|
| N-Acetyl-Smx | 97 | 5.9-7.6 ⁽¹⁾ | n.d. ⁽⁶⁾ |
| Ibuprofen | 95 | 20 ⁽²⁾ | 0.007 ⁽¹⁾ |
| Bezafibrate | 82 | 2.1-3.0 ⁽¹⁾ | n.d. |
| Naproxen | 74 | 1-1.9 ⁽¹⁾ | 0.013 ⁽¹⁾ |
| Methadone | 55 | 0.24 ⁽³⁾ | 0.076 ⁽³⁾ |
| Clofibric acid | 50 | 0.3-0.8 ⁽¹⁾ | 0.005 ⁽¹⁾ |
| Atenolol | 45 | 1.9 ⁽³⁾ | 0.038 ⁽³⁾ |
| Clarithromycin | 42 | < 0.5 ⁽¹⁾ | 0.26 ⁽¹⁾ |
| Primidone | 24 | 0.022 ⁽⁴⁾ | 0.05 ⁽⁴⁾ |
| Metoprolol | 19 | 0.35 ⁽³⁾ | 0.065 ⁽³⁾ |
| DHH | 13 | < 0.10 ⁽³⁾ | 0.007 ⁽³⁾ |
| Sulfamethoxazole | 11 | 0.3 ⁽²⁾ | 0.256 ⁽⁶⁾ |
| Codeine | 10 | 4.7 ⁽³⁾ | 0.014 ⁽³⁾ |
| Carbamazepine | 9 | < 0.06 ⁽²⁾ | 0.0012 ⁽⁵⁾ |
| Diclofenac | 9 | < 0.1 ⁽¹⁾ | 0.016 ⁽¹⁾ |
| Iopromide | 9 | 1.6-2.5 ⁽¹⁾ | 0.011 ⁽¹⁾ |

n.d.: dati non disponibili

⁽¹⁾ Joss et al., 2006

⁽²⁾ Suarez et al., 2010

⁽³⁾ Wick et al., 2009

⁽⁴⁾ Abegglen et al., 2009

⁽⁵⁾ Ternes et al., 2004a

⁽⁶⁾ Gobel et al., 2005

In Figura 7.14 sono riportate anche le percentuali di rimozione ottenute implementando l'impianto pilota con il processo di adsorbimento. Si nota che la maggior parte dei composti investigati sono stati rimossi per adsorbimento con percentuali di rimozione superiori al 90%. Il processo di adsorbimento combinato al trattamento biologico, ha apportato un notevole miglioramento alla rimozione dei microinquinanti.

In letteratura la rimozione dei microinquinanti tramite il processo di adsorbimento solitamente è correlato al coefficiente di ripartizione

acqua-ottanolo $\text{Log } K_{\text{OW}}$. Nel nostro caso non si è notata alcuna correlazione (dati non mostrati): anche composti con valori molto bassi del coefficiente sono risultati essere rimossi con percentuali elevate. In effetti, la correlazione tra il coefficiente acqua-ottanolo e la percentuale di rimozione, non è sempre vera, soprattutto se si parla di acque reflue, dove le variabili da considerare sono molteplici (Westerhoff et al., 2005; Yu et al., 2008).

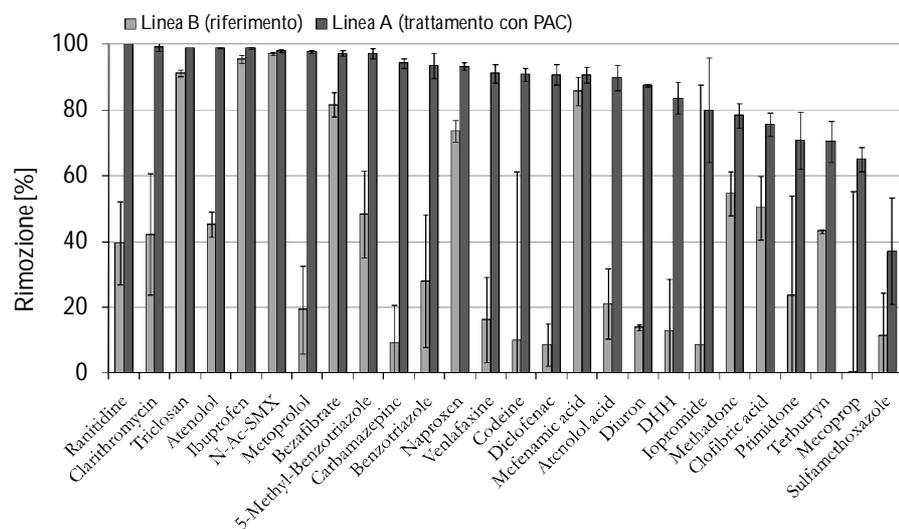


Figura 7.14 Percentuali di rimozione ottenute nell'impianto pilota: confronto tra il trattamento convenzionale (linea B) e il processo con aggiunta di PAC (linea A)

Nella linea A dell'impianto pilota, un'unità di filtrazione su membrana è stata posta a valle del sedimentatore secondario, allo scopo di evitare che particelle di carbone venissero rilasciate nell'effluente finale. La concentrazione di alcuni composti a valle dell'unità di filtrazione è stata valutata in modo da verificare se la membrana apporta un contributo alla percentuale di rimozione. Come si evince dalla Figura 7.15, le percentuali di rimozione raggiunte a seguito dell'unità di filtrazione sono simili a quelle ottenute senza, evidenziando che la filtrazione in questo caso ha avuto semplicemente lo scopo di bloccare le particelle di carbone sfuggite alla sedimentazione.

