

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea specialistica in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento

Sezione Ambientale



*STUDIO SULLA RIMOZIONE DI INQUINANTI  
CONVENZIONALI E TIPICI DEI REFLUI TESSILI  
ATTRAVERSO UN IMPIANTO PILOTA DI  
FITODEPURAZIONE*

Relatore: Prof.ssa Francesca MALPEI

Correlatore: Ing. Gianluigi BUTTIGLIERI

Tesina di Laurea di:

Luca ROSSETTI

Matr. n. 708498

Anno Accademico 2009 – 2010

# Indice

<b>Introduzione .....</b>	<b>10</b>
<b>1 La fitodepurazione .....</b>	<b>12</b>
1.1 Considerazioni generali .....	12
1.2 I sistemi di fitodepurazione .....	14
1.3 L'importanza di suolo e vegetazione nei sistemi di fitodepurazione .....	19
1.4 Le macrofite utilizzate nella fase di sperimentazione.....	23
<b>2 Stato dell'arte sulla rimozione di inquinanti specifici del settore della nobilitazione tessile .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1 I nonilfenoli .....</b>	<b>26</b>
2.1.1 Caratteristiche generali .....	26
2.1.2 Proprietà chimico-fisiche.....	29
2.1.3 La biodegradazione dei nonilfenoli .....	30
2.1.4 Il trattamento dei nonilfenoli attraverso la fitodepurazione .....	32
<b>2.2 I tensioattivi .....</b>	<b>39</b>
2.2.1 Caratteristiche generali .....	39
2.2.2 Classificazione dei tensioattivi .....	41
2.2.3 Il trattamento dei tensioattivi attraverso la fitodepurazione .....	46
<b>2.3 I coloranti .....</b>	<b>55</b>
2.3.1 Caratteristiche generali .....	55
2.3.2 Classificazione dei coloranti.....	56
2.3.3 Il trattamento dei coloranti attraverso la fitodepurazione .....	59
<b>3 Materiali e metodi .....</b>	<b>64</b>
3.1 Descrizione dell'impianto di depurazione Livenessia.....	64
3.2 Descrizione dell'impianto pilota di fitodepurazione .....	68
3.3 Descrizione delle attività sperimentali .....	71
3.3.1 Caratteristiche della sperimentazione .....	71
3.3.2 Macroinquinanti analizzati .....	73
3.3.3 Metodologie d'analisi dei nonilfenoli.....	73
3.4 Metodi di interpretazione dei risultati .....	75

<b>4</b>	<b><i>Interpretazione dei risultati e confronti</i></b> .....	<b>79</b>
<b>4.1</b>	<b>Andamento delle concentrazioni degli inquinanti nel tempo e rendimenti di rimozione</b> .	<b>79</b>
4.1.1	Solidi sospesi totali .....	81
4.1.2	COD.....	87
4.1.3	Fosforo .....	94
4.1.4	Colore .....	100
4.1.5	Componenti azotate.....	118
4.1.6	Tensioattivi anionici .....	133
4.1.7	Tensioattivi non ionici .....	141
4.1.8	Nonilfenoli .....	148
<b>4.2</b>	<b>Determinazione delle cinetiche di rimozione dei nonilfenoli</b> .....	<b>155</b>
<b>5</b>	<b><i>Conclusioni</i></b> .....	<b>162</b>
	<b><i>Bibliografia</i></b> .....	<b>166</b>
	<b><i>Ringraziamenti</i></b> .....	<b>176</b>

## Indice delle figure

<i>Figura 1.1: Sezione di un sistema a flusso superficiale orizzontale(www.akvo.org)</i> .....	14
<i>Figura 1.2: Sezione di un sistema a flusso sub-superficiale orizzontale (www.akvo.org)</i> .....	16
<i>Figura 1.3: Sezione di un sistema a flusso sub-superficiale verticale(www.akwo.org)</i> .....	17
<i>Figura 1.4 : Immagine di Phragmites australis.</i> .....	23
<i>Figura 1.5 :Immagine di Iris pseudacorus.</i> .....	24
<i>Figura 2.1: Struttura del NP (a) e dei NPE dove “n” può variare da 1 a 20 (b).</i> .....	26
<i>Figura 2.2: Strutture molecolari di un isomero del nonilfenolo (a) e di un estrogeno (estradiolo) (b).</i> .....	29
<i>Figura 2.3: Schema riguardante la biodegradazione dei nonilfenoli etossilati</i> .....	31
<i>Figura 2.4: percentuali di rimozione cumulate (intervallo di confidenza <math>\pm</math> 95%) di NP, NP[1-3]EO e NP[4-9]EO, nelle diverse componenti dell’impianto di fitodepurazione in Santa Maria Nativitas, Messico.</i> .....	33
<i>Figura 2.5: degradazione dei nonilfenoli (NP). Test A (stagno naturale con 30 fronde intatte di S polyrrhiza); test B (stagno naturale con 30 fronde di S. polyrrhiza sterile); test C ( solo stagno naturale); test D (stagno naturale sterilizzato con 30 fronde di S polyrrhiza sterili). Intervallo di confidenza del 95%.</i> .....	36
<i>Figura 2.6: rappresentazione di un’aggregazione micellare sotto forma di micella (A) e di micella inversa (B).</i> .....	40
<i>Figura 2.7: Rimozione dei tensioattivi anionici nel letto di fitodepurazione in corrispondenza dei diversi punti di campionamento.</i> .....	48
<i>Figura 2.8: Influenza della profondità dei campionamenti sulla rimozione dei tensioattivi anionici. ▪ Profondità di 50 cm ; • Profondità 10 cm.</i> .....	48
<i>Figura 2.9: Influenza della distribuzione del flusso idrico nel letto sulla rimozione dei tensioattivi . Campioni prelevati a 50 cm di profondità.</i> .....	49
<i>Figura 2.10: Influenza della temperature sull’efficienza di rimozione dei tensioattivi (misurata ad 1 m dalla sezione d’ingresso e a 10 cm di profondità).</i> .....	50
<i>Figura 2.11: Influenza dell’aumento dell’intensità di portata del flusso d’ingresso sulla rimozione dei tensioattivi anionici.</i> .....	50
<i>Figura 2.12: influenza della variazione del potenziale redox nel profilo longitudinale . (misurato nella sezione centrale a una distanza di 1m e 10m dal flusso d’ingresso e a 10 cm di profondità).</i> .....	51
<i>Figura 2.13: relazione tra costante di rimozione <math>k_T</math> e temperatura in un sistema a flusso superficiale (a), a flusso subsuperficiale (b) e in vasca di controllo (c).</i> .....	53
<i>Figura 2.14: rappresentazione del gruppo antrachinonico.</i> .....	58
<i>Figura 2.15: configurazione sperimentale di un sistema fitodepurativo a flusso ascendente.</i> .....	61
<i>Figura 2.16: andamento della concentrazione di AO7 lungo i letti UFCW.</i> .....	62
<i>Figura 2.17: assorbanza a 248 nm lungo i letti UFCW.</i> .....	62
<i>Figura 3.1: Schema a blocchi dell’impianto di depurazione Livescia.</i> .....	65
<i>Figura 3.2:Planimetria dell’impianto di depurazione Livescia.</i> .....	67
<i>Figura 3.3: Fotografia dell’impianto pilota di fitodepurazione (aprile 2010).</i> .....	68
<i>Figura 3.4: Schema della sezione di una vasca di fitodepurazione.</i> .....	69
<i>Figura 4.1: Andamenti dei solidi sospesi totali nel tempo e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova(b)della presente sperimentazione.</i> .....	81
<i>Figura 4.2: confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dei SST raggiunte nelle diverse prove.</i> .....	83
<i>Figura 4.3: Rendimento di rimozione dei solidi sospesi totali nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo(a)2010, (b) 2008.</i> .....	84
<i>Figura 4.4: Rendimento di rimozione dei solidi sospesi totali nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Phragmites (a)2010, (b) 2008.</i> .....	85
<i>Figura 4.5: Rendimento di rimozione dei solidi sospesi totali nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Iris (a)2010, e Typha (b) 2008.</i> .....	86

<i>Figura 4.6: Andamenti del COD nel tempo e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova(b) della presente sperimentazione.</i>	87
<i>Figura 4.7: confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio del COD raggiunte nelle diverse prove.</i>	89
<i>Figura 4.8: Rendimento di rimozione del COD nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo(a)2010, (b) 2008.</i>	90
<i>Figura 4.9: Rendimento di rimozione del COD nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Phragmites(a)2010, (b) 2008.</i>	91
<i>Figura 4.10: Rendimento di rimozione del COD nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Iris(a)2010, e Typha (b) 2008.</i>	92
<i>Figura 4.11: Andamenti del fosforo nel tempo e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova(b) della presente sperimentazione.</i>	94
<i>Figura 4.12: confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio del fosforo raggiunte nelle diverse prove.</i>	96
<i>Figura 4.13: Rendimento di rimozione del fosforo nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo(a)2010, (b) 2008.</i>	97
<i>Figura 4.14: Rendimento di rimozione del fosforo nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Phragmites(a)2010, (b) 2008.</i>	98
<i>Figura 4.15: Rendimento di rimozione del fosforo nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di (a) Iris 2010, (b)Typha 2008.</i>	99
<i>Figura 4.16: Valori di assorbanza di tre lunghezze d'onda registrati durante la prima prova della presente sperimentazione.</i>	100
<i>Figura 4.17: Valori di assorbanza di tre lunghezze d'onda registrati durante la seconda prova della presente sperimentazione.</i>	102
<i>Figura 4.18: confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dell'assorbanza per 426 nm raggiunte nelle diverse prove.</i>	104
<i>Figura 4.19: Rendimento di rimozione del colore 426 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo nel 2010(a) e nel 2008 (b).</i>	105
<i>Figura 4.20: Rendimento di rimozione del colore 426 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Phragmites nel 2010(a) e nel 2008 (b).</i>	106
<i>Figura 4.21: Rendimento di rimozione del colore 426 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Iris nel 2010(a) e Typha nel 2008 (b).</i>	107
<i>Figura 4.22: confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dell'assorbanza per 558 nm raggiunte nelle diverse prove.</i>	109
<i>Figura 4.23: Rendimento di rimozione del colore 558 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo nel 2010(a) e nel 2008 (b).</i>	110
<i>Figura 4.24: Rendimento di rimozione del valore di assorbanza per una lunghezza d'onda pari a 558 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo nel 2010(a) e nel 2008 (b).</i>	111
<i>Figura 4.25: Rimozione percentuale del colore 558 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Iris nel 2010(a) e Typha nel 2008 (b).</i>	112
<i>Figura 4.26: confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dell'assorbanza per 660 nm raggiunte nelle diverse prove.</i>	113
<i>Figura 4.27: Rendimento di rimozione del colore 660 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo nel 2010(a) e nel 2008 (b).</i>	114
<i>Figura 4.28: Percentuale residua del colore 660 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Phragmites nel 2010(a) e nel 2008 (b).</i>	115
<i>Figura 4.29: Rendimento di rimozione del colore 660 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Iris nel 2010(a) e Typha nel 2008 (b).</i>	116

<i>Figura 4.30: Andamenti temporali di ammoniaca(a), nitriti(b) e nitrati(c) e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova della presente sperimentazione. ....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 4.31: Andamento temporale dell'azoto totale e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova della presente sperimentazione. ....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 4.32: Composizione dell'azoto totale nelle tre vasche in ingresso ed al termine della prima prova della presente sperimentazione. ....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 4.33: Andamenti temporali di ammoniaca(a), nitriti(b) e nitrati(c) e percentuali di rimozione conseguite durante la seconda prova della presente sperimentazione. ....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 4.34: Andamento temporale dell'azoto totale e percentuali di rimozione conseguite durante la seconda prova della presente sperimentazione. ....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 4.35: Composizione dell'azoto totale nelle tre vasche in ingresso ed al termine della seconda prova della presente sperimentazione. ....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 4.36: Rendimenti di rimozione dell'ammoniaca nelle diverse vasche nelle prove delle sperimentazioni del 2008 e del 2010. ....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 4.37: Rendimenti di rimozione dei nitriti nelle diverse vasche nelle prove delle sperimentazioni del 2008 e del 2010. ....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 4.38: Rendimenti di rimozione dei nitrati nelle diverse vasche nelle prove delle sperimentazioni del 2008 e del 2010. ....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 4.39: Rendimenti di rimozione dell'azoto totale nelle diverse vasche nelle prove delle sperimentazioni del 2008 e del 2010. ....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.40: Bilancio dell'azoto relativo alle prove 1-2 e 3 della sperimentazione Bottarini-Girardi. ....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 4.41: Andamenti temporali dei tensioattivi anionici e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova(b) della presente sperimentazione. ....</i>	<i>133</i>
<i>Figura 4.42: confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dei tensioattivi anionici raggiunte nelle diverse prove. ....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 4.43: Rendimenti di rimozione dei tensioattivi anionici nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo(a)2010, (b) 2008. ....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 4.44: Rendimenti di rimozione dei tensioattivi anionici nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Phragmites (a)2010, (b) 2008. ....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 4.45: Rendimenti di rimozione dei tensioattivi anionici nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Iris 2010 (a) e Typha 2008 (b). ....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 4.46: Andamenti temporali dei tensioattivi non ionici e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova(b) della presente sperimentazione. ....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 4.47: confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dei tensioattivi non ionici raggiunte nelle diverse prove. ....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 4.48: Rendimenti di rimozione dei tensioattivi non ionici registrati in vasca di controllo nelle diverse fasi delle due sperimentazione (a)2010, (b) 2008. ....</i>	<i>144</i>
<i>Figura 4.49: Rendimenti di rimozione dei tensioattivi non ionici registrati in vasca Phragmites nelle diverse fasi delle due sperimentazione (a)2010, (b) 2008. ....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 4.50: Rendimenti di rimozione dei tensioattivi non ionici registrati in vasca Iris e Typha nelle diverse fasi delle due sperimentazione (a)2010, (b) 2008. ....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 4.51: Andamenti temporali dei nonilfenoli registrati durante la prima prova (a) e la seconda prova(b) della presente sperimentazione. ....</i>	<i>148</i>
<i>Figura 4.52: Rendimenti di rimozione dei tensioattivi non ionici registrati in vasca Iris e Typha nelle diverse fasi delle due sperimentazione (a)2010, (b) 2008. ....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 4.53: Confronto tra gli andamenti temporali delle concentrazioni di nonilfenoli in prova 1 del 2010 ed in prova 3 del 2008. ....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 4.54: Andamento dei nonilfenoli durante la fase 1 della presente sperimentazione : (a) controllo, (b) Phragmites, (c) Typha. A destra sono riportati i valori delle costanti di degradazione dei nonilfenoli</i>	

etossilati $K_{NPEO}$ ( $d^{-1}$ ), e dei nonilfenoli $K$ ( $d^{-1}$ ); le concentrazioni di equilibrio $C_{eq}$ ( $\mu g/l$ ); il coefficiente di correlazione $R^2$ . .....	155
<b>Figura 4.55:</b> Andamento dei nonilfenoli durante la fase 3 della sperimentazione Bottarini-Girardi: (a) controllo, (b) Typha. A destra sono riportati i valori delle costanti di degradazione dei nonilfenoli etossilati $K_{NPEO}$ ( $d^{-1}$ ), e dei nonilfenoli $K$ ( $d^{-1}$ ); le concentrazioni di equilibrio $C_{eq}$ ( $\mu g/l$ ); il coefficiente di correlazione $R^2$ . .....	156
<b>Figura 4.56:</b> Andamento dei nonilfenoli durante la fase 2 della presente sperimentazione : (a) controllo, (b) Phragmites, (c) Typha. A destra sono riportati i valori delle costanti di degradazione dei nonilfenoli $K$ ( $d^{-1}$ ); le concentrazioni di equilibrio $C_{eq}$ ( $\mu g/l$ ); il coefficiente di correlazione $R^2$ . .....	158
<b>Figura 4.57:</b> Andamento dei nonilfenoli durante la prima fase di sperimentazione del 2008 in vasca di controllo. A destra sono riportati i parametri $K$ ( $d^{-1}$ ) e $C_{eq}$ ( $\mu g/l$ ). .....	159
<b>Figura 4.58:</b> Andamento dei nonilfenoli durante la fase 2 della sperimentazione del 2008 : (a) controllo, (b) Phragmites, (c) Typha. A destra sono riportati i valori delle costanti di degradazione dei nonilfenoli $K$ ( $d^{-1}$ ); le concentrazioni di equilibrio $C_{eq}$ ( $\mu g/l$ ); il coefficiente di correlazione $R^2$ . .....	160

## Indice delle tabelle

<b>Tabella 2.1:</b> carichi annullati (kg/anno) di: NP, NP[1-3]EO e NP[4-9]EO nel fiume Texcoco in Messico, con relative percentuali di abbattimento .....	33
<b>Tabella 2.2:</b> distribuzione dei nonilfenoli (NP) nella massa d'acqua e nella rizosfera ed efficienza di rimozione del NP durante la sperimentazione. ....	37
<b>Tabella 2.3:</b> : condizioni operative dei reattori di fitodepurazione. ....	60
<b>Tabella 3.1:</b> caratteristiche impiantistiche dell'impianto Livescia. ....	66
<b>Tabella 4.1:</b> dati di durata, numero di giorni di analisi, temperatura del refluo e pH nelle 2 prove della presente sperimentazione. ....	79
<b>Tabella 4.2:</b> dati di durata, numero di giorni di analisi, temperatura del refluo e pH nelle 2 prove della sperimentazione Bottarini-Girardi.....	79
<b>Tabella 4.3:</b> percentuali di rimozione dei solidi sospesi totali e concentrazioni rilevate al quarto giorno, e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti nella presente sperimentazione. ....	81
<b>Tabella 4.4:</b> percentuali di rimozione dei solidi sospesi totali e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione 2010 per un HRT pari a 4 giorni e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti ...	83
<b>Tabella 4.5:</b> percentuali di rimozione del COD e concentrazioni rilevate al quarto giorno della presente sperimentazione e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti. ....	87
<b>Tabella 4.6:</b> percentuali di rimozione del COD e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi per un HRT pari a 4 giorni, e le concentrazioni ed i rendimenti di equilibrio ottenuti. ...	89
<b>Tabella 4.7:</b> percentuali di rimozione del fosforo e concentrazioni rilevate nei giorni significativi delle due prove della presente sperimentazione e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti. ....	94
<b>Tabella 4.8:</b> percentuali di rimozione del fosforo e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi per un HRT pari a 4 giorni, e concentrazioni di equilibrio ottenute. ....	96
<b>Tabella 4.9:</b> percentuali di rimozione dei tre colori e valori di assorbanza rilevati per un HRT pari a 4 giorni ed all'equilibrio. ....	101
<b>Tabella 4.10:</b> percentuali di rimozione dei tre colori e valori di equilibrio ottenuti per l'assorbanza nella seconda prova della presente sperimentazione. ....	103
<b>Tabella 4.11:</b> percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate per la lunghezza d'onda pari a 426 nm per un HRT pari a 4 giorni, e valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti nelle prove del 2008. ....	104

<i>Tabella 4.12: percentuali di rimozione e valori di assorbanza rilevati per la lunghezza d'onda pari a 558 nm per un HRT pari a 4 giorni, e valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti, nelle prove del 2008. ....</i>	<b>108</b>
<i>Tabella 4.13: percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate per la lunghezza d'onda pari a 660 nm per un HRT pari a 4 giorni, e valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti, nelle prove del 2008. ....</i>	<b>113</b>
<i>Tabella 4.14: percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate per i composti dell'azoto al giorno 4 ed alla fine della prima fase di sperimentazione. ....</i>	<b>119</b>
<i>Tabella 4.15: percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate per i composti dell'azoto al giorno 4 ed alla fine della seconda fase di sperimentazione. ....</i>	<b>123</b>
<i>Tabella 4.16: percentuali di rimozione dell'azoto totale rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi in giorni confrontabili con quelli della presente sperimentazione, e concentrazioni iniziali e per HRT prossimo a 30 giorni. ....</i>	<b>131</b>
<i>Tabella 4.17: percentuali di rimozione dei tensioattivi anionici e concentrazioni rilevate nei giorni significativi e le concentrazioni ed i rendimenti di equilibrio ottenuti. ....</i>	<b>134</b>
<i>Tabella 4.18: percentuali di rimozione dei tensioattivi anionici e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi per un HRT pari a 4 giorni e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti. ....</i>	<b>136</b>
<i>Tabella 4.19: percentuali di rimozione dei tensioattivi non ionici, concentrazioni rilevate per un HRT pari a 4 e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti. ....</i>	<b>141</b>
<i>Tabella 4.20: percentuali di rimozione dei tensioattivi non ionici e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi per un HRT pari a 4 giorni, e valori delle concentrazioni e dei rendimenti di equilibrio ottenuti. ....</i>	<b>143</b>
<i>Tabella 4.21: concentrazioni dei nonilfenoli rilevate al giorno 14 e al giorno 30 della prova 1; percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate al giorno 1, al giorno 4 e al giorno 11 ed alla fine della prova 2. ....</i>	<b>149</b>
<i>Tabella 4.22: percentuali di rimozione dei nonilfenoli e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi al giorno 4 ed alla fine delle tre prove. ....</i>	<b>151</b>

## *Indice degli allegati*

<b>ALLEGATO 1: Metodologie di analisi degli inquinanti.....</b>	<b>171</b>
---	------------



## *Abstract*

Nel presente elaborato è stata valutata l'utilità di trattamenti terziari con macrofite per la depurazione spinta dell'effluente dall'impianto convenzionale Livescia di Fino Mornasco (CO), caratterizzato dalla presenza di reflui provenienti dall'industria tessile. Lo studio è stato effettuato su di un sistema di fitodepurazione a flusso sub superficiale orizzontale a scala pilota, costituito da tre vasche in parallelo, una di controllo (priva di piante) e due piantumate rispettivamente con le macrofite *Phragmites australis* ed *Iris pseudacorus*. Il sistema è alimentato attraverso un ricircolo del refluo contenuto all'interno di tre serbatoi di accumulo, così da valutare gli effetti della depurazione per tempi di residenza idraulici corrispondenti alla durata delle prove effettuate (2 prove della durata di 30 giorni ciascuna, effettuate tra dicembre 2009 e aprile 2010). Oltre allo studio dei rendimenti e meccanismi di rimozione degli inquinanti tradizionali (COD, SST e nutrienti) è stata rivolta attenzione ai meccanismi di rimozione degli inquinanti tipici del settore tessile (coloranti, tensioattivi, nonilfenoli). Sono inoltre stati effettuati confronti con prove effettuate tra ottobre 2007 e marzo 2008, con le stesse modalità di ricircolo (ma caratterizzate dalla presenza di *Typha latifolia* anziché di *Iris pseudacorus*) così da verificare l'evoluzione nel tempo dei meccanismi di rimozione degli inquinanti che avvengono all'interno dei sistemi di fitodepurazione.