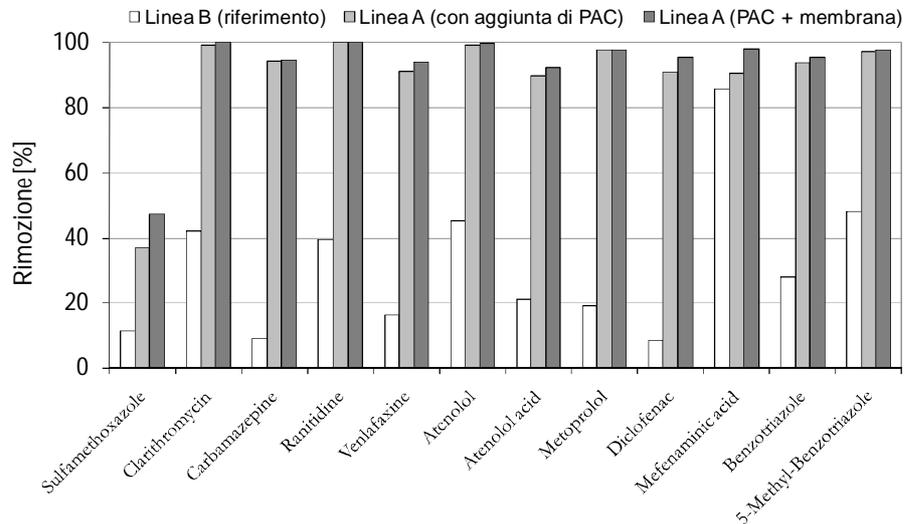


Figura 7.15 Confronto tra PAC e PAC + membrana

7.3 TEST DI ADSORBIMENTO A SCALA REALE

Le analisi iniziali effettuate sull'impianto di Klotten-Opfikon hanno avuto lo scopo di stimare l'influenza dell'aggiunta di PAC nella vasca di ossidazione.

Una prima analisi è stata effettuata sulla sedimentabilità del fango, valutata attraverso l'indice di volume del fango (SVI). Come testimoniato anche dalla letteratura scientifica (Sublette et al., 1982; Metcalf & Eddy, 2006), l'aggiunta di PAC nel comparto biologico ha apportato un miglioramento alla sedimentazione del fango. Come si evince, infatti, dalla Figura 7.16, i valori di SVI, calcolati per la linea di trattamento sud (relativa al processo combinato biologico – adsorbimento), sono risultati inferiori a quelli della linea di controllo (relativa, cioè, al solo trattamento convenzionale a fanghi attivi). Inoltre, i valori si assestano in un range 150-200 mL/g, testimoniando il buon funzionamento del sedimentatore secondario.

I valori di TSS valutati a valle del sedimentatore secondario della linea sud sono risultati simili a quelli valutati nella linea nord, evidenziando che l'aggiunta di PAC nel comparto biologico non comporta un aumento dei

solidi sospesi nell'effluente del sedimentatore secondario. I valori sono riportati in Figura 7.17.

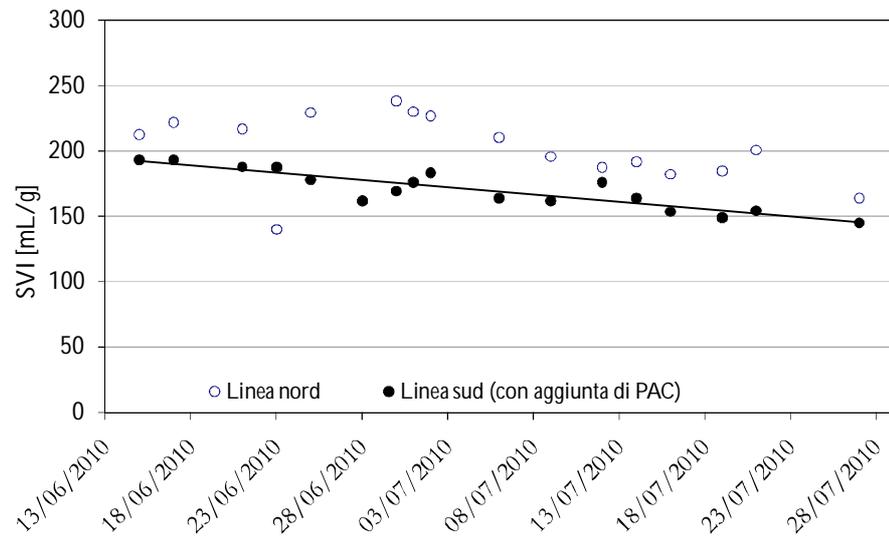


Figura 7.16 Andamento dell'indice di volume del fango nel tempo

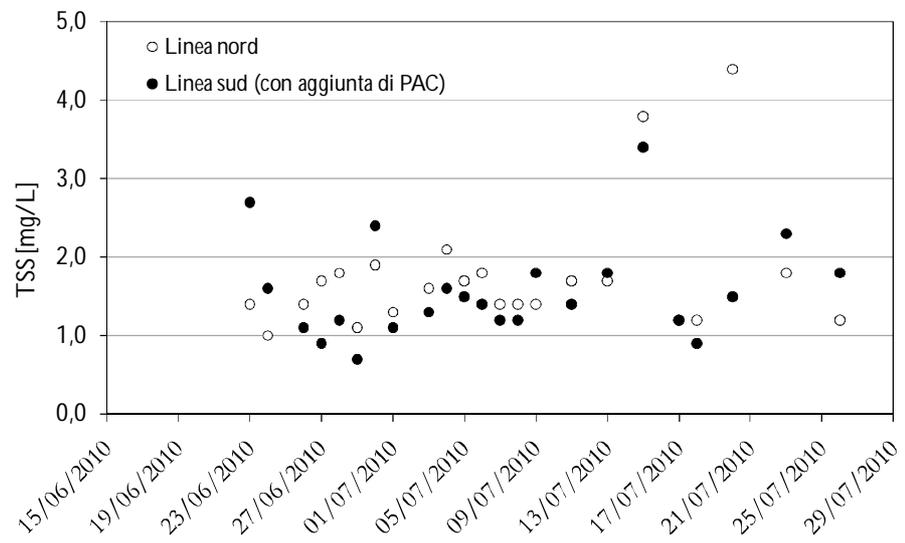


Figura 7.17 Andamento dei TSS nel tempo a valle del sedimentatore secondario

Nel caso specifico, il PAC è stato aggiunto a monte dell'unità di filtrazione. L'adsorbente trattenuto dal filtro è stato, poi, inviato al comparto biologico a seguito del controlavaggio. Quindi, il problema principale che potrebbe sussistere a seguito di questa configurazione è l'aumento di TSS nell'effluente della filtrazione, provocando, quindi, l'introduzione nel corpo idrico ricettore di microinquinanti adsorbiti alle particelle di carbone attivo.

I valori di TSS misurati nell'effluente dell'impianto di depurazione, per la linea nord e per la linea sud, sono riportati in Figura 7.18. I TSS a valle dell'unità di filtrazione della linea sud sono risultati maggiori di almeno il doppio rispetto a quelli della linea nord a testimonianza del fatto che parte del PAC sfugge al filtro. Comunque, bisogna notare che i valori sono variabili tra 1 e 2 mg/L, valori accettabili se si pensa che vengono immessi 15 mg/L di PAC in continuo a monte dell'unità.

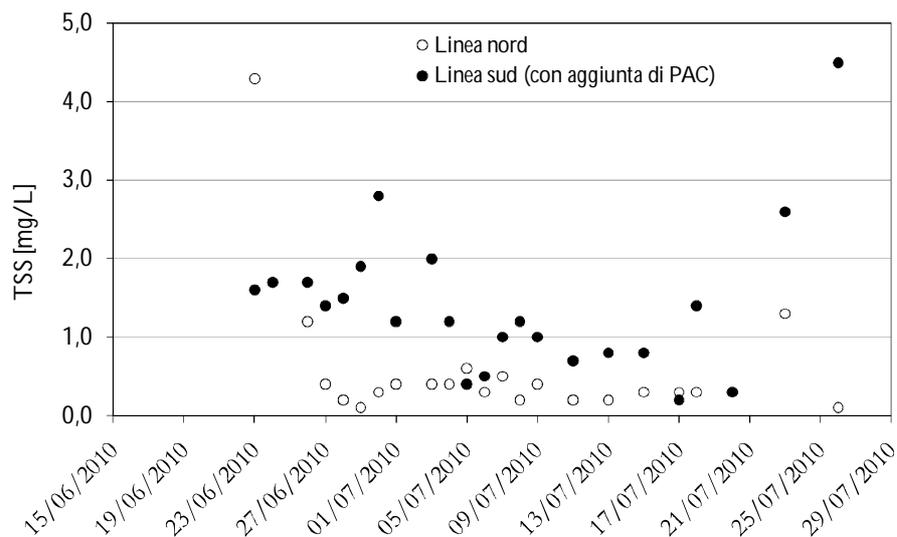


Figura 7.18 Andamento dei TSS nel tempo a valle dell'unità di filtrazione

L'influenza dell'utilizzo di PAC nell'impianto convenzionale di Kloten-Opfikon è stata anche valutata misurando alcuni parametri nei campioni di acque reflue prelevate a valle della filtrazione. I risultati, riportati in Tabella 7.4, mostrano che l'impiego del processo di adsorbimento combinato con il trattamento biologico comporta un miglioramento nella rimozione del COD (Sublette et al., 1982) e del fosforo totale,

mentre sembra non esserci alcuna influenza sul processo di nitrificazione.

Tabella 7.4 Valori di COD, P_{tot}, NH₄, NO₃-N, NO₂-N misurati nell'effluente dell'impianto di depurazione

| Parametro | Data campionamento | Linea Nord | Linea Sud |
|---------------------------|--------------------|------------|-----------|
| COD [mg/L] | 18/07/2010 | 12.6 | 7.62 |
| | 20/07/2010 | 12.8 | 7.89 |
| | 23/07/2010 | 12.5 | 9.04 |
| | 25/07/2010 | 9.38 | 5.22 |
| P _{tot} [mg/L] | 18/07/2010 | 0.664 | 0.418 |
| | 20/07/2010 | 0.575 | 0.393 |
| | 23/07/2010 | 0.617 | 0.359 |
| | 25/07/2010 | 0.652 | 0.301 |
| NH ₄ [mg/L] | 18/07/2010 | 0.083 | 0.135 |
| | 20/07/2010 | 0.056 | 0.057 |
| | 23/07/2010 | 0.043 | 0.066 |
| | 25/07/2010 | 0.027 | 0.031 |
| | 27/07/2010 | 0.019 | 0.021 |
| NO ₃ -N [mg/L] | 18/07/2010 | 11.7 | 10.9 |
| | 20/07/2010 | 14.2 | 14.5 |
| | 23/07/2010 | 8.94 | 8.43 |
| | 25/07/2010 | 8.42 | 8.71 |
| | 27/07/2010 | 10.7 | 10.8 |
| NO ₂ -N [mg/L] | 18/07/2010 | 0.039 | 0.042 |
| | 20/07/2010 | 0.043 | 0.043 |
| | 23/07/2010 | 0.011 | 0.016 |
| | 25/07/2010 | 0.008 | 0.008 |
| | 27/07/2010 | 0.015 | 0.017 |

8 CONCLUSIONI

La presenza nei corpi idrici di contaminanti emergenti provenienti dagli scarichi degli impianti di depurazione è motivo di preoccupazione in relazione soprattutto agli effetti tossici indotti da tali inquinanti sugli organismi acquatici e sull'uomo. L'impiego di trattamenti avanzati a valle dei processi biologici convenzionali permetterebbe di ridurre notevolmente le immissioni di microinquinanti nell'ecosistema. Il processo di adsorbimento, sperimentato nell'ambito dell'attività di dottorato, si configura come una soluzione efficace per la rimozione dei contaminanti emergenti dalle acque reflue. Molti studi di letteratura hanno già documentato l'efficacia di tale processo nel trattamento dei microinquinanti, tuttavia, la maggior parte di essi è stata focalizzata sulla rimozione di singoli composti da soluzioni sintetiche in concentrazioni non realistiche, mediante prove a scala di laboratorio e senza valutare le problematiche connesse allo scale-up del processo. È indubbio che valutare la cinetica e le modalità di degradazione di uno specifico composto su un particolare adsorbente è di primaria importanza, ma è anche fondamentale stimare l'efficacia del trattamento su miscele di composti, così come si ritrovano normalmente nell'ambiente, studiando, inoltre, le condizioni di processo a scala pilota per la successiva implementazione a scala reale.

Per questo motivo, in questa attività di ricerca il processo di adsorbimento su carboni attivi è stato studiato per la rimozione di una miscela di contaminanti emergenti, scelti tra la classe dei composti farmaceutici e dei prodotti per la cura e l'igiene personale.