Le prestazioni depurative ottenute, anche per basse temperature, sono risultate elevate, a prescindere dalla presenza delle macrofite, che hanno leggermente influenzato la rimozione dei nutrienti, dei coloranti, e dei tensioattivi. Le macrofite che hanno determinato una maggiore depurazione sono risultate *Iris* e *Typha*, caratterizzate da condizioni vegetative migliori delle *Phragmites* in entrambe le sperimentazioni. Nel tempo si è verificata una progressiva diminuzione dei meccanismi di rimozione di tipo fisico-chimico, come adsorbimento, sedimentazione e filtrazione, dovuta da una progressiva saturazione del mezzo di riempimento costituente i letti di fitodepurazione.

# Introduzione

La fitodepurazione è un sistema di depurazione naturale estensiva a basso impatto ambientale, di semplice realizzazione e gestione, collocato generalmente a valle di sistemi depurativi convenzionali. La sua azione segue il principio di auto depurazione tipico degli ambienti acquatici, e si esplica attraverso specifiche interazioni che avvengono tra suolo, piante e popolazioni batteriche, portando a buoni rendimenti di rimozione dei microinquinanti e dei macroinquinanti d'interesse a costi contenuti.

Il presente studio si inserisce in un ampio progetto avente la funzione di fornire dati utili alla progettazione preliminare di un sistema di fitodepurazione per l'affinamento delle acque reflue civili ed industriali (riguardanti soprattutto il settore della nobilitazione tessile), recapitate nel bacino del torrente Lura, attraverso la valutazione delle prestazioni di impianti pilota realizzati con il contributo della Fondazione Cariplo. I partner di questo progetto sono il Consorzio Parco del Lura, assieme ai comuni di Bulgarograsso e Guanzate, a Lariana Depur, alla sezione ambientale del DIIAR del Politecnico di Milano e all'area ecologica del Disat dell'Università di Milano Bicocca. Le attività di ricerca svolte dal Politecnico e dall'UniMi si svolgono su piloti operanti in condizioni differenti, collocati presso l'impianto di depurazione Livescia, gestito dalla società Lariana Depur e situato presso il comune di Fino Mornasco (CO). Esso recapita le acque depurate nella roggia Livescia, che si trova spesso in condizioni di secca o di portate molto ridotte svolgendo perciò una funzione di diluizione del refluo spesso minima se non nulla. La roggia dopo qualche chilometro alimenta il torrente Lura, la cui qualità è già parzialmente compromessa dall'apporto fornito dai reflui trattati più a valle dall'impianto Alto Lura di Bulgarograsso, gestito dalla medesima società, portando ad una forte compromissione della qualità dell'ecosistema del bacino del torrente, e con esso della flora e della fauna locale.

Nel seguente elaborato sono stati presi in esame i risultati ottenuti su un impianto pilota di fitodepurazione di piccole dimensioni, costituito da tre vasche di dimensioni indicative riempite di materiale lapideo di granulometria variabile, due delle quali piantumate rispettivamente con le macrofite radicate *Phragmites australis* ed *Iris pseudacorus*, e la restante vasca mantenuta senza vegetazione, assumendo la funzione di vasca di controllo. Tutte e tre le vasche sono state mantenute in condizioni di ricircolo e gestite in modo da

mantenere un tempo di residenza pari a 2 giorni, prelevando da appositi contenitori il refluo di origine civile ed industriale in essi stoccato, e derivante dall'uscita dei trattamenti del depuratore Livescia.

Gli inquinanti analizzati sono stati sia di tipo tradizionale (solidi sospesi, nutrienti e COD) che inquinanti specifici del settore della nobilitazione tessile, come coloranti, tensioattivi e nonilfenoli (sostanze tossiche e persistenti utilizzate come componente dei tensioattivi non ionici).

Oltre al prelievo a tempi regolari e all'analisi degli inquinanti in uscita dall'impianto pilota, con le relative considerazioni sull'efficacia o meno del processo di fitodepurazione, sono stati effettuati:

- un aggiornamento bibliografico riguardante le prestazioni depurative dei sistemi di fitodepurazione nei confronti degli inquinanti specifici (tensioattivi, nonilfenoli e coloranti);
- un confronto con i risultati ottenuti in una precedente sperimentazione, (*Bottarini & Girardi 2008*), effettuato sullo stesso impianto pilota ma in condizioni differenti. Nella precedente sperimentazione infatti anziché l' *Iris pseudacorus* è stata utilizzata l'essenza vegetale *Typha latifolia*, sono state dosate quantità differenti di inquinanti specifici per valutarne la rimozione ad opera delle piante, ed ovviamente le condizioni climatiche delle prove sono differenti da quelle che hanno riguardato la presente attività.
- un approfondimento sulle cinetiche di rimozione dei nonilfenoli etossilati e nonilfenoli semplici.

La strutturazione dell'elaborato si divide in 4 capitoli: nel capitolo 1 vengono espresse considerazioni generali riguardanti le caratteristiche strutturali ed i principali meccanismi di azione dei sistemi di fitodepurazione; nel capitolo 2 viene trattato un approfondimento ed aggiornamento bibliografico riguardante le prestazioni depurative dei sistemi di fitodepurazione su inquinanti di specifici (tensioattivi, coloranti e nonilfenoli); nel capitolo 3 vengono descritti il contesto in cui è calato l'impianto pilota di fitodepurazione e le modalità con cui sono state svolte le attività di sperimentazione; nel capitolo 4 vengono discussi i risultati delle attività di monitoraggio sugli inquinanti presi in esame e vengono confrontati con i risultati di un'attività sperimentale svolta precedentemente sullo stesso impianto pilota ma a condizioni differenti.

# Capitolo 1

## 1 La fitodepurazione

### 1.1 Considerazioni generali

La fitodepurazione è un processo naturale di depurazione che sfrutta l'azione combinata di suolo, vegetazione e popolazioni batteriche che svolgono una funzione di filtrazione naturale degli inquinanti alimentati con il refluo. Assieme ai lagunaggi ed ai sistemi di subirrigazione si colloca all'interno del panorama dei trattamenti naturali estensivi, solitamente utilizzati come fase di affinamento a valle dei trattamenti convenzionali o come trattamento dei reflui primari (*constructed wetlands*), o anche come ricostruzione di aree umide esistenti (*reconstructed wetlands*) o di trattamento di acque superficiali e aree umide naturali (*natural wetlands*).

La realizzazione di questi sistemi è generalmente effettuata mediante la sagomatura del terreno che dev'essere rivestito con una barriera impermeabile naturale (argilla) o artificiale (geomembrana), così da mantenere protetta la falda sotterranea da fenomeni d'inquinamento. Le principali categorie su cui possono essere divisi i sistemi di fitodepurazione sono due e sono basate sulla modalità di avanzamento del refluo all'interno del letto, che può essere a flusso superficiale o a flusso sub superficiale (rispettivamente orizzontale o verticale).

Le specie vegetali comunemente utilizzate nei sistemi di fitodepurazione sono dette macrofite, ed in funzione della tipologia del flusso del refluo alimentato possono essere distinte in:

- macrofite galleggianti, tra cui la *Lemna Minor* (lenticchia d'acqua), l'*Eichornia crassipes* (giacinto d'acqua);
- macrofite sommerse, tra cui il *Potamogeton crispus*;
- macrofite radicate emergenti, tra cui la *Phragmites australis*, la *Typha latifolia* e l'*Iris pseudacorus*;

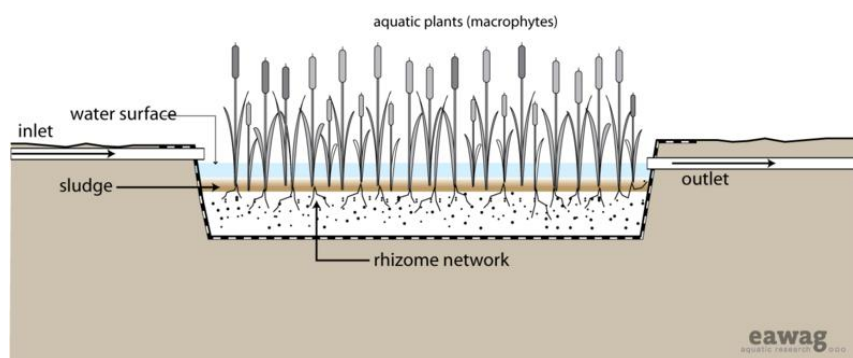
Tra i vantaggi principali offerti da questi sistemi di depurazione si possono riconoscere oltre agli aspetti prettamente depurativi, l' ottimo inserimento nel contesto paesaggistico circostante, ed il contenimento dei costi d'impianto e di gestione; inoltre possono essere generati benefici secondari o indiretti, come la creazione di nuovi ecosistemi ed habitat naturali per specie animali e vegetali, accostati ad un possibile recupero qualitativo con possibili utilizzi ricreativi e didattici.

Per contro richiedono ingombri planimetrici molto elevati, visti gli alti tempi di permanenza idraulici per ottenere livelli depurativi adeguati, e sono fortemente dipendenti dalle condizioni climatiche con una diminuzione dei livelli depurativi associata alla diminuzione dell'attività vegetativa in corrispondenza delle stagioni invernali. Tali aspetti rendono più difficile l'impiego di questi processi depurativi come trattamenti autonomi, mentre più spesso sono utilizzati come trattamenti di affinamento.

## 1.2 I sistemi di fitodepurazione

### Sistemi a Flusso Superficiale ( FWS: Free Water Surface)

Nei sistemi a flusso superficiale il refluo scorre sopra la superficie del letto con un'esposizione diretta all'atmosfera e alla luce solare (figura 1.1).



**Figura 1.1:** Sezione di un sistema a flusso superficiale orizzontale(www.akvo.org)

Il battente idrico è a quota 10-45 centimetri dal fondo del bacino e il canale o bacino impermeabilizzato è riempito con il terreno che ha la sola funzione di accogliere l'apparato radicale delle specie piantumate. Solitamente viene mantenuta una pendenza costante, compresa tra lo 0,3 e il 2%, in grado di agevolare il deflusso del refluo, e rapporti tra lunghezza e larghezza superiori a 10.

Tramite questo sistema possono essere raggiunti rendimenti di rimozione dei solidi sospesi elevati, la cui sedimentazione è facilitata dalle condizioni di esercizio del sistema, come acqua poco profonda, bassa turbolenza mantenuta dalla presenza della vegetazione e alti tempi di residenza idraulica, variabili dai 3 ai 10 giorni (Ree et al., 1988). Gli elevati tempi di permanenza portano però alla necessità di ampi ingombri superficiali, dell'ordine di 3,5-5,5 m<sup>2</sup>/AE per i reflui secondari e più di 10 m<sup>2</sup>/AE, rendendo questi sistemi più appropriati se applicati alla depurazione dei reflui provenienti da piccoli centri urbani o di comunità rurali.

Gli agenti patogeni possono essere rimossi con moderate efficienze grazie al decadimento naturale, la sedimentazione e la radiazione UV, mentre popolazioni batteriche disperse o adese ai tessuti vegetali sommersi (pellicola biologica epifitica) svolgono una funzione depurativa biologica nei confronti di nutrienti e sostanze di natura organica.

Oltre agli elevati ingombri planimetrici, tra i limiti di questi sistemi depurativi si riscontrano: una possibile inadeguata attività dei batteri aerobici nei confronti di alcuni inquinanti come il BOD, per via di una limitata presenza di ossigeno disciolto nel refluo; la possibilità di avere problemi di odori e di proliferazione di insetti; nelle aree caratterizzate da climi rigidi si può verificare un'interruzione dell'attività biologica a causa della formazione di uno strato di ghiaccio. Per ovviare a questi problemi solitamente si riservano questi sistemi come trattamenti di affinamento a seguito di processi più spinti in grado di alleggerire il carico di inquinanti entranti nel sistema.

### **Sistemi a Flusso Sub-Superficiale (SFS: Sub Surface Flow System)**

Questi sistemi, chiamati anche "reed bed" o "root zone" (Vismara et al., 1998) consistono in un bacino o canale impermeabilizzato per impedire la percolazione nel sottosuolo, in cui il refluo da depurare scorre qualche centimetro al di sotto della superficie del letto di materiale inerte costituito da sabbia o più comunemente da ghiaia per impedire fenomeni d'intasamento. Il letto di inerti oltre a sostenere la vegetazione accogliendone l'apparato radicale, agisce da supporto per il biofilm batterico, influenza il flusso idrico evitando cortocircuiti idraulici, e svolge un'azione setacciante nei confronti dei solidi sospesi.

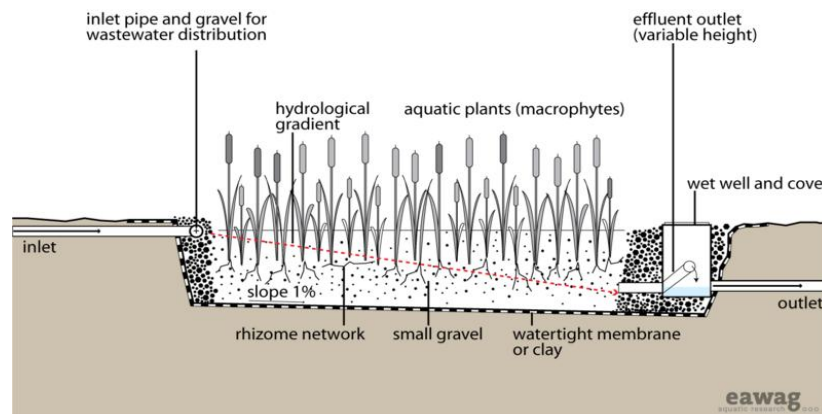
I sistemi SFS hanno diversi vantaggi rispetto agli FWS. Avendo un livello idrico mantenuto al di sotto della superficie del letto vi è uno scarso rischio di formazione di cattivi odori e di proliferazione di insetti, si ha un maggiore isolamento termico del refluo da depurare, che sarà meno soggetto a fenomeni di congelamento durante le stagioni più rigide, e grazie al substrato di inerti offre una maggiore superficie utile allo sviluppo del biofilm consentendo a questo sistema di occupare superfici minori per unità di refluo da depurare.

La vegetazione più comunemente utilizzata è la *Phragmites*, ma possono essere utilizzate anche essenze come: *Thypha*, *Scirpus* ed *Iris*. La caratteristica comune di questi vegetali acquatici è che hanno un abbondante e fitto sviluppo radicale in grado di far distribuire al meglio il flusso sub-superficiale del sistema, e di trasferire l'ossigeno necessario per la nitrificazione e la rimozione di sostanze organiche da parte dei batteri. Ottime prestazioni si possono attribuire alla rimozione di BOD, TSS, e sostanze nutrienti, ma a seconda della modalità con cui viene condotto lo scorrimento del refluo all'interno del letto (o

orizzontalmente o verticalmente), il sistema può assumere caratteristiche e prestazioni differenti.

## Sistemi a Flusso Sub-Superficiale Orizzontale (H-SFS: Horizontal Sub-Surface Flow System)

In questi sistemi (figura 1.2) il flusso è mantenuto dai 5 ai 15 cm al di sotto della superficie del letto di inerti, e grazie ad una leggera pendenza del fondo (1% circa) , si sposta orizzontalmente dalla sezione d'ingresso a quella d'uscita.



**Figura 1.2:** Sezione di un sistema a flusso sub-superficiale orizzontale ([www.akvo.org](http://www.akvo.org))

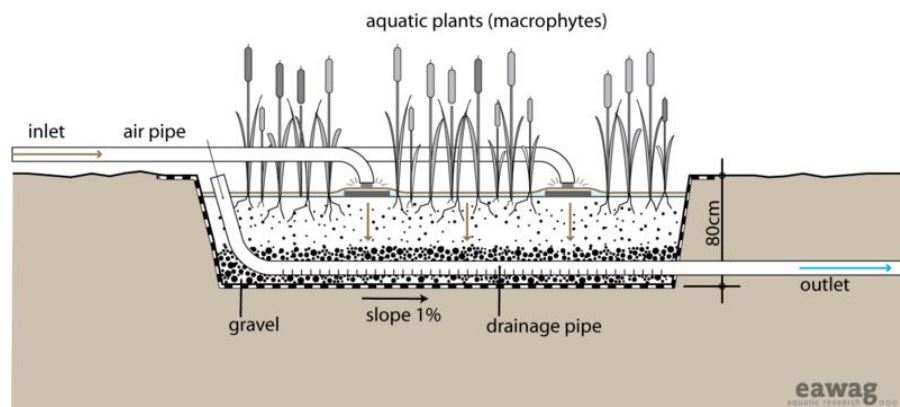
La distribuzione granulometrica del letto non è omogenea in quanto nella sezione d'ingresso come in quella di uscita viene utilizzato materiale di dimensioni maggiori rispetto alla parte centrale, per permettere una ripartizione omogenea del flusso di reflu, ostacolando la formazione di vie preferenziali. Anche se un materiale a granulometria fine come la sabbia, offrirebbe una maggiore superficie specifica di attecchimento per le biomasse, solitamente si utilizza ghiaia per ridurre le possibilità d'intasamento, da evitare anche grazie all'utilizzo di pretrattamenti come fosse settiche e vasche Imhoff. Solitamente non c'è la necessità di sviluppare le vasche molto in profondità, siccome l'attività batterica è concentrata maggiormente nelle zone più fittamente radicate, solitamente estese fino ad una profondità di 40-60 cm. L'altezza dell'uscita del reflu dovrebbe poter essere regolabile in modo tale che l'altezza dello strato superficiale di reflu possa essere regolata per ottimizzare le prestazioni del trattamento.