Una prima fase dell'attività di ricerca ha previsto lo studio delle cinetiche di adsorbimento del blu di metilene (MB) su TiO_2 granulare in modo da valutare le capacità di adsorbimento del materiale, impiegato come adsorbente non convenzionale. I risultati ottenuti effettuando prove in colonna sono stati confrontati con GAC, evidenziando che il TiO_2 in forma granulare raggiunge la saturazione in circa 80 min a differenza del GAC, che per lo stesso valore di tempo evidenzia ancora elevate capacità adsorbenti. Il vantaggio del TiO_2 risiede nel fatto che esso può essere rigenerato mediante radiazione solare, permettendo così un abbattimento

dei costi, che normalmente si avrebbero a seguito della rigenerazione termica degli adsorbenti utilizzati in commercio. Ulteriori studi, quindi, andrebbero svolti per rendere più competitivo questo materiale. Per questo motivo nella fase successiva dell'attività di ricerca, riguardante la rimozione di contaminanti emergenti dalle acque mediante adsorbimento, è stato utilizzato il solo carbone attivo.

I risultati conseguiti nell'ambito dell'attività svolta presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università di Salerno hanno evidenziato che l'adsorbimento di determinati composti emergenti su GAC è dipeso fondamentalmente dalle caratteristiche di idrofobicità dei contaminanti, valutate in base al $\text{Log } K_{\text{OW}}$: maggiore è il valore del coefficiente acqua-ottanolo, maggiore è l'attitudine all'adsorbimento del contaminante, tranne che per la caffeina, a causa probabilmente della difficoltà nella valutazione del coefficiente per particolari tipologie di molecole (eterocicliche e aromatiche con gruppi azotati). Le prove in colonna effettuate su campioni di acque reflue hanno dimostrato che il processo è influenzato dalla presenza di sostanza organica che compete con i composti target per i siti di adsorbimento. Anche in questo caso la rimozione sembra dipendere dalle caratteristiche di idrofobicità dei composti anche se in maniera meno evidente. Infatti, il triclosan, che ha un valore di $\text{Log } K_{\text{OW}}$ pari a 4.76 risulta essere, tra i composti investigati, quello maggiormente adsorbibile.

A seguito delle prove di laboratorio, sono stati effettuati test a scala pilota e a scala reale presso lo Swiss Federal Institute of Aquatic Science (Eawag), mediante l'aggiunta di PAC nella vasca di ossidazione, rimuovendolo, poi, per sedimentazione e reimmettendolo nell'unità di ossidazione biologica mediante il ricircolo del fango, in modo da aumentare il tempo di contatto tra le particelle di carbone e l'acqua da trattare. I risultati hanno evidenziato che il processo permette di raggiungere valori di rimozione compresi tra 80 e 100% per la maggior parte dei composti emergenti oggetto di studio. Essi sono stati anche confrontati con quelli raggiunti in un impianto di trattamento convenzionale, evidenziando che l'adsorbimento apporta un contributo significativo alla rimozione. Le prove a scala pilota e reale hanno, inoltre, mostrato che l'aggiunta di PAC nella vasca di ossidazione comporta un miglioramento nella sedimentabilità del fango in sedimentazione secondaria e nella rimozione del COD e del fosforo totale, non inficiando, altresì, i processi di nitrificazione e denitrificazione.

Come già precedentemente detto, l'adsorbimento risulta essere un trattamento terziario conveniente, in quanto non vi è il rischio della formazione dei sottoprodotti di degradazione come per i processi di ossidazione e i costi risultano inferiori a quelli che si avrebbero nel caso si utilizzassero le membrane. Lo svantaggio correlato all'adsorbimento è una maggiore produzione di fango stimabile in circa il 5-10%.

BIBLIOGRAFIA

- Abegglen C., Joss A., McArdell C.S., Fink G., Schlüsener M.P., Ternes T.A., Siegrist H. (2009). The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water research*, 43: 2036-2046.
- Acemioglu B. (2005). Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical of Engineering Journal*, 106: 73-81.
- Adams C., Wang Y., Loftin K., Meyer M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment process. *Journal of Environmental Engineering*, 128: 253-260.
- Adriano W.S., Veredas V., Santana C.C., Gonçalves L.R.B. (2005). Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochemical Engineering Journal*, 27: 132-137.
- Agenson K.O., Urase T. (2007). Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications. *Separation and Purification Technology*, 55: 147-156.
- Ahmadpour A., Do D.D. (1997). The preparation of active carbons from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35: 1723-1732.
- Alinnor I.J. (2007) Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash, *Fuel*, 86: 853-857.
- Alum A., Yoon P., Westerhoff M., Abbaszadegan M. (2004). Oxidation of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynylestradiol and byproduct estrogenicity. *Environmental Toxicology*, 19: 257-64.
- Amarasinghe B.M.W.P.K., Williams R.A. (2007) Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132: 299-309.
- Andreozzi R., Caprio V., Ciniglia C., De Champdore M., Lo Giudice R., Marotta R., Zuccato E. (2004). Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. *Environmental Science and Technology*, 38: 6832-6838.
- Auriol M., Filali-Menassi Y., Tyagi R.D., Adams C.D., Surampalli R.Y. (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, 41 (2006), 525-539.
- Barceló D., Emerging pollutants in water analysis. *Special issue, Trends in Analytical Chemistry*, 22 (10).
- Baumgarten S., Schröder H.Fr., Charwath C., Lange M., Beier S., Pinnekamp J. (2007). Evaluation of advanced treatment technologies for the elimination of pharmaceutical compounds. *Water Science and Technology*, 56 (5) 1-8.

- Beausse J. (2004). Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends in Analytical Chemistry*, 23: 753-761.
- Belgiorno V., Rizzo L., Fatta D., Della Rocca C., Lofrano G., Nikolaou A., Naddeo V., Meriç S. (2007). Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*, 215: 166-176.
- Bekçi Z., Seki Y., Yurdakoç M.K. (2006). Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. *Journal of Hazardous Materials*, B133: 233-242.
- Bekçi Z., Seki Y., Yurdakoç M.K. (2007). A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10. *Journal of Molecular Structure*, 827 67-74.
- Bertanza G., Pedrazzani R., Zambarda V. (2009). I microinquinanti organici nelle acque di scarico urbane: presenza e rimozione. *Ingegneria Ambientale*, 48, II supplement alla rivista.
- Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239: 229-246.
- Bonomo L. (2008). *Trattamenti delle acque reflue*. Milano: The McGraw Hill Companies.
- Brown N.W., Roberts E.P.L., Garforth A.A., Dryfe R.A.W. (2004). Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye, *Electrochimica Acta*, 49, 3269–3281.
- Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llombart M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez M., Ternes T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38: 2918–2926.
- Castiglioni S., Bagnati R., Calamari D., Fanelli R., Zuccato E. (2005). A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters *Journal of Chromatography A*, 1092: 206–215.
- Calce N., Nardi E., Petronio B.M., Pietroletti M. (2002). Adsorption of phenols by papermill sludges, *Environmental Pollution*, 118: 315–319.
- Cay S., Uyanık A., Ozasik A. (2004). Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, 38: 273–280.
- Cengeloglu Y., Kir E., Ersoz M. (2002). Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud, *Separation and Purification Technology*, 28: 81–86.

- Chang S., Waite T.D., Schäfer A.J., Fane A.G. (2003). Adsorption of the Endocrine-Active Compound Estrone on Microfiltration Hollow Fiber Membranes. *Environmental Science and Technology*, 37: 3158-3163.
- Chen P.J., Linden K.G., Hinton D.E., Linden K.G. (2006). Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. *Chemosphere*, 65: 1094–102.
- Chen P.J., Rosenfeldt E.J., Kullman S.W. (2007). Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation. *Science of the Total Environment*, 376: 18–26.
- Choi K.J., Kim S.G., Kim C.W., Kim S.H. (2005). Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*, 58: 1535-1545.
- Christopher T., Wayne M.E. (2002). Copper ion removal by almond shell carbons and commercial carbons: batch and column studies, *Separation Science Technology*, 37: 2369–2383.
- Cleuvers M. (2008). *Chronic mixture toxicity of pharmaceuticals to Daphnia – the example of non-steroidal anti-inflammatory drugs*. In: Kümmerer, K. (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks*, third ed. Springer, Berlin Heidelberg, 277–284.
- COM(1999) 706, Commission of the European Communities (CEC), Community strategy for Endocrine Disrupters.
- COM(2001) 762, Commission of the European Communities (CEC), On the implementation of the Community strategy for endocrine disrupters—a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife.
- COM(2006) 397, Commission of the European Communities (CEC), Proposal of Directive of the European Parliament and of the Council.
- Cooney D.O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC Press LLC.
- Culp R.L., Wesner G.M., Culp G.L. (1978). 2nd ed. *Handbook of advanced wastewater treatment*. Van Nostrand Reinholds Company.
- Daughton C.G., Ternes T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107: 907–942.
- De Ridder D.J., McConville M., Verliefde A.R.D., Van der Aa L.T.J., Heijman S.G.J., Verberk J.Q.J.C., Rietveld L.C., Van Dijk J.C. (2009). Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon. *Drinking Water Engineering and Science*, 2: 57-62.
- Dimitrova S.V. (1996). Metal sorption on blast-furnace slag, *Water Research*, 30: 228–232.

- Dogan M., Alkan M., Turkyilmaz A., Ozdemir Y. (2004). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*, B109: 141-148.
- Dutta M., Dutta N.N., Bhattacharya K.G. (1999). Aqueous phase adsorption of certain beta-lactam antibiotics onto polymeric resins and activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 16: 213-224.
- Eguchi K., Nagase H., Ozawa M., Endoh Y.S., Goto K., Hirata K., Miyamoto K., Yoshimura H. (2004). Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae. *Chemosphere*, 57: 1733-1738.
- Esplugas S., Bila D.M., Krause L.G.T., Dezotti M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 631-642.
- Fathima N.N., Aravindhan R., Rao J.R., Nair B.U. (2005). Solid waste removes toxic liquid waste: adsorption of chromium(VI) by iron complexed protein waste, *Environmental Science and Technology*, 39: 2804-2810.
- Fernández-Álvarez P., Le Noir M., Guieysse B. (2009). Removal and destruction of endocrine disrupting contaminants by adsorption with molecularly imprinted polymers followed by simultaneous extraction and phototreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 1107-1112.
- Flaherty C.M., Dodson S.I. (2005). Effects of pharmaceuticals on Daphnia survival, growth, and reproduction. *Chemosphere* 61: 200-207.
- Flippin J.L., Huggett D., Foran C.M. (2007). Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*. *Aquatic Toxicology*, 81: 73-78.
- Franca A.S., Oliveira L.S., Ferreira M.E. (2009). Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination* 249: 267-272.
- Gao J., Pedersen J.A. (2005). Adsorption of Sulfonamide Antimicrobial Agents to Clay Minerals. *Environmental Science and Technology*, 39: 9509-9516.
- Gereli G., Seki Y., Kuşoğlu İ.M., Yurdakoç K. (2006). Equilibrium and kinetics for the sorption of promethazine hydrochloride onto K10 montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 155-162.
- Gobel A., Thomsen A., McArdell C.S., Joss A., Giger W. (2005). Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in conventional activated sludge treatment. *Environmental Science and Technology*, 39: 3981-3989.
- Gupta V.K., Ali I., Saini V.K. (2007). Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry, *Water Research*, 41: 3307-3316.
- Gupta V.K., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Suhas (2009). Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment – a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39: 783-842.

- Hamdaoui O. (2006a). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*, B135: 264-273.
- Hamdaoui O. (2006b). Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, B138: 293-303.
- Hameed B.H., Din A.T.M., Ahmad A.L. (2007a). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141: 819-825.
- Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A. (2007b). Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, 75: 143-149.
- Hameed B.H. (2009) Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 161: 753–759.
- Hartig C., Storm T., Jekel M. (1999). Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal wastewater by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 854: 163-173.
- Hartig C., Ernst M., Jekel M. (2001). membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon. *Water Research*, 35 (16): 3998-4003.
- Heberer T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131: 5–17.
- Heckamann L.-H., Callaghan A., Hooper H.L., Connon R., Hutchinson T.H., Maund S.J., Sibly R.M. (2007). Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: effects on life history traits and population dynamics. *Toxicology Letters*, 172: 137–145.
- Hirai N., Nanba A., Koshio M., Kondo T., Morita M., Tatarazako N. (2006). Feminization of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to 17 β -estradiol: Formation of testis-ova and sex-transformation during early-ontogeny. *Aquatic Toxicology*, 77: 78–86.
- Ho Y.S., McKay G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70: 115–124.
- Hoeger B., Kollner B., Dietrich D.R., Hitzfeld B. (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology*, 75: 53–64.
- Hollender J., Zimmermann S.G., Koepke S., Krauss M., McArdeall C.S., Ort C., Singer H., Gunten U.V., Siegrist H. (2009). Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a