Una caratteristica molto rappresentativa dei sistemi H-SFS è la presenza di zone aerobiche che si formano attorno alla rizosfera, in cui si sviluppano popolazioni batteriche aerobiche (come i batteri autotrofi nitrificanti) in grado di ossidare l'azoto ammoniacale a nitriti e nitrati. Nelle zone anossiche più lontane dalle radici invece avviene il processo di denitrificazione dei nitrati con la formazione di azoto molecolare gassoso da parte dei batteri eterotrofi anossici. L'ossigeno però, essendo presente a basse concentrazioni e solo in corrispondenza dell'apparato radicale, risulta insufficiente ad una ossidazione della sostanza organica contemporanea alla denitrificazione, perciò l'azoto in questi sistemi è difficilmente rimovibile, se non alimentato già in forma nitrica. I tempi di ritenzione idraulica necessari per ottenere un adeguato livello depurativo non possono essere inferiori a due giorni (Pergetti,1995).

### **Sistemi a Flusso Sub-Superficiale Verticale (V-SFS: Vertical Sub-Surface Flow System)**

A differenza dei sistemi H-SFS, il refluo scorre dall'alto verso il basso attraverso la matrice porosa costituita da inerti, andando a confluire in una rete di drenaggio per lo scarico situato sul fondo del letto (figura 1.3). Sono sistemi più complessi rispetto ai precedenti e richiedono una progettazione ed una gestione più complicata e dispendiosa.



**Figura 1.3:** Sezione di un sistema a flusso sub-superficiale verticale(www.akwo.org).

Il ruolo primario della vegetazione è quello di mantenere la permeabilità del letto e di fornire un habitat per i microorganismi, ed il letto è solitamente costituito da uno strato di ghiaia di almeno 20 cm (per agevolare il drenaggio), seguito da strati di materiale inerte più fine

(sabbia e ghiaia fine), risentendo in minor misura dei problemi di intasamento, anche se la presenza di trattamenti preliminari atti ad eliminare i solidi sospesi è sempre necessaria.

La differenza fondamentale tra un sistema a flusso verticale ed uno a flusso orizzontale non sta semplicemente nella direzione del flusso, ma piuttosto nelle condizioni aerobiche che si vengono a creare. L'alimentazione del refluo avviene infatti in maniera intermittente (4-10 volte al giorno) portando all'alternarsi di condizioni di saturazione e privazione di refluo nel letto e, di conseguenza, all'alternarsi di condizioni aerobiche e anaerobiche che favoriscono i processi di nitrificazione, denitrificazione e di adsorbimento del fosforo. La frequenza con cui viene alimentato il refluo deve essere tale da consentire al flusso precedente di percolare completamente attraverso il letto filtrante, cosicchè l'ossigeno abbia il tempo di diffondersi adeguatamente attraverso il letto e riempirne le porosità. L'intermittenza del flusso porta alla necessità di utilizzare almeno due vasche in parallelo così da far coincidere la fase di riempimento di una con quella di svuotamento dell'altra (Platzer,1996).

## 1.3 L'importanza di suolo e vegetazione nei sistemi di fitodepurazione

Piante e suolo svolgono congiuntamente un'azione di depurazione dei diversi tipi di inquinanti entranti nel sistema fitodepurativo.

In genere possono essere utilizzate tutte le tipologie di piante acquatiche, scelte in funzione delle caratteristiche climatiche a cui esse meglio si adattano, e si dividono in macrofite: liberamente natanti (*Pleustofite*), sommerse ed ancorate al fondo (*Idrofite*), radicate ed emergenti (*Elofite*) e microfite. I vegetali più adattabili ed efficienti dal punto di vista depurativo sono: macrofite emergenti come *Phragmites (communis o australis)*, *Typha (domingensis, latifolia, orientalis)* e *Scirpus (lacustris e robustus)*; macrofite sommerse come *Myriophyllum spicatum* e piante flottanti come *Lemna (minor, gibba)* ed *Eichornia crassipes*.

I suoli utilizzati per queste tipologie di sistemi sono interessati da condizioni come: ridotta esposizione all'atmosfera, bassa concentrazione di ossigeno e continuo apporto di materiale organico putrescibile, prendendo perciò la definizione di "Hydric Soil". I suoli inoltre si distinguono in due principali categorie, che sono: suolo organico, caratterizzato da un contenuto di carbonio organico superiore al 12-20%, e suolo minerale con un contenuto di carbonio organico inferiore al 12-20%. Il suolo organico pur essendo solitamente caratterizzato da una porosità maggiore rispetto a quello minerale, può presentare una conducibilità idraulica anche decisamente bassa, con impedimenti al regolare flusso d'acqua. Esso, però, è in grado di contenere un maggior volume d'acqua, incrementando il tempo di residenza idraulico nel sistema.

Le macrofite utilizzate, per essere adatte ad uno sviluppo in suoli interessati da una continua alimentazione di reflui contenenti inquinanti, e per poter svolgere un'adeguata funzione depurativa, devono possedere determinate caratteristiche, come: una buona resistenza ad elevati carichi organici ed alla presenza di sostanze tossiche nei reflui; una buona capacità di assorbimento ed immagazzinamento di nutrienti (carbonio, azoto e fosforo); un notevole sviluppo radicale per garantire una buona conducibilità idraulica e per avere una maggiore superficie di contatto con il refluo, e la capacità di assorbire ed immagazzinare la maggior parte dei nutrienti nell'apparato radicale (fino al 90% della capacità totale) così che in

corrispondenza della caduta delle parti aeree durante il riposo vegetativo, non si abbia un eccessivo rilascio di nutrienti nel suolo in grado di causare interferenze con la depurazione.

Lo sviluppo della vegetazione è influenzato particolarmente anche dalle proprietà chimico-fisiche del suolo, che influiscono anche sull'assimilazione degli inquinanti. Tali proprietà si differenziano a seconda della tipologia di terreno. Per quanto riguarda i suoli minerali può essere effettuata una classificazione in base al diametro medio del materiale: argilla, limo, sabbia e ghiaia. Le argille sono costituite da materiale molto fine ed hanno i vantaggi di presentare un'enorme superficie di attecchimento per le pellicole biologiche, di avere ottime capacità di adsorbimento di fosforo e metalli, e di essere caratterizzate da un maggior contenimento di nutrienti rispetto agli altri suoli.

Per contro l'estrema finezza del materiale che le compone determina una bassa conducibilità idraulica con un'elevata possibilità di formazione di intasamenti e di cortocircuiti idraulici nel letto. La sua struttura densa inoltre può provocare interferenze con lo sviluppo radicale nel terreno. Questi aspetti negativi portano ad un difficile utilizzo delle argille all'interno dei sistemi di fitodepurazione. Sabbia e ghiaia invece, pur avendo scarse superfici di contatto date le dimensioni maggiori, e pur essendo incapaci di trattenere nutrienti sulla superficie, sono ideali dal punto di vista idraulico e perciò si adattano meglio alle necessità dei sistemi fitodepurativi.

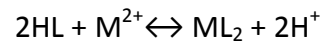
I suoli organici invece sono caratterizzati da una velocità di rimozione del materiale organico minore rispetto a quella d'ingresso nel sistema (Buol et al.,1980). Si creano per scarse concentrazioni di ossigeno disciolto e di nutrienti, o per elevati tassi di fissazione del carbonio organico da parte delle piante. La classificazione di questi suoli non è di tipo granulometrico in quanto sarebbe necessario svolgere un'essiccazione del materiale, che ne andrebbe ad alterare la struttura chimico fisica. Il parametro di classificazione utilizzato in questo caso è il grado di decomposizione che distingue tre categorie di suolo organico: il *Fibrist* (torba), in cui meno di un terzo della materia organica è stata decomposta; il *Saprist*, in cui più di due terzi della materia organica sono stati decomposti, ed *Hemist*, ossia suolo intermedio tra *fibrist* e *saprist*. Solitamente i suoli organici saturi sono caratterizzati da una conducibilità idraulica compresa tra 0,1 e 10 m/d, confrontabile con quella dei suoli minerali. Ad una maggiore decomposizione del terreno corrisponde però una maggiore densità, perciò terreni come i *saprist* possono avere una conducibilità idraulica anche minore di quella dei suoli argillosi (Buol et al., 1980). Nei suoli organici che non sono completamente

saturo si può verificare un abbassamento della conducibilità idraulica anche di due ordini di grandezza rispetto all'intervallo caratteristico delle condizioni di saturazione del terreno.

Le macrofite insediate su queste tipologie di terreno, oltre a svolgere una funzione importante per quanto riguarda il mantenimento di un assetto idraulico ottimale all'interno del sistema e il mantenimento di una distribuzione ottimale del materiale granulometrico costituente il letto, sono in grado di svolgere altre importanti funzioni tra cui: una riduzione della velocità del refluo favorendo la sedimentazione dei solidi sospesi ed aumentando il tempo di residenza idraulica; una riduzione dei rischi di erosione e di risospensione del sedimento, tutelando il sistema dal pericolo di ostruzione; un assorbimento dei nutrienti presenti nel refluo, utilizzati per la crescita; ed il rilascio di una piccola porzione di ossigeno trasportato nella pianta, da parte delle radici nella rizosfera ad esse adiacente. Questo processo è molto importante in quanto impedisce l'instaurarsi di fenomeni fermentativi con la liberazione di sostanze tossiche ed odorose ( come  $H_2S$  ed acidi organici) e rende possibile lo sviluppo di microflora batteriche aerobiche in grado di degradare il COD in ingresso al sistema e di nitrificare l'azoto ammoniacale. La quantità di ossigeno rilasciato varia in funzione di diversi fattori come: la specie considerata; la distanza dall'apice della radice (rilascio maggiore in zona sub apicale); l'età della pianta; la concentrazione interna di ossigeno; e la domanda di ossigeno del substrato circostante. Il meccanismo di trasporto e circolazione di ossigeno all'interno dei vegetali è garantito da tre importanti fenomeni che sono: la diffusione molecolare passiva secondo gradiente di concentrazione; la convezione di aria negli spazi interni delle piante; e la convezione per il fenomeno Venturi indotto (ossia il richiamo di ossigeno verso i rizomi sotterranei per differenza di pressione, con fuoriuscita dello stesso dalle parti alte della chioma) (Brix, 1993).

Come per le piante anche il suolo svolge funzioni più specifiche oltre a quelle di semplice accumulo di materiale sedimentabile contenuto nel flusso (che avviene soprattutto nella prima parte del letto). All'interno dei suoli infatti possono avvenire scambi cationici che portano alla formazione di legami chimici in grado di trattenere diversi composti all'interno della matrice idratata del letto. Per capacità di scambio cationico (solitamente misurata in  $m_{eq}/g_{ss}$ ) s'intende il numero di ioni metallici che possono essere trattenuti da un campione di suolo totalmente protonato (es. torba  $CSC \approx 1,0 \div 1,5 m_{eq}/g$ ) (Kadlec et al., 1986) . Il meccanismo di scambio avviene attraverso la sostituzione degli ioni positivi legati al suolo o ai sedimenti, con uno stesso ione positivo presente in forma disciolta. I gruppi attivi

funzionali ossidrilici e carbossilici idrofili, posseduti dalle sostanze umiche nel sistema, fungono da sito attivo per lo scambio. Esistono anche sostanze umiche non polari e idrofobiche che portano alla formazione di micelle, ossia gruppi di molecole con le parti apolari unite al centro e quelle cariche negativamente esposte sulla superficie (Wershaw et al., 1986). Qui si possono associare metalli ed altri ioni positivi seguendo la reazione:



## 1.4 Le macrofite utilizzate nella fase di sperimentazione

Durante la fase di sperimentazione sono state utilizzate macrofite emergenti delle specie *Phragmites australis* ed *Iris pseudacorus*. Quest'ultima essenza è stata utilizzata in sostituzione della specie *Typha latifolia*, presente nella sperimentazione effettuata in precedenza.

### ***Phragmites australis***



**Figura 1.4** : Immagine di *Phragmites australis*.

La *Phragmites australis* (figura 1.4) detta anche cannuccia di palude è una pianta erbacea rizomatosa perenne della famiglia delle *Poaceae*. Questa specie è diffusa in tutte le regioni temperate e tropicali del mondo e si sviluppa in densi canneti in prossimità di paludi e aree umide, sulle sponde di laghi, stagni, fossati, e in terreni incolti bagnati. Il suo fusto rigido ed eretto del diametro di circa un centimetro presenta rami ascendenti e piuttosto densamente fioriti e può crescere anche fino a 4 metri di altezza. E' dotata di robusti rizomi striscianti, spesso anche con stoloni che formano un fitto intreccio nel substrato propagandosi anche fino a 4 m. Le sue foglie sono ampie e laminari, lunghe dai 15 ai 60 cm, larghe da 1 a 6 cm, glabre, verdi o glauche e con le guaine che si sovrappongono. L'infiorescenza (la fioritura avviene tra luglio ed ottobre) è una pannocchietta di colore bruno violaceo e lunga fino a 40

cm, che racchiude 3-8 fiori ermafroditi ridotti al solo pistillo. E' particolarmente comune in ambienti alcalini, ed è in grado di tollerare acque salmastre. Dagli internodi dei rizomi, ad ogni nuova primavera, compaiono i nuovi germogli. Ogni giorno la crescita può avere tassi superiori ai 3 cm. Si adatta anche in acque fortemente eutrofizzate ed ha una buona resistenza alla siccità. La scarsità di acqua si traduce in una crescita limitata della specie, con foglie e fusto più piccoli rispetto alle dimensioni altrimenti osservabili in condizioni di buona disponibilità idrica (Pagter *et al.*, 2005). Per queste sue caratteristiche è molto diffusa nei sistemi di fitodepurazione.

### ***Iris pseudacorus***



**Figura 1.5** :Immagine di *Iris pseudacorus*.

L'*Iris pseudacorus* (figura 1.5) è una pianta erbacea perenne originaria dell'Europa, dell'Asia occidentale e del nord-ovest dell'Africa, chiamata volgarmente "Acoro adulterino" o "Acoro falso", per la somiglianza delle sue foglie con quelle dell' "Acoro calamo" . Solitamente cresce fino a 1-1,5 m di altezza (più raramente fino a 2 m) e possiede un rizoma strisciante carnoso, robusto e ramificato, posto appena sotto il livello del suolo ed in grado di ramificare e produrre giovani getti ogni anno. Il suo fusto è cilindrico e compatto, ed ha foglie ensiformi che possono raggiungere una lunghezza di 90 cm e larghezza di 3 cm. I fiori, che compaiono da aprile a luglio, hanno un diametro variabile dai 7 ai 10 cm, possiedono una forma



particolare, sono di colore giallo intenso e si riuniscono in infiorescenze. Il frutto è una capsula secca di 4-7 cm, leggermente acuminata e contenente numerosi semi di colore marrone chiaro.

Per la crescita queste piante prediligono ambienti molto umidi e suoli ricchi di azoto, tollerano condizioni di immersione, di pH basso, suoli anossici, ed hanno la capacità di acquisire metalli pesanti attraverso l'apparato radicale. I suoi rizomi inoltre, essendo molto resistenti sono in grado di sopravvivere anche in prolungate condizioni di siccità. La pianta ha la capacità di diffondersi molto rapidamente, sia a partire dai rizomi che dai semi dispersi nell'ambiente acquatico.

Può crescere in nicchie ecologiche assieme alla *Typha latifolia*, anche se solitamente in acque meno profonde, e può tollerare l'esposizione a reflui industriali grazie allo sviluppo di sistemi antiossidativi (Zhang *et al.*,2007).

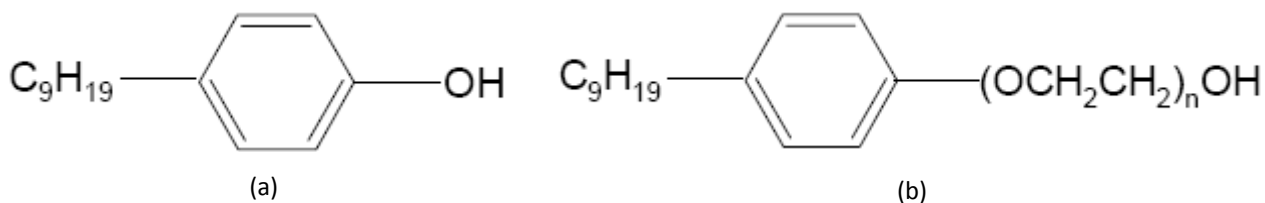
# Capitolo 2

## 2 Stato dell'arte sulla rimozione di inquinanti specifici del settore della nobilitazione tessile

### 2.1 I nonilfenoli

#### 2.1.1 Caratteristiche generali

I nonilfenoli (NP) derivano dai processi di degradazione dei nonilfenoli etossilati (NPE) (figura 2.1), tensioattivi non ionici che rappresentano circa l'80-90% dell'intera produzione degli alchilfenoli etossilati (APEO) (Brunner et al. 1988; Giger et al. 1984). Queste sostanze hanno la capacità di incrementare la solubilità e la dispersione degli idrocarburi poco solubili e degli oli, aumentandone il desorbimento e fungendo da emulsionanti e da agenti umettanti e disperdenti, e sono state impiegate da oltre 40 anni nei formulati per la detergenza, nell'industria della plastica, tessile, nell'industria di produzione e riciclaggio della carta e come additivi nei pesticidi (Talmage 1994). Possono inoltre essere contenuti in vernici, inchiostri ed in alcune sostanze adesive (Corvini et al. 2006).



**Figura 2.1:** Struttura del NP (a) e dei NPE dove "n" può variare da 1 a 20 (b).

L'immissione nell'ambiente dei tensioattivi non ionici è massiccia, negli anni '90 è stata stimata una produzione mondiale annua di alchilfenoli etossilati di 700.000 tonnellate (Ahel et al., 1993). Gli effluenti degli impianti di depurazione urbani possono contenere fino a qualche centinaio di microgrammi per litro di metaboliti dei nonilfenoli etossilati, mentre

alcuni effluenti industriali, provenienti ad esempio da cartiere o industrie tessili, possono contenere quantità ancor più rilevanti, dell'ordine dei milligrammi per litro.

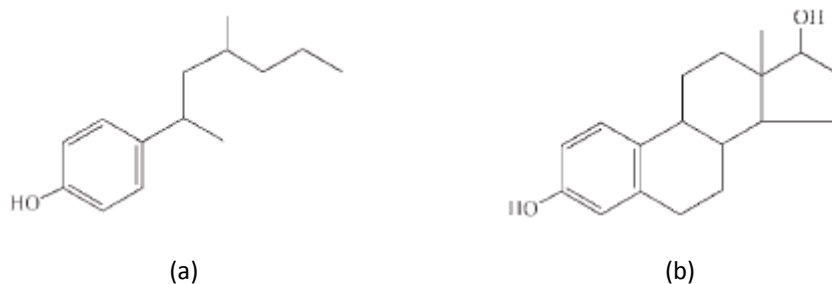
Il nonilfenolo è il composto commercialmente più importante tra gli alchilfenoli ed è prodotto industrialmente attraverso una reazione di alchilazione, acido catalizzata, del fenolo con una miscela di isomeri del nonene. E' utilizzato come intermedio nella produzione di resine fenoliche ed epossidiche, stabilizzanti plastici e trionilfenilfosfito, ed è inoltre impiegato nella produzione degli alchilfenoli polietossilati (APEn), in particolare dei nonilfenoli polietossilati. La presenza del nonilfenolo nei corpi idrici è dovuta proprio ai processi degradativi degli NPEO che si verificano in natura o negli impianti di depurazione e di cui costituiscono i principali prodotti metabolici, che fanno sì perciò che esso si trovi in acque reflue, fiumi e suolo (Bennie et al. 1997; Sole et al 2000; Heemken et al. 2001; Vikelsoe et al. 2002; Ying et al., 2002; Navarro et al. 2009; wu et al. 2007).