- full-scale postozonation followed by sand filtration. *Environmental Science and Technology*, 43: 7862-7869.
- Huang W., Wang S., Zhu Z., Li L., Yao X., Rudolph V., Haghseresht F. (2008). Phosphate removal from wastewater using red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 158: 35–42.
- Huber M.M., Ternes T., Gunten U.V. (2004). Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α -ethinylestradiol. *Environmental Science and Technology*, 38: 5177–5186.
- Huber M.M., Gobel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., Mcardell C.S., et al. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. *Environmental Science and Technology*, 39: 4290–4299.
- Ishibashi H., Matsumura N., Hirano M., Matsuoka M., Shiratsuchi H., Ishibashi Y., Takao Y., Arizono K. (2004). Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka *Oryzias latipes* and induction of hepatic vitellogenin. *Aquatic Toxicology*, 67: 167–179.
- Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Pascarella L., Parrella A. (2005). Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms, *Science of Total Environment*, 346: 87–98.
- Jackson J., Sutton R. (2008). Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. *Science of the Total Environment*, 405: 153-160.
- Jha V.K., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K. (2008). Utilization of steel-making slag for the uptake of ammonium and phosphate ions from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 156: 156–162.
- Ji L., Chen W., Duan L., Zhu D. (2009). Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents *Environmental Science and Technology*, 43: 2322-2327.
- Jobling S., Sheahan D., Osborne A., Mathiessen P., Sumpter J.P. (1996). Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 194–202.
- Joss A., Zabczynski S., Gobel A., Hoffman B., Löffler D., Mcardell C.S., Ternes T.A., Thomsen A., Siegrist H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Research*, 40: 1686-1696.
- Jung Y.J., Kiso Y., Park H.J., Nishioka K., Min K.S. (2007). Rejection properties of NF membranes for alkylphenols. *Desalination*, 202: 278–285.
- Kannan N., Sundaram M.M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbon – a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51: 25-40.

- Kao P.C., Tzeng J.H., Huang T.L. (2000). Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 76: 237–249.
- Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J. (2007). Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography–positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1161: 132–145.
- 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.
- Katsumata H., Kawabe S., Kaneco S., Suzuki T., Kiyohisa O. (2004). Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162: 297–305.
- Kimura K., Amy G., Drewes J., Watanabe Y. (2003). Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection. *Journal of Membrane Science*, 221: 89–101.
- Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at µg/L initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, 44(2): 545–554.
- Kümmerer K. (2009a). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, 75: 417–434.
- Kümmerer K. (2009b). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90: 2354–2366.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36: 1202–1211.
- Lagergren S., Svenska B.K. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Vetenskapsakad Handl.*, 24: 1–39.
- Lahnsteiner F., Berger B., Kletzl M., Weismann T. (2005). Effect of bisphenol A on maturation and quality of semen and eggs in the brown trout, *Salmo trutta f. Fario*. *Aquatic Toxicology*, 75: 213–224.
- Larsen T.A., Lienert J., Joss A., Siegrist H. (2004). How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology*, 113: 295–304.
- Lei H., Snyder S.A. (2007). 3D QSPR models for the removal of trace organic contaminants by ozone and free chlorine. *Water Research*, 41: 4051–4060.

- Le Noir M., Lepeuple A.S., Guieysse B., Mattiasson B. (2007). Selective removal of 17 β -estradiol at trace concentration using a molecularly imprinted polymer. *Water Research*, 41: 2825-2831.
- Lessier M.C., Shull J.C., Miller D.J. (1994) Activated carbon from cherry stones, *Carbon*, 30: 1493–1498.
- Li Y., Zhang F.-S., Xiu F.-R. (2009). Arsenic(V) removal from aqueous system using adsorbent developed from a high iron-containing fly ash, *Science of Total Environment*, 407: 5780–5786.
- Lin A.Y.-C., Yu T.-H., Lin C.-F. (2008). Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. *Chemosphere*, 74: 131-141.
- Lintelmann J., Katayama A., Kurihara N., Shore L., Wenzel A., (2003). Endocrine disruptors in the environment (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry*, 75: 631–681.
- Liu Z., Kanjo Y., Mizutani S. (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment*, 470: 731-748.
- McKay G., Ho Y.S. (1999a). The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Research*, 33: 578-584.
- McKay G., Ho Y.S. (1999b). Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34: 451-465.
- Masotti L. (2002). *Depurazione delle acque: tecniche ed impianti per il trattamento delle acque di rifiuto*. Bologna: Edizioni Calderini.
- Mendez A., Barriga S., Fidalgo J.M., Gasco G. (2009). Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water, *Journal of Hazardous Materials*, 165: 736–743.
- Meng X., Dadachov M., Korfiatis G.P., Chritodoulatos C. (2003). Methods of preparing a surface-activated titanium oxide product and of using same in water treatment processes, *US Patent Application Number 20030155302*.
- Mestre A.S., Pires J., Nogueira J.M.F., Carvalho A.P. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45: 1979-1988.
- Mestre A.S., Pires J., Nogueira J.M.F., Parra J.B., Carvalho A.P., Ania C.O. (2009). Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, 100: 1720-1726.
- Metcalf & Eddy (2006). 4th ed. *Ingegneria delle acque reflue. Trattamento e riuso*. Milano: The McGraw-Hill Companies.
- Mohan S.V., Rao N.C., Karthikeyan J. (2002). Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *Journal of Hazardous Materials*, B90: 189-204.

- Naeem A., Westerhoff P., Mustafa S. (2007). Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water Research*, 41: 1596-1602.
- Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H. (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant *Water Research*, 41: 4373-4382.
- Namasivayam C., Prathap K. (2005). Recycling Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste for the removal of phosphate from water, *Journal Hazardous Materials*, 123: 127-134.
- Navarrete Casas R., Rodriguez G., Rey Bueno F., Espinola Lara A., Valenzuela Calahorro C., Navarrete Guijosa A. (2006). Interactions of xanthenes with activated carbon: II. The adsorption equilibrium. *Applied Surface Science*, 252 (17): 6026-6030.
- Navarro A.E., Cuizano N.A., Lazo J.C., Sun-kou M.R., Llanos B.P. (2009). Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1439-1446.
- Nghiem L.D., Schäfer A.I., Waite T.D. (2002). Adsorption of Estrone on NF and RO membranes in Water and Wastewater Treatment. *Water Science and Technology*, 46 (4-5): 265-272.
- Nowotny N., Epp B., Von Sonntag C., Fahlenkamp H. (2007). Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon. *Environmental and Science Technology*, 41: 2050-2055.
- Oaks J.L., Gilbert M., Virani M.Z., Watson R.T., Meteyer C.U., Rideout B.A., Shivaprasad H.L., Ahmed S., Chaudhry M.J., Arshad M., Mahmood S., Ali A., Khan A.A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427: 630-633.
- Oguz E. (2004). Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag, *Journal of Hazardous Materials*, 114: 131-137.
- Oliveira D.Q.L., Goncalves M., Oliveira L.C.A., Guilherme L.R.G. (2008). Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry, *Journal of Hazardous Materials*, 151: 280-284.
- Oliveira L.C.A., Pereira E., Guimaraes I.R., Vallone A., Pereira M., Mesquita J.P., Sapag K. (2009). Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents, *Journal of Hazardous Materials*, 165: 87-94.
- Önal Y., Akmil-Başar C., Sarici-Özdemir Ç. (2007). Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 148: 727-734.

- Otero M., Grande C.A., Rodrigues A.E. (2004). Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. *Reactive and Functional Polymers*, 60: 203-213.
- Otero M., Zabkova M., Grande C.A., Rodrigues A.E. (2005a). Fixed-Bed Adsorption of Salicylic Acid onto Polymeric Adsorbents and Activated Charcoal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44: 927-936.
- Otero M., Zabkova M., Rodrigues A.E. (2005b). Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins. *Separation and Purification Technology*, 45: 86-95.
- Ötöker H.M., Akme Mehmet-Balcioğlu I. (2005) Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 122: 251-258.
- Ozacar M., Sengil I.A. (2006). A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time. *Journal of Environmental Management*, 80: 372-379.
- Petrovic M., Diaz A., Ventura F., Barcelo D. (2003). Occurrence and removal of estrogenic short chain ethoxy nonylphenolic compound and their halogenated derivatives during drinking water production. *Environmental Science and Technology*, 27: 4442-4448.
- Pan B.C., Meng F.W., Chen X.Q., Pan B.J., (2005). Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 124: 74-80.
- Park S., Choi K. (2008). Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems. *Ecotoxicology* 17: 526-538.
- Paxeus N. (2004). Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, β -blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water science and technology*, 50: 253-260.
- Pomati F., Netting A.G., Calamari D., Neilan B.A. (2004). Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology*, 67: 387-396.
- Pomati F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli R., Rossetti C., Calamari D. (2006). Effects of environmental contamination by therapeutic drugs on human embryonic cells. *Environmental Science and Technology*, 40: 2442-2447.
- Putra E.K., Pranowo R., Sunarso J., Indraswati N., Ismadji S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43: 2419-2430.
- Quesada-Peñate I., Julcour-Lebigue C., Jáuregui-Haza U.J., Wilhelm A.M., Delmas H. (2009). Comparative adsorption of levodopa from aqueous

- solution on different activated carbons *Chemical Engineering Journal*, 152: 183-188.
- Quinn B., Gagne F., Blaise C. (2009). Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuata*, *Science of Total Environment*, 407: 1072–1079.
- Radjenović J., Sirtori C., Petrović M., Barceló D., Malato S. (2009). Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89: 255-264.
- Redding A.M., Cannon F.S., Snyder S.A., Vanderford B.J. (2009). A QSAR-like analysis of the adsorption of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products on modified activated carbons. *Water Research*, 43: 3849-3861.
- Reungoat J., Macova M., Escher B.I., Carswell S., Mueller J.F., Keller J. (2010). Removal of micropollutants and reduction of biological adverse effects in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration. *Water Research*, 44(2): 625-637.
- Rizzo L., Della Rocca C., Langone S., Belgiorno V. (2008). Rimozione di composti organici mediante adsorbimento su TiO_2 granulare e sua rigenerazione mediante radiazione UV. *Proc. Of the International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering*, Firenze, Italia, 24-27 Giugno 2008.
- Rizzo L., Meric S., Kassinos D., Guida M., Russo F., Belgiorno V. (2009a). Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Research*, 43: 979-988.
- Rizzo L., Meric S., Guida M., Kassinos D., Belgiorno V. (2009b). Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Research*, 43: 4070–4078.
- Robberson K.A., Waghe A.B., Sabatini D.A., Butler E.C. (2006). Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto anion-exchange and neutral polymers. *Chemosphere*, 63: 934-941.
- Rosenfeldt E.J., Chen P.J., Kullman S., Linden K.G. (2007). Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *Science of the Total Environment*, 377: 105–13.
- Rossner A., Snyder S.A., Knappe D.R.U. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, 43: 3787-3796.
- Russo L., Belgiorno V. (2009). Combined chemical and biological treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil. *Proc. of the 11th International Conference on Environmental Science and Technology*, Chania, Crete, Greece, 3-5 Settembre 2009, Vol. A, 1217-1223.

- Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Padros-Joya G., Ferro-Garcia M.A., Bautista-Toledo I. (2008). Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system. *Water Research*, 42: 4163-4171.
- Santos L.H.M.L.M., Araújo A.N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C., Montenegro M.C.B.S.M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175: 45-95.
- Saravia F., Frimmel F.H. (2008). Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, 224: 168-171.
- Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R.D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68: 141-150.
- Snyder S.A., Keith T.L., Verbrugge D.A., Snyder E.M., Gross T.S., Kannan K., Giesy J.P. (1999). Analytical Methods for Detection of Selected Estrogenic Compounds in Aqueous Mixtures. *Environmental Science and Technology*, 33: 2814-2820.
- Snyder S.A., Adham S., Redding A.M., Cannon F.S., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E.C. Yoon Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202: 156-181.
- Soleimani M., Kaghazchi T. (2008). Activated hard shell of apricot stones: a promising adsorbent in gold recovery. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16: 112-118.
- Solisio C., Lodi A., Del Borghi M. (2001). Treatment of effluent micropollutants by means of activated carbon. *Waste Management*, 21: 33-40.
- Stackelberg P.E., Gibs J., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Lippincott R.L. (2007). Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, 377: 255-272
- Streat M., Horner D.J. (2000). Adsorption of Highly Soluble Herbicides from Water Using Activated Carbon and Hypercrosslinked Polymers, *Process Safety and Environment Protection*, 78(5): 363-382.
- 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.
- Sublette K.L., Snider E.H., Sylvester N.D. (1982). A review of the mechanism of powdered activated carbon enhancement of activated sludge treatment. *Water Research*, 16: 1075-1082.