Vi è un'abbondanza di letteratura che indica che gli NPEO possono essere degradati biologicamente negli impianti di trattamento delle acque reflue e negli ambienti naturali (Brunner et al. 1988; Ahel et al. 1996; Naylor 1995; Yuan et al. 2004; Johnson et al. 2005; Cheng et al. 2006; Hseu 2006). Il prodotto principale della degradazione biologica dei NPEO è il nonilfenolo (NP), la cui struttura contiene un anello fenolico a cui è legata una catena lineare lipofila o, più spesso, un gruppo nonil ramificato. Brunner et al. (1988) hanno indicato che la biodegradazione degli NPEO si realizza per gradi attraverso l'accorciamento della catena di etossilati. Ciò produce una complessa miscela di composti che può essere suddivisa in 3 gruppi principali: etossilati a breve catena, tra cui composti aventi due (NP2EO) ed una (NP1EO) unità etossilate, acidi carbossilici (NPECs) formati dall'ossidazione dell' NP2EO e dell'NP1EO in condizioni aerobiche, ed il nonilfenolo completamente de-etossilato (Giger W. et al. 1984; Ahel et al. 1994). Man mano che la catena si accorcia, le molecole diventano meno solubili. Gli acidi nonilfenossicarbossilici ed i NPEs a lunga catena sono solubili in acqua; gli NPEs a corta catena sono invece insolubili in acqua, in particolar modo i NP che risultano essere molto più persistenti del composto di origine e sono circa dieci volte più tossici dell'etossilato da cui derivano. A causa delle loro caratteristiche chimico-fisiche, come ad esempio la bassa solubilità e l'elevata idrofobicità, i nonilfenoli (NP) possono accumularsi in comparti ambientali caratterizzati da un alto contenuto di materia organica, come i fanghi di depurazione ed i solidi sedimentabili, in cui esso persiste, con potenziali di bioaccumulo nel biota acquatico (Lewis M. 1991).

Il nonilfenolo è un composto tossico xenobiotico classificato come alteratore endocrino capace di interferire con il sistema ormonale di numerosi organismi. Per registrare episodi di tossicità acuta (definita osservando la morte del 50% della popolazione esposta  $LC_{50}$ ) la sua concentrazione in ambiente acquatico dev'essere superiore ai 17 e 3000  $\mu\text{g/l}$ , mentre concentrazioni dell'ordine di 6  $\mu\text{g/l}$  e 3,7  $\mu\text{g/l}$  possono indurre a problemi di tossicità cronica (osservata attraverso la NOEC, concentrazione alla quale non si osservano effetti) rispettivamente per pesci ed invertebrati acquatici (Servos M. et al. 1999). La tossicità di questo composto può interessare sia flora che fauna ed è dovuta agli effetti estrogenici che esso esercita (Soares et al. 2008), in quanto la sua struttura è molto simile a quella degli estrogeni (figura 2.2). Questo composto infatti possiede la capacità di riprodurre l'azione di ormoni naturali, interferendo con la regolazione della secrezione ghiandolare e portando a fenomeni dannosi per gli organismi che ne entrano in contatto in corrispondenza dei recettori dei flussi di uscita delle acque di scarico, portando a fenomeni come quelli di femminilizzazione degli organismi acquatici di sesso maschile e la diminuzione se non l'annullamento della loro fertilità (Colborn C. et al 1993; Stachel B. et al. 2003). Il nonilfenolo, potendosi legare ai recettori di estrogeni umani, può anche stimolare la crescita di cellule cancerogene nel seno delle donne (Colborn C. et al 1993).

L'evidenza degli effetti estrogenici sull'uomo e sull'ambiente, ha intensificato la preoccupazione verso l'utilizzo dei nonilfenoli, che sono stati riportati nella lista di sostanze prioritarie contenuta nella Water Frame Directive e nel terzo progetto del Working Document on Sludge dell'UE, il DM 56/2009 ha imposto limiti pari a 0,3 $\mu\text{g/l}$ . In tutta l'Unione Europea, a partire dal 1995, è stato vietato l'utilizzo e la produzione degli APE nei prodotti per la detergenza ad uso civile, e a seguito del 2000 sono iniziate ad esserci restrizioni sulle applicazioni industriali di queste sostanze (Ahel et al. 1994a). Un controllo rigoroso verso la loro produzione e il loro utilizzo è stato effettuato anche in Paesi come Canada e Giappone. Ad ogni modo ne è ammessa ancora la presenza in basse concentrazioni.

Anche se è stato dimostrato che la concentrazione del nonilfenolo nell'ambiente è in diminuzione, fino al 2008 si potevano comunque trovare concentrazioni pari a 4,1  $\mu\text{g/l}$  nelle acque fluviali, e di 1 mg/kg nei sedimenti (Soares A. et al., 2008).



**Figura 2.2:** Strutture molecolari di un isomero del nonilfenolo (a) e di un estrogeno (estradiolo) (b).

## 2.1.2 Proprietà chimico-fisiche

Il nonilfenolo (NP) è una molecola di elevata stabilità la cui presenza nell'ambiente è legata, come detto, alla degradazione biologica dei tensioattivi non ionici nonilfenoli etossilati (NPE). La molecola, che può essere più o meno ramificata, è formata da un anello fenolico e da una catena alchilica, in posizione para, composta da nove atomi di carbonio. La sua formula molecolare è  $C_{15}H_{24}O$  ed il suo Peso molecolare è di 220,34 g/mol. Le sue proprietà chimico-fisiche ne governano il comportamento nell'ambiente, in quanto esse sono responsabili dei processi di adsorbimento, delle trasformazioni, del trasporto e della destinazione nei diversi comparti ambientali, oltre che della sua capacità ad entrare nella catena alimentare fino a concentrarsi nei livelli trofici più elevati. Tra queste proprietà si individuano:

- Punto di ebollizione: 290-302 °C (Weston, 1991);
- Densità relativa a 25°C: 0,952 g/cm<sup>3</sup> (Fiege et al., 2000);
- Solubilità in acqua: 5,43 mg/l a 20,5°C (Brix et al. , 2001);
- Solubilità nei solventi organici: solubile nella maggior parte dei solventi organici;
- Coefficiente di ripartizione: log  $K_{ow}$ = 4,48 (Ahel and Giger, 1993);
- Costante di Henry: 11,2 Pa\*m<sup>3</sup>\*mol<sup>-1</sup> (EU,RAR, 2002).

Il valore del coefficiente di ripartizione indica che il composto è idrofobo ed ha perciò una solubilità in acqua molto bassa, quindi la sua ripartizione è favorita verso la materia organica (John et al., 2000; Langford & Lester 2002). Il valore della costante di Henry è piuttosto basso

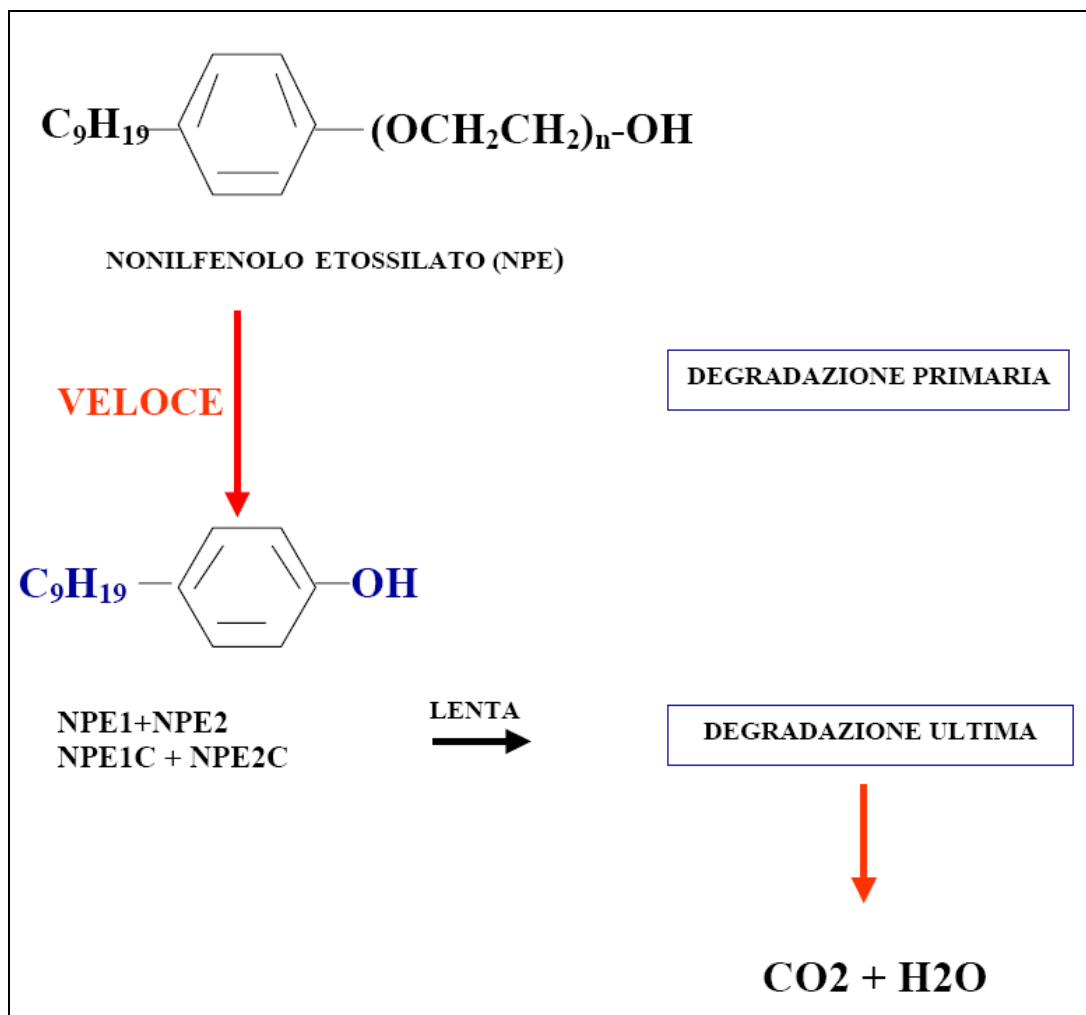
ed indica che la volatilizzazione non è un significativo meccanismo di rimozione dei nonilfenoli dall'acqua e la sostanza sarà difficilmente trasferibile in atmosfera.

### **2.1.3 La biodegradazione dei nonilfenoli**

La biodegradazione dei nonilfenoli etossilati segue lo schema di figura 2.3 ed è caratterizzata da una fase più veloce in cui si ha la formazione di prodotti intermedi biorefrattari, seguita da una fase più lunga di completamento della degradazione, con formazione di anidride carbonica ed acqua.

La biodegradazione primaria può avvenire sia per via aerobica che anaerobica, e porta all'idrolisi dei gruppi ossietilenici, con una loro rimozione progressiva dalla molecola. Questa fase è della durata di alcuni giorni e porta al progressivo accorciamento della catena etossilica, con la formazione di diversi prodotti intermedi. In base al loro comportamento caratteristico, i composti nonilfenolici (ossia l'insieme di molecole che presentano il gruppo nonilfenolico) vengono suddivisi in quattro classi: (1) NPE3-NPE18 (che sono i composti originari delle miscele commerciali); (2) NPE1 ed NPE2; (3) NP; (4) NP1EC ed NP2EC. Questi ultimi due composti sono intermedi di degradazione che presentano alla fine della catena etossilica un gruppo funzionale carbossilico, ottenuto per carbossilazione microbica degli NPE1 e NPE2. I nonilfenoli etossilati, con più di 8 gruppi etossilici, negli impianti convenzionali sono prontamente degradati in prodotti primari con più del 92% di efficienza (Ahel et al.1994). La completa mineralizzazione dei prodotti intermedi, ossia la trasformazione in anidride carbonica ed acqua, avviene invece molto lentamente, ed il meccanismo e l'entità con cui si verifica non sono ben noti ma si pensa che la lentezza del processo possa essere dovuta alla fase critica di rottura dell'anello benzenico.

Una forte influenza sul tasso di biodegradazione dei NPEO è dato anche dalla temperatura. E' stato dimostrato che la biotrasformazione di questi composti è fino a dieci volte superiore alla temperatura di 22,5 °C rispetto alla temperatura di 13° C ( Ahel et al., 1994; Kravetz et al.,1983; Manzano et al.,1999). Inoltre, nello strato superficiale delle acque naturali, la concentrazione dei nonilfenoli può diminuire a causa di fenomeni di fotolisi indotti dalla luce solare (Ahel et al. 1994).



**Figura 2.3:** Schema riguardante la biodegradazione dei nonilfenoli etossilati

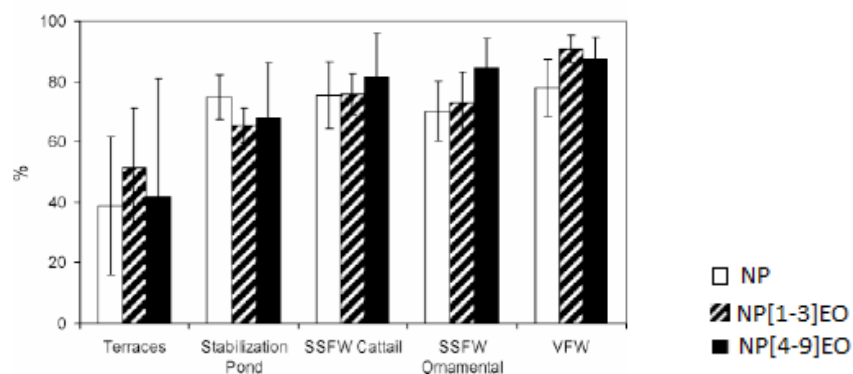
## 2.1.4 Il trattamento dei nonilfenoli attraverso la fitodepurazione

La rimozione dei nonilfenoli attraverso i processi di fitodepurazione è stata oggetto di studio negli ultimi anni, in cui diverse sperimentazioni sono risultate di particolare interesse. Una tra queste è stata effettuata in un impianto di fitodepurazione a scala pilota situato in prossimità del fiume Texcoco in Messico, con lo scopo di verificare se questo sistema depurativo, essendo a basso costo e tecnologicamente semplice, possa essere una soluzione efficace per la riduzione dell'impatto di contaminanti come i nonilfenoli in acque reflue domestiche nei Paesi in via di sviluppo.

Secondo i suoi risultati, riportati in un articolo di Belmont et al. (2009), l'impianto ha riportato una rimozione pari al 75% dei NPEOs provenienti dai reflui civili, ma la rimozione è avvenuta in gran parte nelle parti dell'impianto dedite alla sedimentazione e non è stata ricondotta direttamente all'azione delle macrofite. La prima parte dell'impianto pilota è costituita da tre bacini di sedimentazione caratterizzati da un tempo di residenza idraulico pari a 2,8 giorni ciascuno per separare i solidi di grandi dimensioni e le sabbie. Successivamente è presente un bacino di stabilizzazione seguito da due vasche di fitodepurazione a flusso sub-superficiale orizzontale, aventi un substrato ghiaioso e piantumate rispettivamente con *Typha angustifolia* e con le piante ornamentali Calla (*Zantedeschia aethiopica*) e *Canna flaccida*. Infine è stato collocato un sistema di fitodepurazione a flusso sub-superficiale verticale con substrato sabbioso e piantumato con canna palustre (*Phragmites communis*). Le vasche di fitodepurazione sono state dimensionate per avere un tempo di ritenzione idraulico pari a 2,3 giorni. Si tratta perciò di un sistema multiplo composto da diverse fasi in serie.

L'analisi dei nonilfenoli in questa sperimentazione ha riguardato i nonilfenoli polietossilati (NPOEs) con gruppi etossilici da 1 a 9, e le concentrazioni rilevate sono state riportate secondo tre classi distinte: (1) NP; (2) da NP1EO a NP3EO; (3) da NP4EO a NP9EO. In figura 2.4 si possono vedere le percentuali di rimozione medie di queste tre classi, calcolate in riferimento alla concentrazione iniziale nel refluo non trattato, che è risultata compresa tra il 77 ed il 91% (tabella 2.1).





**Figura 2.4:** percentuali di rimozione cumulative (intervallo di confidenza  $\pm 95\%$ ) di NP, NP[1-3]EO e NP[4-9]EO, nelle diverse componenti dell'impianto di fitodepurazione in Santa Maria Nativitas, Messico.

I rendimenti di rimozione maggiori sono avvenuti nei bacini di sedimentazione (valori di rendimento compresi tra il 39 ed il 52% per le tre classi di NPEO) e nel bacino di stabilizzazione (dove i rendimenti di rimozione cumulati hanno raggiunto valori compresi tra il 65 ed il 75%). Il resto del sistema di trattamento ha contribuito solo marginalmente alla rimozione di questi inquinanti, mentre ha dato un apporto maggiore per quanto riguarda la rimozione di nutrienti e di agenti patogeni. Complessivamente perciò si è dimostrata l'esistenza di un forte legame tra la rimozione dei NPEO e quella dei solidi sedimentabili nelle prime due fasi del sistema, confermando quanto studiato da Belmont M. e Metcalfe C. (2004). La gran parte dei componenti dei NP infatti è stata probabilmente rimossa dalle acque reflue ripartendosi sui solidi sospesi e poi sedimentando assieme ad essi, infatti il loro valore di  $K_{ow}$  ne indica caratteri idrofobici. Per quanto riguarda le diverse specie vegetali utilizzate non è stata riscontrata una differenza statisticamente significativa tra l'efficienza di rimozione dei NPEO nel sistema piantumato con *Thypha* ed in quello piantumato con le specie ornamentali.

**Tabella 2.1:** carichi annui (kg/anno) di: NP, NP[1-3]EO e NP[4-9]EO nel fiume Texcoco in Messico, con relative percentuali di abbattimento

	Carichi attuali (kg/anno)	Carichi previsti a seguito dei trattamenti (kg/anno)	Percentuale di abbattimento
NP	150	34	77%
NP[1-3]EO	901	80	91%
NP[4-9]EO	3.254	371	89%

Una sperimentazione di Jianping L. et al. (2009) ha invece mostrato risultati interessanti per quanto riguarda l'impatto del carbonio organico disciolto (DOC), ossia la frazione organica di carbonio che passa attraverso una membrana filtrante da 0,45  $\mu\text{m}$ , ed il carbonio organico particolato (POC), che rappresenta la frazione trattenuta dalla membrana, sulla rimozione dei nonilfenoli, assieme agli IPA ed ai pesticidi organoclorurati all'interno di un sistema di fitodepurazione. Questi contaminanti possono infatti essere presenti in libera dissoluzione (ffree), legati al DOC (fDOC), legati al POC (fPOC) o associati ai solidi sedimentabili e la loro capacità di ripartirsi tra queste frazioni dipende dalla  $K_{ow}$  che possiedono (per i nonilfenoli il  $\log K_{ow}$  è pari a  $10^{4,48}$ ). Gli inquinanti più idrofobi come gli IPAs ed i POCs, perciò con valori più alti di  $K_{ow}$  rispetto ai nonilfenoli hanno mostrato una maggiore affinità con il POC o con il DOC, rispetto ai nonilfenoli, mostrando una maggiore facilità di separazione dal refluo per sedimentazione.

La ripartizione tra POC e DOC gioca comunque un ruolo importante nei processi di rimozione: il contaminante legato al POC può infatti essere separato dal refluo per sedimentazione, mentre quelle legate al DOC, possono essere trasportate fino all'uscita del sistema fitodepurativo (Burkhard 2000). Nell'impianto di fitodepurazione considerato si è riscontrata una rimozione di  $\Sigma$ IPAs,  $\Sigma$ OCPs ed NP semplici, rispettivamente pari a: 34,3%, 12,7% , e -0,1% , così suddivise: rimozione per l'ffree rispettivamente pari a: -10,2%, 2,6% e -11,6% ; rimozione per l'fDOC pari a: 4,5% , 2,3% e 0,5% e per l'fPOC rispettivamente pari a: 19,6%, 7,8% e 11,1% . Gli inquinanti, caratterizzati da un  $\log K_{ow} \geq 5$  sono stati interessati da un tasso di rimozione maggiore del 35,7%, con una contribuzione dell' f-POC sulla rimozione totale maggiore del 50%, mentre quelli caratterizzati da un  $\log K_{ow} \leq 4,5$  , sono stati caratterizzati da un rendimento medio di rimozione compreso tra il 15,2 ed il 25,1%, con un contributo dell'fPOC e dell'fDOC minore del 4% sul totale. L'idrofobicità perciò è stata indicata come il meccanismo dominante per la rimozione degli inquinanti idrofobici all'interno delle acque, con una conseguente maggiore associazione con POC e DOC in corrispondenza di una maggiore idrofobicità del contaminante, responsabile anche di maggiori rapporti tra fPOC (o fDOC) con l' ffree.