- Suri R.P.S., Nayak M., Devaiah U., Helmig E. (2007). Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: effect of power density, power intensity and reactor configuration. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 472–478.
- Terzyk A.P., Rychlicki G. (2000). The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro The temperature dependence of adsorption at the neutral pH. *Colloids and Surfaces A*, 163 (2-3): 135-150.
- Tanghe T., Verstraete W. (2001). Adsorption of nonylphenol onto granular activated carbon. *Water, Air and Soil Pollution*, 131: 61-72.
- Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32: 3245–3260.
- Ternes T.A., Herrmann N., Bonerz M., Knacker T., Siegrist H., Joss A. (2004a). 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.A., Joss A., Siegrist H. (2004b). The complexity of these hazards should not be underestimated. *Environmental Science and Technology*, 38: 392A-399A.
- Thacker P.D. (2005). Pharmaceutical data elude researchers. *Environmental Science and Technology*, 39: 193A–194A.
- Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M (1998). Phosphoric acid activation of nutshells for metal and organic remediation: process optimization, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72: 255–263.
- Torres R., Petrier C., Combet E. (2007). Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment. *Environmental Science and Technology*, 41: 297–302.
- Trenholm R.A., Vanderford B.J., Holady J.C., Rexing D.J., Snyder S.A. (2006). Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 65: 1990-1998.
- Triebkorn R., Casper H., Heyd A., Eikemper R., Kohler H.-R., Schwaiger J. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, 68: 151–166.
- Uddin M.T., Islam M.A., Mahmud S., Rukanuzzaman M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164: 53–60.
- Utomo H.D., Hunter K.A. (2006). Adsorption of divalent copper, zinc, cadmium and lead ions from aqueous solution by waste tea and coffee adsorbents, *Environmental Technology*, 27: 25–32.

- Veldhoen N., Skirrow R.C., Osachoff H., Wigmore H., Clapson D.J., Gunderson Van Aggelen M.P.G., Helbing C.C.. (2006). The bactericidal agent triclosan modulates thyroid hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development. *Aquatic Toxicology*, 80: 217–227.
- Vieno N.M., Tuhkanen T., Kronberg L. (2006). Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*, 27: 183–192.
- Wafwoyo W., Seo C.W., Marshall W.E. (1999). Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 1117–1121.
- Wasewar K.L., Atif M., Prasad B., Mishra I.M. (2009). Batch adsorption of zinc on tea factory waste. *Desalination* 244: 66–71.
- Weber W.J., Morris J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*, 89: 31–59.
- Weber W.J.Jr (1972). *Physicochemical processes for water quality control*. John Wiley & Sons.
- Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S., Wert E. (2005). Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science and Technology*, 39: 6649-6663.
- Wick A., Fink G., Joss A., Siegrist H., Ternes T.A. (2009). Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research*, 43: 1060-1074.
- Winter M.J., Lillicrap A.D., Caunter J.E., Schaffner C., Alder A.C., Ramil M., Ternes T.A., Giltrow E., Sumpter J.P., Hutchinson T.H. (2008). Defining the chronic impacts of atenolol on embryo-larval development and reproduction in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Aquatic Toxicology*, 86: 361–369.
- Xu Z., Zhang Q., Fang H.H.P. (2003). Applications of porous resin sorbents in industrial wastewater treatment and resource recovery. *Critical Reviews in Environment Science and Technology*, 33: 363-389.
- Xu H., Yang J., Wang Y., Jiang Q., Chen H., Song H. (2008). Exposure to 17 α -ethynylestradiol impairs reproductive functions of both male and female zebrafish (*Danio rerio*). *Aquatic Toxicology*, 88: 1–8.
- Yener J., Kopac T., Dogu G., Dogu T. (2008). Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 144: 400-406.
- Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S.A., Esparza M. (2003). HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research*, 37: 3530-3537.

- Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S.A. (2005). Adsorption of ^3H -labeled 17- β estradiol on powdered activated carbon. *Water, Air and Soil Pollution*, 166: 343-351.
- Yoon Y.M., Westerhoff P., Snyder S.A., Wert E.C., Yoon J. (2007). Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 202: 16–23.
- Yu Z., Peldszus S., Huck P.M. (2007). Optimizing gas chromatographic–mass spectrometric analysis of selected pharmaceuticals and endocrine-disrupting substances in water using factorial experimental design. *Journal of Chromatography A*, 1148: 65–77.
- Yu Z., Peldszus S., Huck P.M. (2008). Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and endocrine disrupting compound - naproxen, carbamazepine and nonylphenol - on activated carbon. *Water Research*, 42: 2873-2882.
- Yu Z., Peldszus S., Huck P.M. (2009a). Adsorption of Selected Pharmaceuticals and an Endocrine Disrupting Compound by Granular Activated Carbon. 1. Adsorption Capacity and Kinetics. *Environmental Science and Technology*, 43: 1467-1473.
- Yu Z., Peldszus S., Huck P.M. (2009b). Adsorption of Selected Pharmaceuticals and an Endocrine Disrupting Compound by Granular Activated Carbon. 2. Model Prediction. *Environmental Science and Technology*, 43: 1474-1479.
- Zhang H. (2002). Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method, *Chemical Engineering Journal*, 85: 81–85.
- Zhang Y., Zhou J.L. (2005). Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption. *Water Research*, 39: 3991-4003.
- Zhang X., Li A.M., Jiang Z.M., Zhang Q.X. (2006). Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 1115–1122.
- Zhang H., Huang C.H. (2007). Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. *Chemosphere*, 66: 1502-1512.
- Zhang H.Q., Yamada H., Tsuno H. (2008). Removal of endocrine-disrupting chemicals during ozonation of municipal sewage with brominated byproducts control. *Environmental Science and Technology*, 42: 3375–3380.
- Zwickenpflug B., Boehler M., Dorusch F., Hollender J., Fink G., Ternes T., Siegrist H., International Symposium "20 Years of Research in the Field of Endocrine Disruptors & Pharmaceutical Compounds", Berlin 10 February 2010.