Il trattamento di fitodepurazione in questo caso non è sembrato essere in grado di rimuovere i nonilfenoli, ma al contrario è sembrato verificarsi un piccolo aumento delle concentrazioni dell'inquinante dall'ingresso all'uscita. Tra i motivi di questo avvenimento innanzitutto, come detto in precedenza, ha giocato il ruolo dell'idrofobicità della sostanza,

che in questo caso è risultato insufficiente per conseguire un'adeguata ripartizione nel carbonio organico particolato. Inoltre i valori dei rapporti tra  $f_{free}/POC$  ed  $f_{free}/DOC$  erano risultati soltanto pari a 1/0,129 ed 1/0,016 in corrispondenza del punto d'ingresso al sistema di fitodepurazione, pertanto la frazione rimossa per sedimentazione è stata decisamente bassa. Un ulteriore motivo può essere ricondotto al fatto che i nonilfenoli polietossilati (NPEOs), a seguito della loro degradazione in nonilfenoli a catena sempre più ridotta, possono aver contribuito ad un aumento della concentrazione dei NPs e degli intermedi di reazione, compensandone la rimozione avvenuta all'interno del sistema. Questo fatto potrebbe essere giustificato dai bassi tempi di ritenzione idraulica che hanno caratterizzato questo sistema (HRT pari a 34 ore), portando ad una probabile insufficienza di tempo o capacità di rimozione di questi contaminanti all'interno del bacino.

Anche in questo caso l'apporto della vegetazione per la degradazione dei nonilfenoli è risultato praticamente ininfluenza.

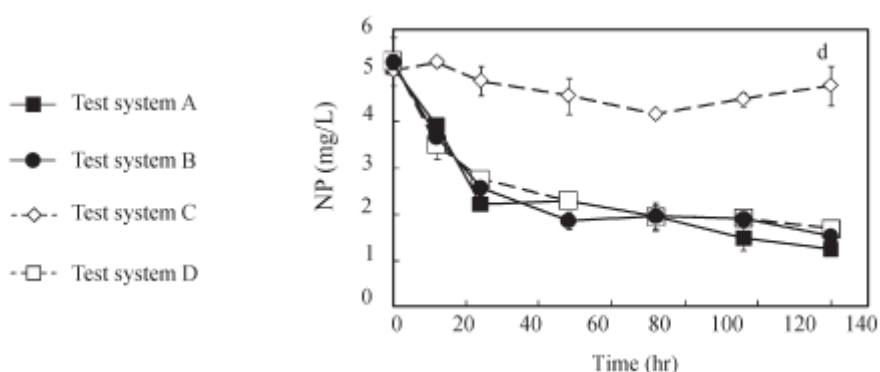
Considerazioni differenti possono invece essere tratte a seguito di una sperimentazione di Hai Hoang, i cui risultati sono stati pubblicati nel 2010, sullo studio della possibilità di degradazione di diversi inquinanti, tra cui i nonilfenoli, da parte di popolazioni batteriche associate all'apparato radicali della specie acquatica *Spidorela polyrrhiza* (lenticchia d'acqua), e da parte degli essudati radicali rilasciati dalla specie stessa.

Gli studi con *S. polyrrhiza* come modello di pianta acquatica hanno evidenziato che la stimolazione dei batteri in rizosfera generata dall'apporto di ossigeno e dalla secrezione di essudati dalle radici delle piante, sarebbe un meccanismo di accelerazione del degrado/eliminazione dei composti situati nella rizosfera delle piante acquatiche. Inoltre, dalla sperimentazione si è evidenziato che i composti aromatici che i batteri degradano sono accumulati selettivamente in prossimità dell'apparato radicale, facendo ipotizzare che questo vegetale abbia un alto potenziale di degradazione degli inquinanti analizzati nella sperimentazione (nonilfenolo (NP) ; fenoli; anilina; 2,4 diclorofenolo (2,4-DCP) e bisfenolo a (BPA) ). Per valutare la degradazione di ciascun composto tossico sono stati effettuati 4 diversi test. Il test A era composto da uno stagno naturale contenente 30 fronde intatte di lenticchia d'acqua, così da valutare l'effetto di accelerazione della degradazione da parte dell'associazione batteri-vegetazione; il test B era composto da uno stagno naturale contenente 30 fronde sterili di lenticchia d'acqua, così da escludere l'effetto dei batteri nella rizosfera; il test C era formato solamente dallo stagno naturale senza vegetali, così da

valutare il contributo delle popolazioni microbiche presenti all'interno dell'ambiente acquatico (test usato come controllo per gli altri sistemi); ed il test D era composto da uno stagno sterile (senza microbi) con la presenza di 30 fronde sterili della specie in esame, così da valutare il contributo della sola essenza vegetale alla rimozione degli inquinanti.

Per quanto riguarda i soli nonilfenoli, attraverso i test A, B e D, si è evidenziata una rimozione compresa tra il 48 ed il 57% dell'inquinante dopo le prime 24 ore di sperimentazione.

Non si è invece riscontrato nessun calo significativo della concentrazione di NP nel test C nel corso delle 120 ore di sperimentazione (figura 2.5).



**Figura 2.5:** degradazione dei nonilfenoli (NP). Test A (stagno naturale con 30 fronde intatte di *S. polyrrhiza*); test B (stagno naturale con 30 fronde di *S. polyrrhiza* sterile); test C (solo stagno naturale); test D (stagno naturale sterilizzato con 30 fronde di *S. polyrrhiza* sterili). Intervallo di confidenza del 95%.

Oltre all'effetto dei batteri e della vegetazione è stata anche valutata la distribuzione del NP nella massa d'acqua e nella rizosfera, così da determinare la rimozione dell'inquinante per adsorbimento. Dai risultati delle analisi (tabella 2.2) si è innanzitutto riscontrata la quasi totale assenza di degradazione di nonilfenolo nel test C. Nel test D è stata confermata una lieve rimozione di NP (13%) da parte della sola specie vegetale, evidenziando il fatto che oltre all'adsorbimento possono essersi verificate una degradazione enzimatica ed un'attività di assorbimento dell'inquinante da parte dei vegetali. I test A e B invece hanno dimostrato che in presenza delle popolazioni batteriche il tasso di rimozione è ulteriormente aumentato (42% per il test A e 21 % per il test B), mostrando che anche i batteri attivati dalla vegetazione nella rizosfera ed i batteri indigeni hanno contribuito positivamente alla degradazione dell'inquinante. I fattori principali di degradazione dei nonilfenoli in questa sperimentazione sono stati quindi l'adsorbimento e la degradazione enzimatica. Si è

oltretutto riscontrato anche l'effetto di una degradazione ad opera di popolazioni batteriche. Inoltre, dall'analisi degli essudati rilasciati dall'apparato radicale, si è rilevata la presenza di composti fenolici in grado di stimolare l'azione di batteri presenti nella rizosfera capaci di contribuire all'accelerazione della degradazione/rimozione degli inquinanti.

**Tabella 2.2:** distribuzione dei nonilfenoli (NP) nella massa d'acqua e nella rizosfera ed efficienza di rimozione del NP durante la sperimentazione.

Tipologia di test	Tempo (giorni)	Distribuzione dei NP (mgNP/l)		Efficienza di rimozione del NP		
		Frazione in acqua	Frazione nella rizosfera	Rimozione totale	Rimozione per adsorbimento	Rimozione per degradazione
Test A	0	5,2	0	0	0	0
	1	2,2	2,9	57,7	55,8	1,9
	3	2,0	1,9	61,5	36,5	25,0
	5	1,2	1,8	76,9	34,6	42,3
Test B	0	5,3	0	0	0	0
	1	2,6	2,7	50,9	50,9	0
	3	2,0	2,9	62,3	54,7	7,6
	5	1,5	2,7	71,7	50,9	20,8
Test C	0	5,1	-	0	-	0
	1	4,9	-	3,9	-	3,9
	3	4,2	-	17,6	-	17,6
	5	4,8	-	5,9	-	5,9
Test D	0	5,3	0	0	0	0
	1	2,8	2,6	47,2	47,2	0
	3	2,0	2,9	62,3	54,7	7,6
	5	1,7	2,9	67,9	54,7	13,2

Le sperimentazioni analizzate hanno mostrato che la rimozione dei nonilfenoli nei sistemi di fitodepurazione avviene prevalentemente per legame alla fase solida tramite adsorbimento, o per legame con i solidi sospesi e successiva sedimentazione, portando ad una veloce rimozione dell'inquinante anche per brevi tempi di residenza idraulici (dopo 24-48 ore possono essere ottenuti rendimenti di rimozione superiori al 50%). La mineralizzazione del nonilfenolo semplice richiede invece tempi molto lunghi, a causa della difficile rottura dell'anello fenolico, mentre risulta molto più veloce la degradazione delle catene etossiliche sia in via aerobica che anaerobica, fino alla formazione di nonilfenolo semplice. Sono state inoltre riscontrate possibili competizioni con inquinanti aventi valori di  $K_{ow}$  maggiori di quelli del nonilfenolo, che sono in grado di legarsi più efficacemente con fasi solide, così da poter essere separati per filtrazione e sedimentazione.

Per quanto riguarda l'effetto delle piante sulla rimozione di tali inquinanti, sia dalla presente analisi bibliografica, che da quelle effettuate nelle precedenti sperimentazioni, sono emersi

rari casi in cui è risultata una evidente accelerazione nei processi di degradazione da parte degli enzimi prodotti dalle piante, dall'azione di microorganismi presenti in rizosfera. L'unico caso in cui si sono verificati effetti positivi è stato quello riportato da Hai Hoang nel 2010, (studio effettuato su di un sistema di fitodepurazione a flusso superficiale, in presenza di lenticchia d'acqua).

## 2.2 I tensioattivi

### 2.2.1 Caratteristiche generali

I tensioattivi, o in inglese surfactant (*surface active agent*) sono composti che trovano numerose applicazioni in detersivi, emulsionanti, inchiostri e vernici, e sono in grado di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi. Solitamente sono composti organici anfifilici, ossia sostanze che mostrano una doppia affinità che dal punto di vista fisico chimico può essere vista come una dualità polare-apolare. Una tipica molecola anfifilica è composta da due parti: una è costituita da un gruppo polare contenente eteroatomi come O, S, P o N, inclusi in gruppi funzionali come alcoli, eteri, esteri, acidi, solfati, solfonati, fosfati, ammine e ammidi, mentre l'altra è costituita da un gruppo apolare caratterizzato da una catena di idrocarburi formata da 10-20 atomi di carbonio saltuariamente interrotta da atomi di ossigeno, anelli benzenici, amidi, esteri, altri gruppi funzionali o doppi legami.

La porzione polare (testa) mostra una forte affinità con i solventi polari, in particolar modo l'acqua, ed è sovente chiamata parte idrofila. La porzione apolare (coda) è invece chiamata idrofoba o lipofila.

Questa caratteristica fa sì che queste molecole tendano a localizzarsi sulla superficie d'interfaccia, orientandosi in modo da avere il gruppo polare a contatto con l'acqua e quello apolare a contatto con aria o eventualmente oli, riducendo la tensione superficiale gas-liquido o liquido-liquido. E' bene precisare che non tutte le sostanze anfifiliche esercitano attività superficiali come avviene per i tensioattivi, infatti, soltanto gli anfifilici con un buon equilibrio tra parte lipofila ed idrofila saranno in grado di migrare verso la superficie d'interfaccia, mentre gli altri rimarranno rilegati ad una delle due fasi.

Le molecole dei tensioattivi, al raggiungimento di una concentrazione detta concentrazione micellare critica ("*critical micelle concentration*", CMC), tendono ad unirsi spontaneamente in aggregati chiamati micelle. Esistono diverse definizioni teoriche della CMC, tra le quali una delle più note è la seguente ed esprime la CMC come concentrazione totale di tensioattivo per la quale è soddisfatta la condizione:

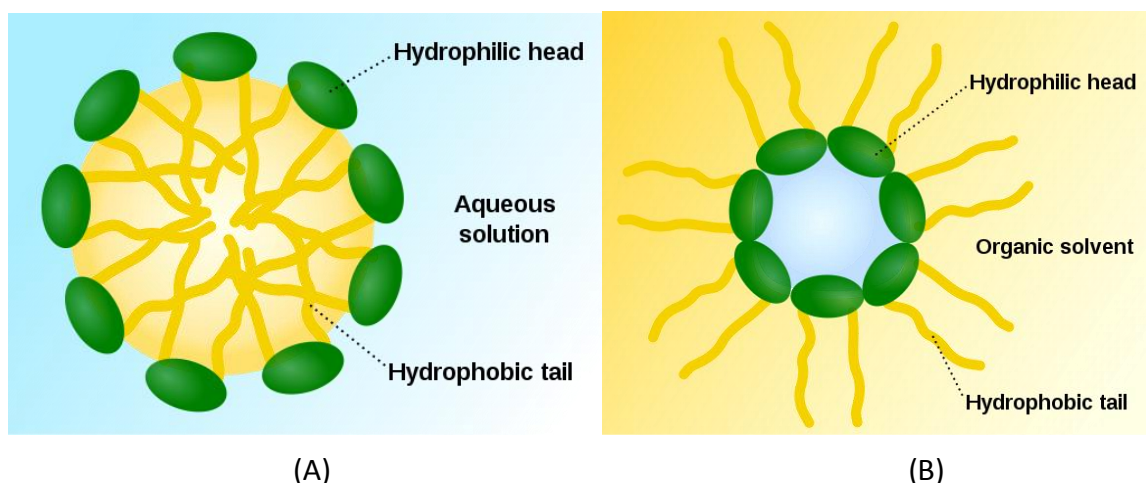
- $d^3F/dC_t^3 = 0$  ; (  $F = a*[Mi] + b*[MO]$  )

dove  $F$  è una funzione data dalla somma delle concentrazioni della micella ( $M_I$ ) e del monomero ( $M_O$ ) moltiplicate rispettivamente per le costanti di proporzionalità  $a$  e  $b$ , mentre  $C$  è la concentrazione totale.

Raggiunta la concentrazione micellare critica si osserva una forte variazione dal comportamento ideale di varie proprietà chimico-fisiche della soluzione, come ad esempio la conducibilità elettrica, densità, tensione superficiale, pressione osmotica e solubilità dei composti poco solubili. Queste proprietà variano in funzione della concentrazione dei tensioattivi, ed una misurazione della loro variazione può essere utile per determinare sperimentalmente la CMC.

La concentrazione micellare critica, che dipende dalla natura del tensioattivo e dalla soluzione in cui esso è disciolto, può essere influenzata da alcune caratteristiche come il numero di atomi di carbonio che compone la catena di idrocarburi, che aumentando porta ad una diminuzione della CMC, o la presenza di ramificazioni e di insaturazioni della catena idrocarburica, che provocano un aumento della CMC rispetto al composto a catena lineare.

Quando si formano le micelle in acqua, le code idrofobe costituiscono un nucleo che può contenere sostanze idrofobe, come gocce di oli, mentre le teste idrofile formano un guscio esterno che mantiene favorevole il contatto con l'acqua. Quando invece i tensioattivi si assemblano in oli, si forma un aggregato chiamato micella inversa, in cui le teste idrofile formano il nucleo, mentre le code idrofobe si mantengono in contatto con gli oli (figura 2.6).



**Figura 2.6:** rappresentazione di un'aggregazione micellare sotto forma di micella (A) e di micella inversa (B).



## 2.2.2 Classificazione dei tensioattivi

In genere i tensioattivi, in funzione delle caratteristiche della parte idrofila della molecola, si classificano in quattro gruppi principali:

- Tensioattivi anionici (la cui parte idrofila è formata da un anione o gruppo negativo);
- Tensioattivi cationici (la cui parte idrofila è formata da un catione o gruppo positivo);
- Tensioattivi non ionici (la cui parte idrofila è formata da un gruppo senza carica);
- Tensioattivi anfoteri (la cui parte idrofila è formata da un gruppo con doppia carica, positiva e negativa).

I **tensioattivi anionici** sono i primi tensioattivi ad essere stati prodotti e sono i più comunemente utilizzati. Solitamente sono economicamente vantaggiosi e sono caratterizzati da un'eccellente azione di detergenza, derivante dal fatto che molti substrati sono carichi negativamente. Per definizione, la parte idrofila della molecola è carica negativamente e la sua frazione ionizzata può essere di tipo carbossilico, solfonato o solfato. A seconda della natura del gruppo di testa essi mostrano una resistenza variabile all'idrolisi: i solfati sono i più predisposti a subire una decomposizione idrolitica, mentre i solfonati sono i più stabili. La sensibilità alla durezza dei carbossilici, che in presenza di acque ricche di sali di calcio e di magnesio porta alla precipitazione dei sali di tali elementi, può invece creare un limite all'impiego di tali prodotti.

I carbossilici sono caratterizzati da una struttura generale di tipo  $\text{RCOO-M}^+$ , in cui R è una catena di idrocarburi compresa tra  $\text{C}_9$  e  $\text{C}_{21}$  ed  $\text{M}^+$  è un metallo o uno ione ammonio. Il più comune esempio di questo gruppo è il sapone ( $\text{RCOO-Na}^+$ ). Questi prodotti possono essere comunemente utilizzati sia come detergenti per tessuti e per l'igiene personale, sia come emulsionanti.

I solfonati sono caratterizzati da un gruppo  $-\text{SO}_3\text{M}$  attaccato ad una catena idrofoba che ne permette un elevato grado di solubilizzazione. Il legame C-S fa sì che i solfonati non siano inclini all'idrolisi e che possano rimanere presenti in forma concentrata di acidi solfonici.

Questo gruppo comprende principalmente gli alchilsolfonati, a loro volta distinti in tre gruppi principali: le paraffine solfonate primarie e secondarie (PS e SAS) e le  $\alpha$ -olefine solfonate (AOS), e gli alchilbenzensolfonati. Gli alchilsolfonati secondari (SAS) sono utilizzati a scala molto più ampia rispetto ai primari (PS).

Le paraffine solfonate sono generalmente ottenute dalla solfossidazione di n-paraffine attraverso una reazione costituita da diversi passaggi intermedi che coinvolgono radicali che possono essere attivati da radiazione ultravioletta o generati da precursori dei radicali.

Gli alchilsolfonati sono utilizzati in detergenti in polvere e in detergenti liquidi per le superfici rigide. Inoltre, data la loro eccellente resistenza ad un alto contenuto di elettroliti in soluzione, possono trovare spazio in detergenti concentrati industriali o domestici contenenti additivi minerali.

Gli alchilbenzensolfonati sono tra i tensioattivi maggiormente utilizzati e possono essere composti a catena ramificata (ABS) o catena lineare (LAS). Questi ultimi sono caratterizzati da una migliore biodegradabilità e perciò sono preferiti agli ABS, e possiedono la caratteristica di essere molto economici. Sono inoltre utilizzati per una vasta gamma di detergenti (sia in polvere che liquidi) ad uso domestico ed industriale, ma essendo poco compatibili con l'epidermide sono poco utilizzati per l'igiene personale. Possono essere utilizzati anche come agenti schiumogeni nella produzione di pannelli in cartongesso, e come agenti emulsionanti e disperdenti per l'industria cartiera e tessile.

I solfati sono caratterizzati dal gruppo  $-OSO_3M$  e sono costituiti principalmente dagli alcool-solfati e dagli alcool-etossisolfati (AES).

I componenti principali degli alcool-solfati sono i laurilsolfati di sodio (SLS). Essi sono ottenuti dalla solfatazione del corrispondente alcool grasso, attraverso la reazione di un alcool grasso primario con un reagente scelto tra acido solforico, acido clorosolfonico, acido amidosolfonico, o un mix tra aria e triossido di zolfo gassoso.

Le proprietà degli alcool-solfati dipendono principalmente dalla lunghezza e dal grado di ramificazione della catena di idrocarburi. Hanno proprietà schiumogene, specialmente in acque dure, e i maggiori caratteri schiumogeni sono ottenuti per catene di idrocarburi comprese tra  $C_{12}$  e  $C_{14}$ . Inoltre, grazie alle loro caratteristiche idrofile, possono essere utilizzate come emulsionanti e detergenti.

Gli alcool-etossisolfati derivano dalla solfatazione di un alcool etossilato. Questi composti sono stabili in condizioni alcaline ma sono rapidamente idrolizzabili in condizioni acide ed anche in condizioni prossime alla neutralità. Si dimostrano stabili in presenza di durezza e rispetto agli alcool-solfati presentano una maggiore solubilità in acqua, un minor potere schiumogeno, una migliore compatibilità con l'epidermide, ma una maggiore sensibilità della viscosità della soluzione alla presenza di elettroliti. Quest'ultima caratteristica può essere

utilizzata a proprio vantaggio per portare la soluzione alla viscosità desiderata semplicemente regolando la salinità (ad es. tramite NaCl).

I **tensioattivi cationici** sono solidi solubili in mezzi acidi, che si dissociano in acqua portando alla formazione di ioni carichi positivamente. Possono essere suddivisi in ammine e sali ammoniacali quaternari e sono caratterizzati da un'affinità molto elevata con varie tipologie di substrati. Quest'affinità è in grado di far cambiare alcune proprietà delle superfici a cui si lega: ad esempio può far assumere un comportamento idrofobo a superfici propriamente idrofile, e viceversa. Generalmente sono formati da derivati ammoniacali quaternari che gli conferiscono proprietà germicide, battericide e fungicide. Inoltre questi tensioattivi sono utilizzati come emulsionanti e ammorbidenti e sono noti per essere incompatibili con i tensioattivi anionici. Le loro rispettive parti idrofobe infatti sono dotate di carica di segno opposto e reagendo portano alla formazione di complessi insolubili in acqua. Questi complessi, che rimangono generalmente solubili in solventi organici, possono essere utilizzati ad esempio come anticorrosivi.

Le ammine sono costituite da alchil-ammine primarie, secondarie e terziarie ed i loro sali. Le alchil-ammine si presentano prive di carica in soluzioni a pH neutro e pertanto in questi casi non possono essere considerate propriamente dei tensioattivi cationici. Di conseguenza le ammine a lunga catena derivanti da acidi grassi, in cui il gruppo amminico costituisce l'unica parte idrofila della molecola, sono generalmente idrofobe in condizioni di pH neutro o basico. I Sali di ammine terziarie invece, ottenuti dalla neutralizzazione di ammine con acidi inorganici (per esempio cloridrico) od organici (per esempio glicolico, lattico e acetico), sono abbastanza solubili per essere considerati efficaci tensioattivi cationici. I Sali organici sono generalmente più solubili di quelli inorganici, ma possono essere facilmente convertiti in ammidati.

E' possibile che si verifichi anche l'etossilazione del gruppo alchilico con la produzione di etossil-ammine nelle quali sono presenti monomeri ossietilenici. Questi tensioattivi possono essere considerati cationici in soluzioni a basso pH, mentre si comportano come tensioattivi non-ionici in ambiente neutro o basico.

I composti ammoniacali quaternari possono essere ottenuti dalla quaternizzazione di ammine terziarie e sono costituiti da un atomo di azoto carico positivamente, legato a quattro

sostituenti alchilici. Differentemente dalle ammine sono caratterizzate da carica positiva permanente, che non risente di variazioni di pH.

I **tensioattivi non-ionici** sono molto utilizzati a causa della loro bassa sensibilità alla durezza dell'acqua ed al pH e non presentano incompatibilità con gli altri tipi di tensioattivi.

Sono costituiti da diverse molecole di ossido di etilene legate ad una base idrofoba con gruppi terminali idrofili non utilizzabili, e vengono prodotti attraverso una condensazione dell'ossido di etilene (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>) con composti organici contenenti un atomo di idrogeno H<sup>+</sup> reattivo.

L'equilibrio idrofilo-lipofilo (*hydrophilic-lipophilic balance, HBL*) dei non-ionici varia in funzione del contenuto di ossidi di etilene nella molecola, che aumentando porta ad un incremento dei caratteri idrofili del tensioattivo. Il suo valore è infatti calcolabile attraverso la relazione:

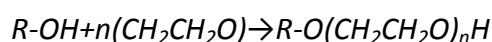
$$HLB=E/5$$

Dove E è il peso percentuale di ossido di etilene contenuto nella molecola. I tensioattivi maggiormente idrofili sono quelli con il valore più elevato di HBL e quindi con un contenuto di ossidi di etilene maggiore.

Un altro fattore influenzante la solubilità di queste tipologie di tensioattivi è la temperatura, al cui aumento segue una precipitazione della sostanza. Giocando su questa caratteristica possono perciò essere ottenute in maniera semplice inversioni di fase.

Tra le diverse sottoclassi dei tensioattivi non-ionici si distinguono diversi gruppi tra cui: i poli-ossietilenici, gli esteri poli-ossietilenici di acidi carbossilici, gli eteri poliglicolici e gli alcoli grassi da cocco etossilati-fosfati.

I più importanti e diffusi sono i poli-ossietilenici. Gli alcoli etossilati sono ottenuti dalla reazione di sintesi:



in cui il diverso grado di etossilazione determina la formazione di prodotti molto vari, sia dal punto di vista fisico che da quello dell'utilizzo.

Gli alcoli etossilati hanno numerose applicazioni industriali e sono contenuti in diversi prodotti ad uso domestico. Sono generalmente ottimi detergenti e spesso ottengono

miglioramenti nelle prestazioni se associati con i tensioattivi ionici. Questa caratteristica può essere attribuita al fatto che tensioattivi ionici e non-ionici possiedono una differente sensibilità alla temperatura, esercitando l'uno sull'altro una sorta di effetto di compensazione che ne consente un funzionamento ottimale all'interno di un range di temperature di utilizzo

Gli alchilfenoletossilati (APE) che sono tra i tensioattivi maggiormente utilizzati, assomigliano agli alcool-etossilati ma derivano da alchilfenoli a cui sono legate catene alchiliche ramificate, in prevalenza nonil- ed octil-. Questi prodotti sono scarsamente biodegradabili ma incrementano la solubilità in acqua e le proprietà detergenti, erbicide e insetticide.

I **tensioattivi anfoteri** sono caratterizzati da un sito cationico che porta una carica positiva, e da un sito anionico che porta una carica negativa. La molecola si presenta in forma zwitterionica (ossia elettricamente neutra nel suo complesso) per un pH prossimo alla neutralità, mentre si comporta come cationica in ambienti acidi, ed anionica in ambienti basici.

Tra i più utilizzati si riconoscono gli amminoacidi e derivati, che vengono prodotti facendo reagire acido cloro acetico o acrilico con alchilammine. L'alchilazione delle ammine primarie porta alla formazione di ammine secondarie o terziarie che sono basi più forti rispetto alle ammine primarie, e le molecole con più di un gruppo carbossilico hanno la caratteristica di essere molto solubili.

La compatibilità di queste sostanze con altri tensioattivi e con la durezza dell'acqua è eccellente, ed è oltretutto notevole la loro stabilità agli agenti ossidanti, all'idrolisi e agli ambienti acidi ed alcalini. Sono inoltre buoni emulsionanti e mostrano ottime proprietà detergenti e schiumogene in ambiente alcalino, mentre in condizioni acide perdono la capacità di formare schiume.

Solitamente il loro utilizzo combinato con tensioattivi anionici e cationici porta ad un miglioramento di alcune proprietà, come quelle schiumogene e detergenti. Siccome l'attività superficiale ottimale di questi tensioattivi ha luogo per pH prossimi alla neutralità, questi composti sono particolarmente apprezzati in prodotti per l'igiene personale, avendo per questi valori di pH una bassa aggressività ed un'alta compatibilità con l'epidermide. La loro caratteristica di poter formare schiume in ambienti alcalini fa sì che possano essere utilizzati come agenti schiumogeni negli estintori antincendio.

### 2.2.3 Il trattamento dei tensioattivi attraverso la fitodepurazione

I tensioattivi sono inquinanti potenzialmente pericolosi per l'ambiente, ed il loro impiego in grandi quantità soprattutto come prodotti detergenti fa sì che essi siano presenti in quasi tutti gli scarichi (domestici ed industriali) e siano costantemente immessi nei corpi idrici. Tra i principali problemi costituiti da questi inquinanti si possono riconoscere la formazione di schiume sulla superficie dell'acqua, che porta ad una minore trasparenza alla luce del sole, e l'ostruzione al naturale scambio dei gas che avviene tra acqua ed atmosfera. Inoltre la biodegradazione dei tensioattivi è connessa all'incremento della domanda di ossigeno da parte delle popolazioni microbiche, con la conseguente minore disponibilità di ossigeno per gli altri organismi acquatici.

Il trattamento delle acque di rifiuto attraverso la fitodepurazione rappresenta un metodo interessante per il miglioramento della qualità delle acque anche nei confronti di inquinanti di questo tipo, soprattutto se localizzata a valle di impianti di trattamenti convenzionali (biologico-meccanici).

La biodegradazione dei tensioattivi può assumere caratteristiche differenti a seconda della tipologia di tensioattivo presente all'interno del refluo e generalmente si può dividere in primaria e finale.

La primaria si ottiene nel momento in cui la struttura della molecola viene modificata a sufficienza perdendo le sue proprietà di tensioattivo, mentre quella finale porta alla trasformazione del tensioattivo in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , acqua, sali minerali e biomassa.

Attraverso l'utilizzo di impianti di trattamento convenzionali basati su processi aerobici a fanghi attivi i LAS possono essere biodegradati completamente con rendimenti molto elevati (97-99%), minori rendimenti si ottengono per gli APEO. La biodegradazione primaria degli APEO porta inoltre alla formazione di metaboliti tossici (vedi capitolo 2.1.3 biodegradazione dei nonilfenoli) ed il completamento della biodegradazione a  $\text{CO}_2$  ed acqua è lento e difficile da ottenere a causa della presenza dell'anello fenolico da degradare.

Si rimanda al capitolo 2.1.4 per quanto riguarda gli APEO ed i nonilfenoli, mentre nel seguito si riporta i risultati di uno studio condotto da Sima et al. (2009).

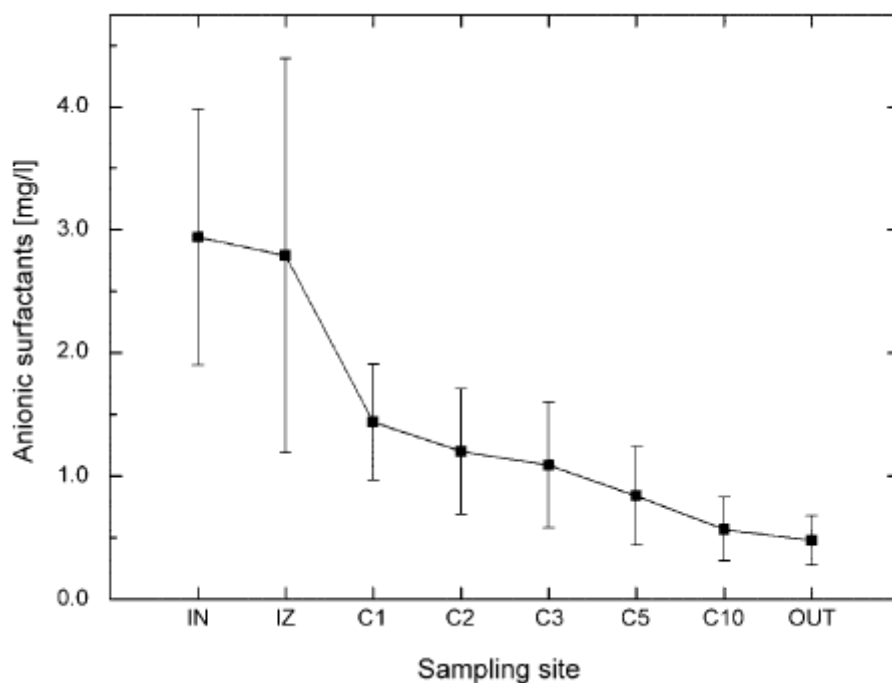
Lo studio relativo ai tensioattivi anionici ha indagato l'influenza di tre condizioni caratterizzanti il sistema, sull'efficienza di degradazione dei tensioattivi. Queste condizioni sono: l'intensità e la distribuzione del flusso da trattare all'interno del letto; la temperatura

nel sistema; e la variazione del potenziale di ossido-riduzione all'interno del profilo longitudinale del letto.

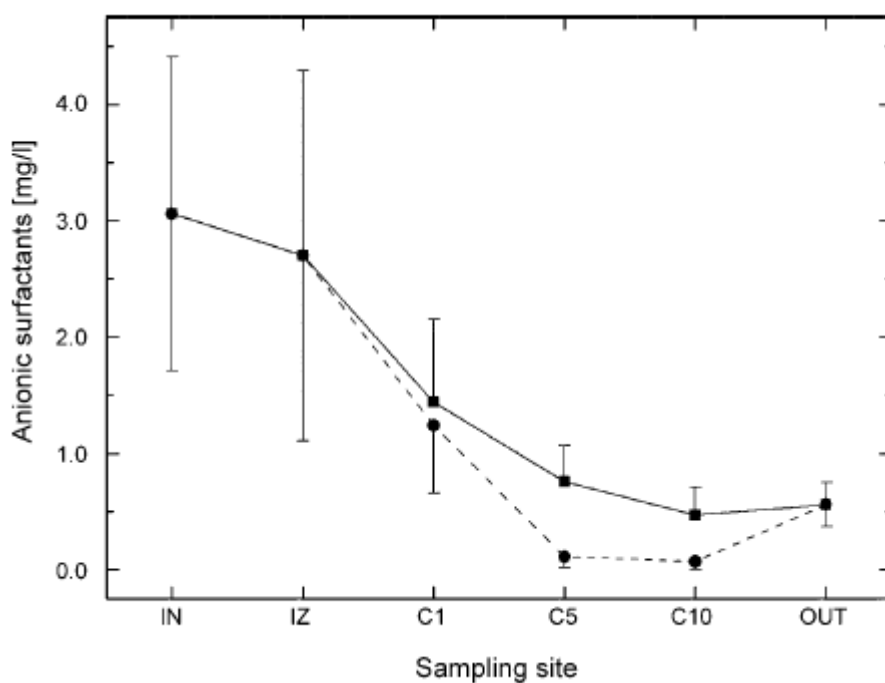
Il rendimento di rimozione aumenta al diminuire della portata in ingresso e con l'aumento della temperatura, con efficienze medie di rimozione pari all'83,7% nel 2007 e all'81,7% nel 2008, con il raggiungimento di rendimenti di rimozione maggiori dell'85% nei periodi estivi e tra il 70 e l'80% in quelli invernali, specialmente in corrispondenza ad intense precipitazioni.

I campionamenti sono stati effettuati: in ingresso al sistema prima del pretrattamento (IN), costituito da un bacino di sedimentazione di cui non sono stati specificati i tempi di residenza idraulici; all'ingresso del sistema di fitodepurazione che è in serie al pretrattamento (IZ) ; all'uscita dalle vasche di fitodepurazione (OUT); in siti selezionati distribuiti lungo la sezione centrale (C) del letto (alla distanza di 1,2,3,5 e 10 m dall'ingresso al sistema).

I risultati della sperimentazione (figura 2.7) mostrano che la maggior parte della rimozione (quasi il 50%) avveniva all'interno del primo metro del letto, probabilmente per una maggiore presenza di batteri nella prima parte del letto rispetto alla zona finale (J. Burianova et al. 2007). Lo studio dell'influenza dell'aerazione in rizosfera sulla rimozione dei tensioattivi fu ottenuto prelevando i campioni alle profondità di 10 e 50 cm, e si osservò che le concentrazioni degli inquinanti decrescevano molto più rapidamente in corrispondenza della profondità minore (figura 2.8). A 10 cm di profondità infatti la radicazione era più consistente, e di conseguenza era maggiore anche l'aerazione con una maggiore partecipazione dei processi aerobici alla rimozione dei tensioattivi (M.J. Scott et. al 2000). E' da precisare però che alla profondità di 50 cm si assisteva anche ad una degradazione anaerobica dei tensioattivi dovuta all'instaurarsi di processi di riduzione dei solfati (Sima J., et al. 2007).



**Figura 2.7:** Rimozione dei tensioattivi anionici nel letto di fitodepurazione in corrispondenza dei diversi punti di campionamento.

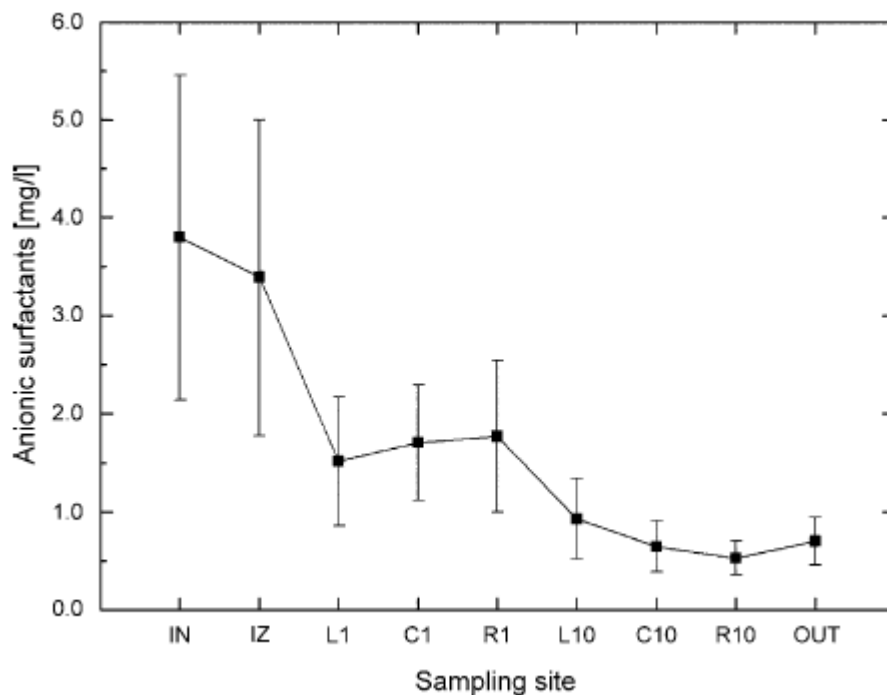


**Figura 2.8:** Influenza della profondità dei campionamenti sulla rimozione dei tensioattivi anionici. ■ Profondità di 50 cm ; ● Profondità 10 cm.

L'analisi con tracciante dei flussi e delle distribuzioni dei tempi di residenza all'interno del letto ha permesso di confermare una maggiore rimozione nei settori ove il flusso era più lento, portando a tempi di residenza più lunghi e perciò a rendimenti di rimozione maggiori.

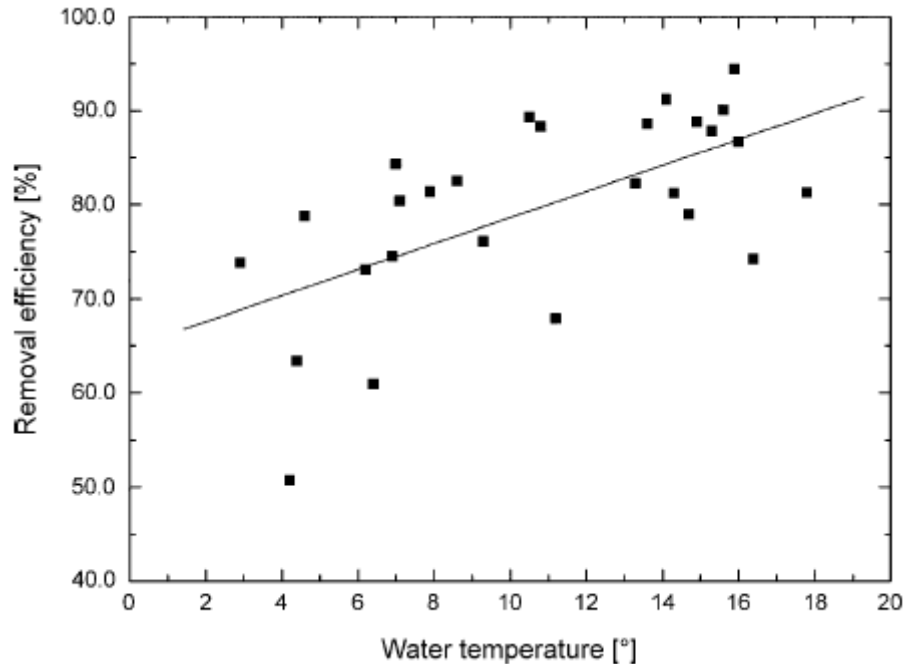


I rilevamenti effettuati alle distanze di 1 e 10 m dall'ingresso hanno mostrato (figura 2.9) una concentrazione minima dei tensioattivi ad una distanza di un m dall'ingresso in prossimità della sezione sinistra del letto (caratterizzata da una velocità minore del flusso in corrispondenza di tale distanza), e sempre nella sezione sinistra, alla distanza di 10 m dall'ingresso, è stata rilevata la concentrazione massima di tensioattivi (quanto il flusso la velocità del flusso registrata a tale distanza risultava maggiore nella sezione sinistra rispetto alle altre due sezioni). La distribuzione dei tempi di residenza alle distanze di 3-5 e 10 metri dall'ingresso al sistema di fitodepurazione è risultata rispettivamente pari a: 2,97 , 5,12 e 7,78 d per la sezione sinistra; 2,75 , 5,07 e 9,24 d per la sezione centrale; e 2,06 , 3,77 e 9,29 d per la sezione destra.

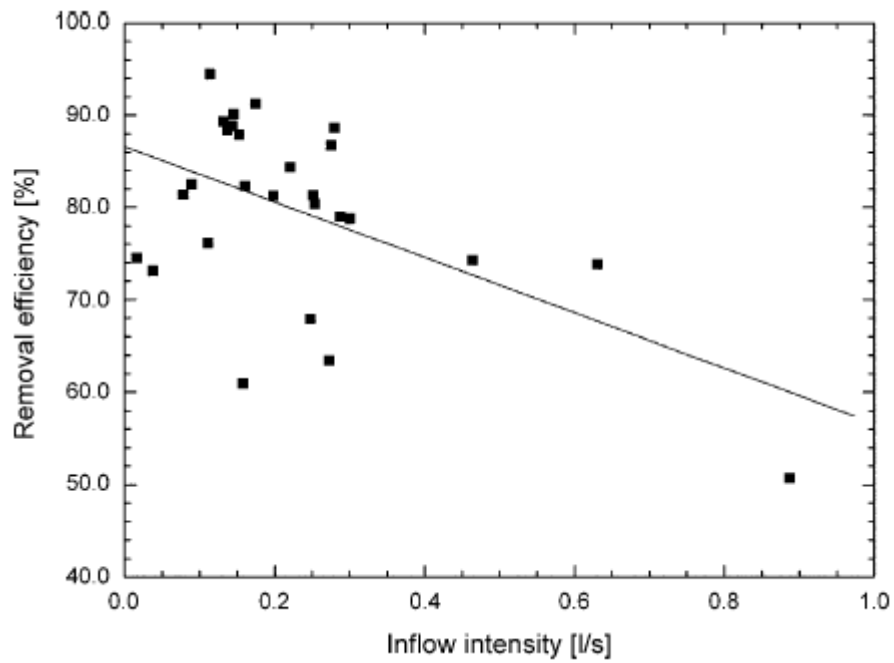


**Figura 2.9:** Influenza della distribuzione del flusso idrico nel letto sulla rimozione dei tensioattivi . Campioni prelevati a 50 cm di profondità.

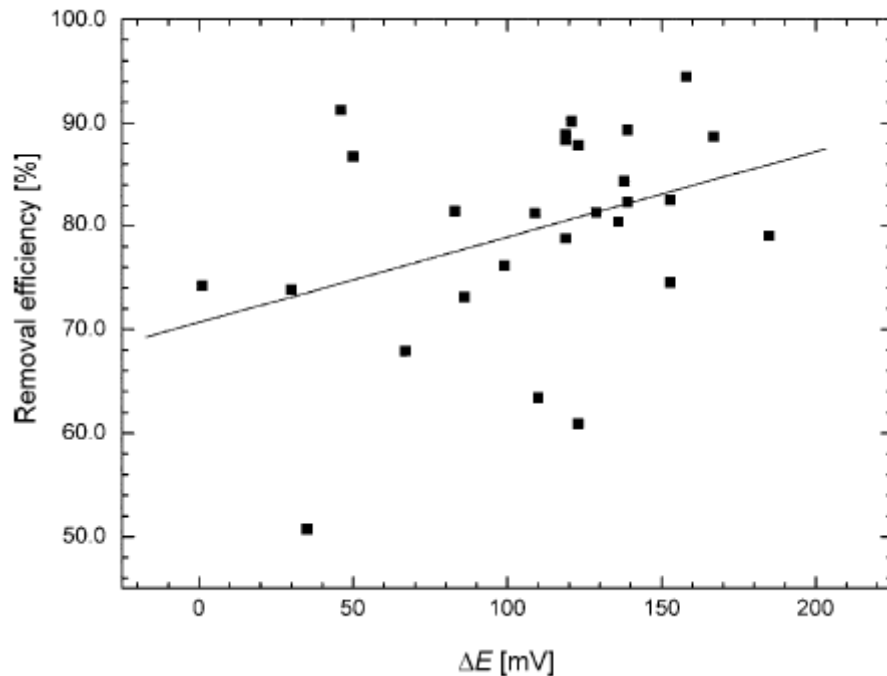
Nelle figure 2.10, 2.11 e 2.12 sono mostrate le influenze delle condizioni operative del sistema (temperatura, portata e potenziale redox) sui rendimenti di rimozione dei tensioattivi.



**Figura 2.10:** Influenza della temperatura sull'efficienza di rimozione dei tensioattivi (misurata ad 1 m dalla sezione d'ingresso e a 10 cm di profondità).



**Figura 2.11:** Influenza dell'aumento dell'intensità di portata del flusso d'ingresso sulla rimozione dei tensioattivi anionici.



**Figura 2.12:** influenza della variazione del potenziale redox nel profilo longitudinale . (misurato nella sezione centrale a una distanza di 1m e 10m dal flusso d'ingresso e a 10 cm di profondità).

Per nessuno dei parametri indagati si ottengono correlazioni molto rigorose e precise con i rendimenti. Tuttavia si osserva la tendenza all'aumento, all'aumentare delle T°C ed una modesta correlazione positiva rispetto all'aumento del potenziale redox misurato a 10 cm di profondità.

Infine, i rendimenti più elevati si otterranno per portate in ingresso inferiori a 0,2 l/s, corrispondenti agli HRT superiori a 9 giorni.

In un'altra sperimentazione effettuata da Fountoulakis et al. (2009) è stata studiata la rimozione dei LAS attraverso un impianto pilota costituito da due sistemi fitodepurativi in parallelo (uno a flusso subsuperficiale orizzontale, piantumata con *Phragmites Australis*, e l'altro a flusso superficiale, piantumato con *Arundo donax*), ed una vasca di controllo costituita solo dal mezzo di riempimento (ghiaia) per un diametro medio di 60-100 mm nella sezione d'ingresso e di uscita, e di 30 mm nel corpo principale.

La rimozione media ricavata nelle tre diverse vasche è risultata pari al 55,5% nel flusso sub superficiale, al 30,0% nel flusso superficiale e al 40,9% nella vasca di controllo. La sperimentazione ha perciò suggerito che la degradazione maggiore avviene per adsorbimento sulla matrice solida ed in minor misura per biodegradazione ed assunzione vegetale. In tale sperimentazione fu inoltre osservato l'effetto della temperatura, in un

range comprese tra 12,1°C e 34,1°C, applicando ai dati relativi alla degradazione un cinetica di rimozione di primo ordine:

$$C_e/C_0 = (-k_T \cdot \text{HRT}),$$

$$\text{con } k_T = k_{20} \cdot \theta^{(T-20)}$$

dove:

$C_e$  = concentrazione in uscita dal sistema;

$C_0$  = concentrazione in ingresso al sistema;

$k_T$  = costante di degradazione alla temperatura registrata;

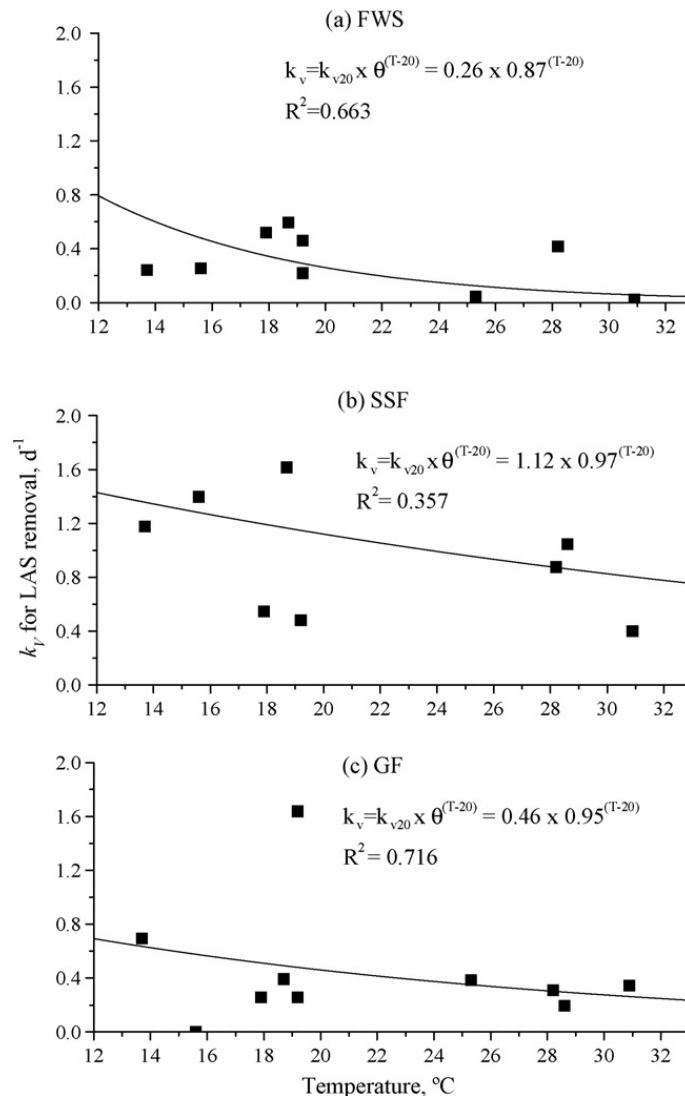
$k_{20}$  = costante di rimozione a 20°C;

$\theta$  = coefficiente di temperature;

$T$  = temperatura dell'acqua.

A partire dall'equazione di Arrhenius modificata, è stato possibile stimare i valori del  $\ln\theta$  e del  $\ln k_{20}$ , valutati come pendenza ed intercetta all'asse delle ordinate, della retta di regressione lineare dei dati aventi per ascissa i valori di  $(T-20)$ , e per ordinata il valore di  $\ln k_T$ .

Tale valore di  $\theta$  è risultato minore di uno per le tre vasche (pari a 0,87 per il flusso superficiale, 0,97 per il flusso sub superficiale, e 0,95 per la vasca di controllo), mentre i valori della  $k_{20}$  sono risultati rispettivamente pari a 0,26, 1,12 e 0,46 ( $d^{-1}$ ). Si è evidenziato perciò, contrariamente alle aspettative, che la costante di rimozione dei tensioattivi diminuisce con la temperatura, portando così ad una diminuzione della velocità di rimozione (figura 2.13).



**Figura 2.13:** relazione tra costante di rimozione  $k_T$  e temperatura in un sistema a flusso superficiale (a), a flusso subsuperficiale (b) e in vasca di controllo (c).

La motivazione a tale comportamento è attribuita al fatto che in tal caso i meccanismi di rimozione che hanno assunto maggiore rilevanza non sono inibiti dalla diminuzione della temperatura, mentre invece alte temperature portano ad una diminuzione del valore di  $k_{ow}$  (Sandler,1996), portando ad un minore legame con le particelle solide e perciò ad una minore separazione.

Contrariamente a quanto appena affermato, Huang et al. (2004) hanno esaminato la rimozione dei tensioattivi anionici in un sistema fitodepurativo a flusso sub superficiale, riscontrando un incremento della rimozione dei LAS con la temperatura. Il loro sistema è stato mantenuto in funzione per temperature comprese tra i 10 e i 25°C, a differenza di quelli dello studio effettuato da Fountoulakis et al. (2009). Questa contraddizione nei risultati ha suggerito che i bassi valori stimati di  $\theta$ , nel lavoro di Fountoulakis et al. non siano

da imputare esclusivamente alla temperatura, ma siano entrati in gioco altri fattori di ritardo.

In conclusione si può dire che i fattori che entrano in gioco nella rimozione dei tensioattivi sono molteplici, ma è emerso che sono di rilevante importanza i meccanismi di rimozione di tipo chimico-fisico, che permettono la separazione dell'inquinante attraverso l'instaurarsi di legami con il mezzo di riempimento. Possono perciò risultare complessivamente più efficaci i sistemi di rimozione a flusso sub superficiale rispetto a quelli a flusso superficiale. L'influenza della vegetazione non è stata sempre chiara, ma l'aumento del potenziale redox in prossimità delle radici può portare a piccoli aumenti della degradazione dell'inquinante da parte di popolazioni microbiche. I risultati sull'effetto della temperatura sono apparsi in alcuni casi discordanti, sembra perciò il crescere delle temperature possa portare sia a benefici in termini di rendimenti di rimozione, promuovendo una maggiore attività biologica delle macrofite e del biofilm batterico, ma anche a cali nei rendimenti di rimozione per l'influenza che la temperatura sulla ripartizione della sostanza tra fase solida e liquida.

## 2.3 I coloranti

### 2.3.1 Caratteristiche generali

I coloranti sono sostanze in grado di conferire un particolare colore ad un determinato substrato. L'effetto fisico del colore è dovuto soprattutto al fenomeno della trasmittanza e dell'assorbimento di determinate lunghezze d'onda della luce visibile. Il gruppo della molecola responsabile del colore è detto cromoforo, e svolge la funzione di assorbire determinate lunghezze d'onda dello spettro del visibile, a seguito di una transizione elettronica, fornendo la sensazione di colore. Ciò è possibile in quanto la configurazione degli orbitali molecolari consente transizioni elettroniche dovute all'assorbimento di radiazione visibile (400 e 700 nm) e assorbimento nell'UV non lontano (200-350 nm). In genere tutti i gruppi insaturi possono definirsi cromofori, in particolar modo  $C\equiv C$ ,  $C=C$ ,  $C=N$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $N=N$ ,  $N=O$ , sistemi polienici, anelli aromatici, ecc..

Una seconda unità della molecola è detta gruppo auxocromo, che ha la funzione di fissare la molecola del colorante al substrato da tingere, oltre che di rendere il colorante solubile (o di migliorarne la solubilità) in un dato solvente.

I principali auxocromi sono gruppi ossidrilici  $-OH$  e i suoi derivati come  $-OR$ , il gruppo amminico  $-NH_2$  e i suoi derivati come  $-NHR$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHC_6H_5$ ,  $-NHOH$ ,  $-NH-NH-$ , il gruppo solfonico  $-SO_3H$  e il gruppo carbossilico  $-COOH$ . Inoltre gli auxocromi sono in grado di aumentare il valore della lunghezza d'onda della radiazione assorbita (effetto batocromo), così da portare nel campo del visibile molecole che essendo nel campo UV non apparivano colorate.

Le sostanze coloranti possono essere distinte in:

- coloranti: sono sempre solubili in un solvente, in genere impartiscono il loro colore ad altre sostanze attraverso dei processi di inclusione o di reazione chimica.
- pigmenti: si tratta di polveri fini, insolubili o pochissimo solubili in acqua, perciò devono essere disperse in mezzi leganti che li fissino al supporto.
- lacche: sono un intermedio tra i due precedenti; chimicamente sono sali solubili di coloranti insolubili.

## 2.3.2 Classificazione dei coloranti

I coloranti possono seguire fondamentalmente due classificazioni, una tecnica in cui il raggruppamento è effettuato in base alla tecnica di applicazione, ed una chimica in cui il criterio di ordinazione è effettuato in base alla loro costituzione chimica e perciò in base ai cromofori che contengono.

### **Classificazione tecnica:**

- coloranti acidi
- coloranti basici
- coloranti diretti
- coloranti sostantivi
- coloranti a mordente
- coloranti per metallizzati
- coloranti reattivi
- coloranti allo zolfo
- coloranti al tino

### **classificazione chimica:**

- azo coloranti
- nitroso coloranti
- nitro coloranti
- coloranti del difenilmetano
- coloranti del trifenilmetano
- coloranti indigoidi
- coloranti antrachinonici
- coloranti dello stibene
- coloranti azinici
- coloranti ossazinici
- coloranti tiazinici
- coloranti della mono e triclorotriazina



In riferimento alla classificazione tecnica e chimica viene di seguito proposta una breve descrizione dei composti più comunemente utilizzati:

### **I coloranti azoici**

Sono coloranti che derivano formalmente dall'azobenzene e che presentano quindi il gruppo azoico  $-N=N-$  compreso tra due anelli aromatici del benzene ma anche del naftalene, dell'antracene e di etero cicli aromatici.

Rappresentano la più vasta classe di coloranti, circa il 70% del totale, e sono applicabili a tutti i casi visti nella classificazione tecnica.

Vengono preparati per diazocopulazione di una ammina aromatica primaria. La reazione è suddivisa in due fasi, la prima è la diazotazione dell'ammina aromatica e la seconda è la copulazione del sale diazonio precedentemente ottenuto con un altro composto aromatico.

Nella molecola dei coloranti così ottenuti il gruppo azoico rappresenta il gruppo cromoforo, mentre un gruppo amminico, come per esempio il gruppo dimetilamminico o un ossidrilico fenolico costituiscono il gruppo auxocromo. Oltre ai coloranti del tipo ora descritto che contengono nella loro molecola un solo gruppo azoico (monoazoici), ne esistono molti con due, tre o più gruppi azoici (diazoici, triazoici, ecc.), che si ottengono effettuando sulla stessa molecola due, tre o più reazioni di copulazione. Ulteriori distinzioni possono essere effettuate nei coloranti contenenti due o più gruppi azo, a seconda che siano o meno individuabili delle simmetrie.

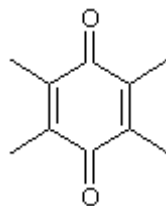
Variando opportunamente la natura dei due reagenti della reazione di copulazione è possibile ottenere una larghissima gamma di coloranti azoici, con colorazioni che vanno dal giallo al rosso, al verde, all'azzurro e al violetto. I coloranti azoici presentano in genere colorazioni brillanti e requisiti tintoriali favorevoli per la colorazione di fibre naturali e sintetiche, anche se la loro stabilità alla luce, al lavaggio e al candeggio è in genere meno elevata di quella dei coloranti di altre classi. Sono perciò in genere poco costosi ed i più utilizzati dal punto di vista quantitativo.

### **I coloranti chinonici**

I coloranti di questa classe comprendono i derivati del p-chinone, i derivati del benzochinone ed i derivati dell'antrachinone.

Gli antrachinonici contengono il gruppo cromoforo antrachinonico inserito in un sistema più o meno complesso (figura 2.14). Tecnicamente possono essere acidi, a mordente, al tino, a

dispersione, pigmenti o lacche. Dal punto di vista della diffusione in campo industriale, gli antrachinonici sono secondi solo agli azoici.



*Figura 2.14: rappresentazione del gruppo antrachinonico.*

### **I coloranti diretti**

Appartengono a questa categoria i coloranti che, per la loro particolare struttura molecolare, hanno la capacità di legarsi stabilmente alle fibre, e quindi possono essere impiegati nei processi di tintura, direttamente, senza l'ausilio di sostanze fissanti.

Un colorante diretto si lega alle fibre di lana attraverso un forte legame primario, generalmente di tipo ionico, basato sull'attrazione elettrostatica tra cariche elettriche di segno opposto presenti nelle molecole costituenti le fibre ed il colorante stesso.

Un esempio di tintura diretta della lana è quello che vede come colorante l'acido pirico il quale, essendo un acido forte, interagisce con i gruppi basici presenti lungo la catena proteica delle fibre di lana. Le fibre proteiche, quali la lana e la seta, a causa della loro struttura polipeptidica, possono trattenere molecole di coloranti anche mediante legami ad idrogeno.

Il processo tintorio, basato sull'impiego di coloranti diretti, può essere così schematizzato:



La caratteristica principale mostrata dai coloranti diretti, la resistenza ai cicli di lavaggio, fortemente influenzata dalla loro costituzione chimica, può essere aumentata spostando l'equilibrio della reazione il più possibile verso destra.

### **I coloranti reattivi**

Rappresentano una delle classi più recenti di coloranti per fibre cellulosiche. Sono solubili in acqua e appartengono a diverse classi chimiche. Prendono il nome di reattivi perchè nella molecola contengono un gruppo in grado di reagire con il gruppo ossidrilico della cellulosa, formando un legame covalente. La fissazione mediante legami covalenti garantisce una

stabilità elevata e delle solidità estreme al lavaggio sia in acqua che a secco. Per contro presentano lo svantaggio che una volta fissati alla fibra, non è più possibile correggerne il tono.

La gamma di tonalità che si può ottenere con questa classe di coloranti è vastissima, e sono spesso utilizzati per toni brillanti e tonalità difficilmente raggiungibili con i coloranti diretti, incidendo per circa il 20% sul mercato.

Hanno formula generale: S-Col-B-R-Y

Dove:

S rappresenta i gruppi solubilizzanti;

Col rappresenta il cromoforo;

B rappresenta i gruppi ponte che legano il cromoforo al gruppo reattivo ( $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$ );

R rappresenta il gruppo reattivo;

Y rappresenta la parte del gruppo reattivo che verrà sostituita per reazione con la fibra.

### **2.3.3 Il trattamento dei coloranti attraverso la fitodepurazione**

I sistemi fitodepurativi sono in grado raggiungere ottimi rendimenti di rimozione del colore senza la necessità di utilizzare particolari materiali di riempimento del letto ed utilizzando le più comuni specie di macrofite adatte a questi sistemi depurativi (prime tra tutte le *Phragmites australis*). Sono infatti state effettuate sperimentazioni (Bulc & Ojstressek, 2008) con l'obiettivo di verificare se possono essere ottenuti cambiamenti nei rendimenti di rimozione in base alla tipologia di materiale di riempimento del letto, utilizzando tufo zeolitico, in aggiunta a ghiaia e sabbia. Dai risultati è emerso che la presenza di tufo zeolitico non ha riportato vantaggi nella rimozione del colore, in quanto il trattamento di fitodepurazione effettuato a scala pilota, con un letto costituito esclusivamente da ghiaia e sabbia, ha riportato rendimenti di rimozione del colore simili (prossimi al 90%).

I processi che entrano in gioco nella rimozione del colore attraverso la fitodepurazione sono comunque molteplici. Per bassi tempi di permanenza (24 ore) si evidenzia una rimozione per filtrazione ed adsorbimento sulla matrice porosa e sull'apparato radicale delle macrofite. Estendendo la durata del trattamento a 20 giorni, può intervenire il biofilm batterico cresciuto sulla matrice porosa e ed in prossimità dell'apparato radicale, dando un contributo all'eliminazione dei coloranti e dei prodotti di degradazione attraverso un'attività di tipo

aerobico/anaerobico (Bulc & Ojstressek, 2008). Recenti studi hanno studiato il coinvolgimento di tali processi sulla rimozione dei coloranti provenienti da reflui dell'industria tessile.

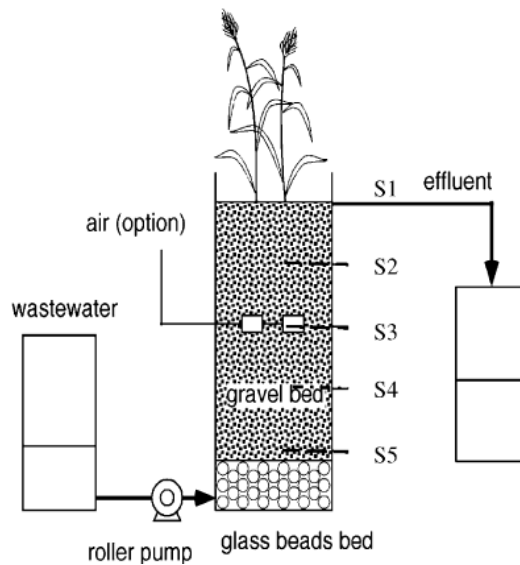
La fase iniziale della biodegradazione degli azo coloranti richiede un ambiente anaerobico (Sponza et al., 2005), in cui i legami azoici vengono degradati biologicamente. In questa fase si ha la formazione di ammine aromatiche residue prive di colore aventi proprietà mutagene e cancerogene ed impossibili da degradare ulteriormente seguendo una via anaerobica (Ong S. e al. 2005). Perciò si ottiene una rimozione del colore, portando ad un impatto visivo nettamente migliore, ma si generano composti tossici che devono essere ulteriormente degradati. Tale degradazione dei residui di ammine aromatiche, può essere ottenuta attraverso una mineralizzata per via aerobica, promossa dalle popolazioni microbiche che si sviluppano in prossimità della rizosfera. All'interno di tale zona non avviene però la rimozione del colore (Macro A. et al., 1997; Tunay O. et al., 1996).

Ong S.A. et al. nel (2009) hanno valutato il trattamento del colorante azoico Acid Orange 7 (AO7) (scarsamente biodegradabile) attraverso 5 impianti pilota UFCW (fitodepurazione a flusso ascendente) con e senza aerazione supplementare, e con e senza macrofite emergenti (nella fattispecie *Phragmites australis* e *Manchurian wild rice*) (tabella 2.3). La funzione dell'aerazione supplementare è stata quella di aumentare le dimensioni delle aree del letto caratterizzate da ambiente aerobico, evidenziate da maggiori potenziali di ossido-riduzione (ORP) e maggiori concentrazioni di ossigeno disciolto (DO).

Nell' UFCW (figura 2.15) il flusso ascendente fa sì che le condizioni anaerobiche siano seguite da condizioni aerobiche, siccome la parte superiore è mantenuta aerata dall'apparato radicale delle piante, o dall'aeratore supplementare dove presente.

**Tabella 2.3:** : condizioni operative dei reattori di fitodepurazione.

Reattore	Macrofite emergenti	Aerazione
R-A	<i>Manchurian wild rice</i>	assente
R-B	<i>Phragmites australis</i>	assente
R-C (control)	nessuna	assente
R-D	<i>Phragmites australis</i>	presente
R-E	nessuna	presente



**Figura 2.15:** configurazione sperimentale di un sistema fitodepurativo a flusso ascendente.

In seguito all'aggiunta di AO7 al refluo entrante nelle colonne UFCW sono stati osservati nei reattori R-A ed R-B sintomi di tossicità come clorosi, modificazioni anatomiche delle foglie fino alla morte delle piante stesse. Questi sintomi sono dovuti all'accumulo di prodotti intermedi generati dalla riduzione di AO7 con la formazione di ammine aromatiche come acido sulfanilico (tossico) e 1-ammino-2-naftolo. Nel reattore R-D caratterizzato da aerazione supplementare non sono stati invece riscontrati segni di tossicità in quanto il contributo dei batteri aerobici alla mineralizzazione delle ammine aromatiche è stato maggiore. Per quanto riguarda i rendimenti di rimozione è stato innanzitutto riscontrato un contributo dell'adsorbimento da parte della ghiaia costituente il letto pressoché nullo. Lo studio è stato effettuato mischiando 100 g di ghiaia con 100 ml di soluzione AO7 (20 mg/l) per un tempo di contatto di 48 ore e fu osservato che solo lo 0,5% circa di AO7 è stato rimosso per adsorbimento da parte della ghiaia. All'interno di tutti e 5 i reattori fu invece riscontrata una rimozione di AO7 superiore al 95% (considerata come degradazione anaerobica). Questa percentuale di rimozione è ottenuta più velocemente nei reattori non aerati, aventi un profilo anaerobico maggiore, rispetto a quelli aerati (figura 2.16), che però ottengono una rimozione più efficace delle ammine aromatiche. La presenza delle ammine aromatiche nei reattori è stata osservata attraverso una lettura dell'assorbanza che per l'acido sulfanilico è massima per lunghezze d'onda pari a 248 nm. Nella figura 2.17 si vede infatti come per i reattori aerati, in corrispondenza dell'aerazione si ha un drastico calo dell'assorbanza a 248 nm.

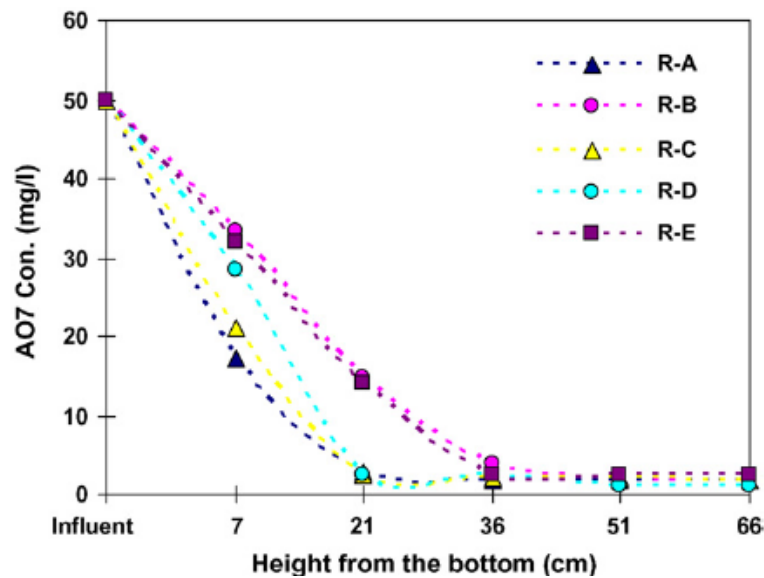


Figura 2.16: andamento della concentrazione di AO7 lungo i letti UFCW.

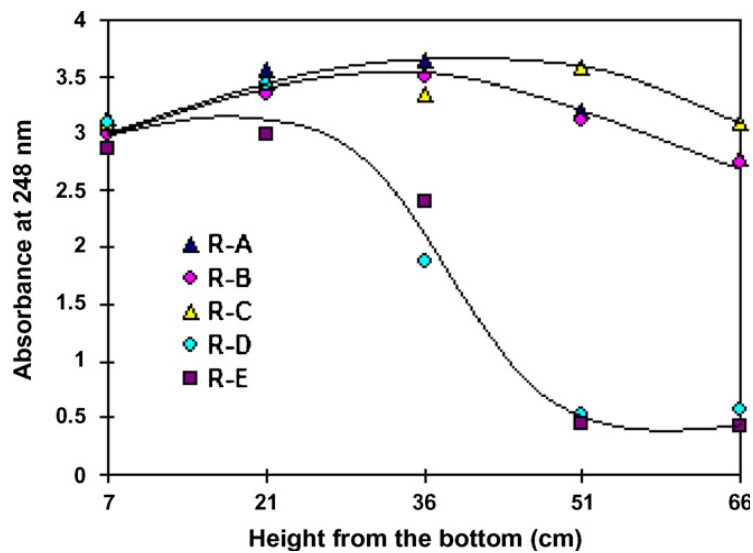


Figura 2.17: assorbanza a 248 nm lungo i letti UFCW.

Ulteriori sviluppi dello studio dei meccanismi che entrano in gioco nella rimozione dei coloranti nei sistemi di fitodepurazione riguardano l'identificazione dei geni e degli enzimi coinvolti nei processi di degradazione del colore. Questi enzimi sono sprigionati dall'apparato radicale con lo scopo di proteggere le specie vegetali da agenti di stress chimico, come ad esempio il colorante AO7 già visto in precedenza.

Piante abbondantemente utilizzate in fitodepurazione come le *Phragmites australis* possiedono una matrice enzimatica che si attiva in presenza di questo colorante azoico. È stato osservato per esempio che l'enzima perossidasi (POD) delle *Phragmites* è in grado di rompere il legame azoico dell'AO7 e di rendere degradabili i sottoprodotti (le ammine aromatiche) (Davies L.C. et al., 2009).

Attualmente si stanno identificando i geni e gli enzimi coinvolti nel processo, attraverso analisi sull'mRNA delle piante, che è strettamente legato alla produzione degli enzimi. E le sequenze di enzimi che sono state identificate sono composte dagli enzimi catalasi (CAT), glutatione perossidasi (GPX) e superossido dismutasi (SOD).

In conclusione è emerso che anche per quanto riguarda il colore meccanismi importanti di rimozione possono essere attribuibili a processi di tipo chimico-fisico, con una conseguente rimozione con cinetiche piuttosto veloci. Oltre a tale rimozione possono intervenire anche degradazioni da parte di popolazioni batteriche anaerobiche, per tempi di residenza più lunghi, con la formazione di composti tossici come le ammine aromatiche, che possono però essere rimosse aerobicamente da batteri sviluppati in prossimità della rizosfera. È stata inoltre osservata un'implicazione diretta delle macrofite sulla rimozione degli inquinanti attraverso la produzione di enzimi come l'enzima perossidasi (POD).

# ***Capitolo 3***

## **3 Materiali e metodi**

Nel presente capitolo, viene descritto l'impianto pilota di fitodepurazione utilizzato per le attività sperimentali, i parametri analizzati e le metodologie analitiche impiegate per la determinazione e l'interpretazione dei risultati.

I risultati ottenuti durante la sperimentazione sono poi confrontati con i dati raccolti nella sperimentazione effettuata nel 2007-2008 da altri tesisti, così da valutare le prestazioni del sistema nelle diverse condizioni operative che si sono verificate.

### **3.1 Descrizione dell'impianto di depurazione Livescia**

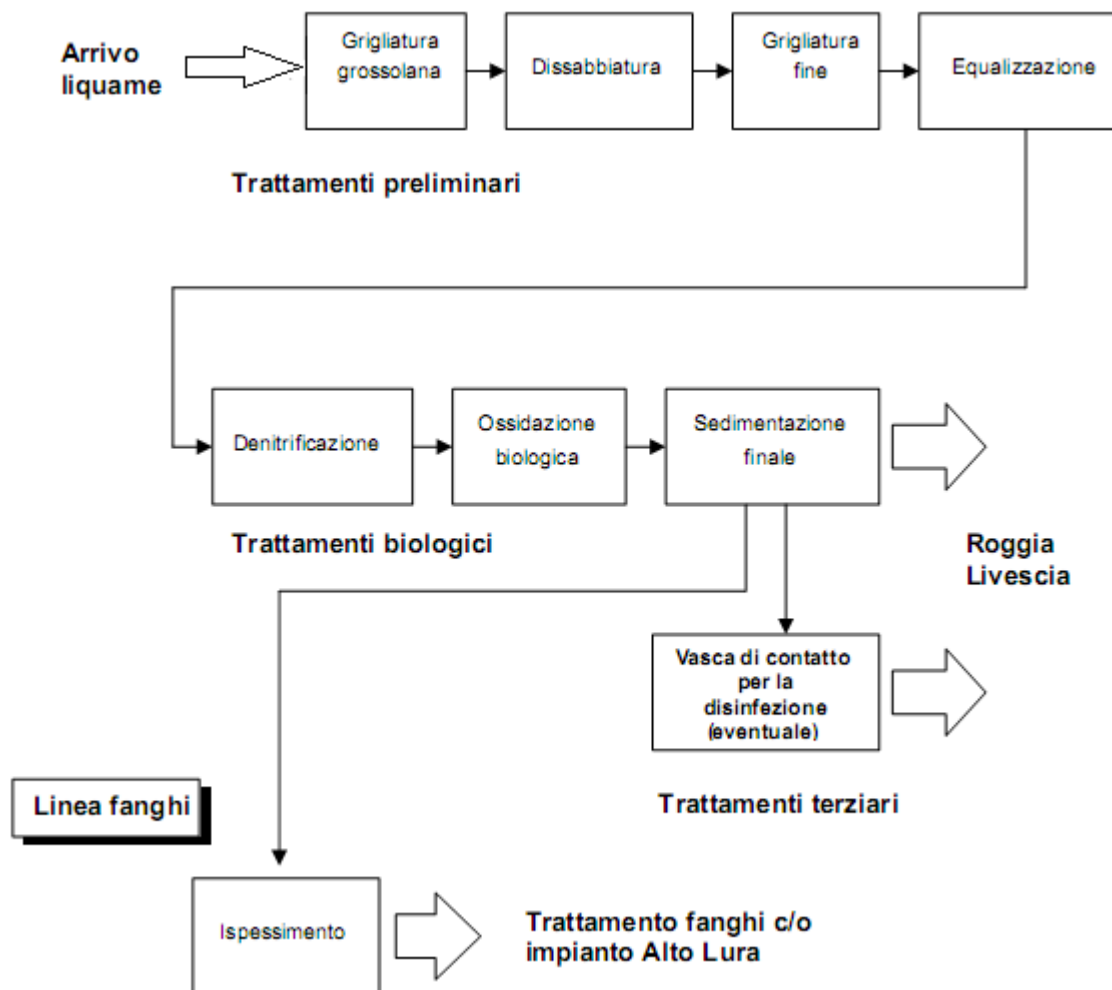
L'impianto di depurazione Livescia, è situato nel comune di Fino Mornasco (Co) ed è gestito dalla società Lariana Depur SpA. I reflui in ingresso derivano da una popolazione residente di circa 7.000 abitanti equivalenti, più un'utenza industriale (settore chimico e tessile) corrispondente a circa 36.000 abitanti equivalenti. Il corpo idrico recettore è la roggia Livescia, affluente del Torrente Lura, caratterizzato da portate variabili stagionalmente e spesso in secca (specialmente nei mesi estivi).

La depurazione avviene tramite un trattamento biologico a fanghi attivi, seguito a valle da una fase di ispessimento dei fanghi prodotti;

Come si può vedere in figura 3.1 l'impianto è caratterizzato innanzitutto da una fase di pretrattamento costituita da grigliatura grossolana, dissabbiatura e grigliatura fine. Il refluo viene poi raccolto in una vasca di accumulo ed equalizzazione di circa 400 m<sup>3</sup> che ha la funzione di smorzare le variazioni di portata ed omogeneizzare le concentrazioni degli inquinanti. Successivamente avviene la fase biologica a fanghi attivi costituita da una fase di denitrificazione (1320 m<sup>3</sup>), alimentata dal refluo proveniente dalle fasi precedenti e dal ricircolo della biomassa batterica, seguita dalle vasche di ossidazione-nitrificazione (4400 m<sup>3</sup>) e da due sedimentatori radiali finali (1500 m<sup>3</sup>) dove avviene la decantazione del fango



formato. Per chiudere la linea acque è presente una vasca di disinfezione con cloro, per un totale di circa 11220 m<sup>3</sup>. Il refluo depurato viene infine scaricato direttamente nella roggia Livescia.



**Figura 3.1:** Schema a blocchi dell'impianto di depurazione Livescia.

Il tempo di residenza medio dell'impianto è stato stimato essere pari a circa 2,14 giorni, partendo da una portata media di influente di circa 8.310 m<sup>3</sup>/d. La linea fanghi è composta da un solo ispessitore, periodicamente svuotato da un autocisterna che trasporta il fanghi presso l'impianto Alto Lura per essere trattati.

E' infine presente accanto all'ispessitore il locale che accoglie l'impianto pilota di fitodepurazione, un tempo adibito a locale centrifuga.

Una descrizione dettagliata delle caratteristiche dell'impianto ed il numero di linee sono riportate in tabella 3.1, mentre la sua rappresentazione planimetrica è riportata in figura 3.2.

**Tabella 3.1:** caratteristiche impiantistiche dell'impianto Livescia.

	<b>Numero di linee</b>	<b>Caratteristiche</b>
<b>Linea trattamento acque</b>		
<i>Pretrattamenti</i>		
Dissassatore	1	
Grigliatura meccanica grossolana	1	Fondo a tramoggia, diametro interno:3,5 m, profondità 4,45m
Dissabbiatura	1	Barre dritte (20 mm tra le barre)
Grigliatura fine	1	A gradini (spazio libero di passaggio 3 mm)
Grigliatura meccanica di by-pass pretrattamenti	1	Barre dritte (20 mm tra le barre)
Equalizzazione	1	volume utile a livello massimo di 7.225 m <sup>3</sup>
Sollevamento	1	2 pompe di portata 360 m <sup>3</sup> /h con prevalenza di 8 m
<i>Trattamento biologico</i>		
Predenitrificazione	1	
Ossidazione-nitrificazione	2	
Postdenitrificazione e Postaerazione	-	
Sedimentazione secondaria	2	
<i>Trattamento chimico-fisico</i>		
Chiariflocculazione	-	
Ozonazione	-	
<b>Linea trattamento fango</b>		
Digestione aerobica	-	
Ispessimento	1	
Disidratazione meccanica (centrifughe)	-	
Stoccaggio fanghi disidratati	-	
<b>Stoccaggio e dosaggio reattivi</b>	-	
<b>Sezioni di servizio</b>		
Produzione aria per servizi tecnici	1	
Rilancio acqua industriale per servizi tecnici	1	
Produzione energia elettrica di emergenza	-	
Ricezione, trasformazione energia elettrica 15.000/380 V	1	

IMPIANTO CONSORTILE DI DEPURAZIONE LIVESCIA

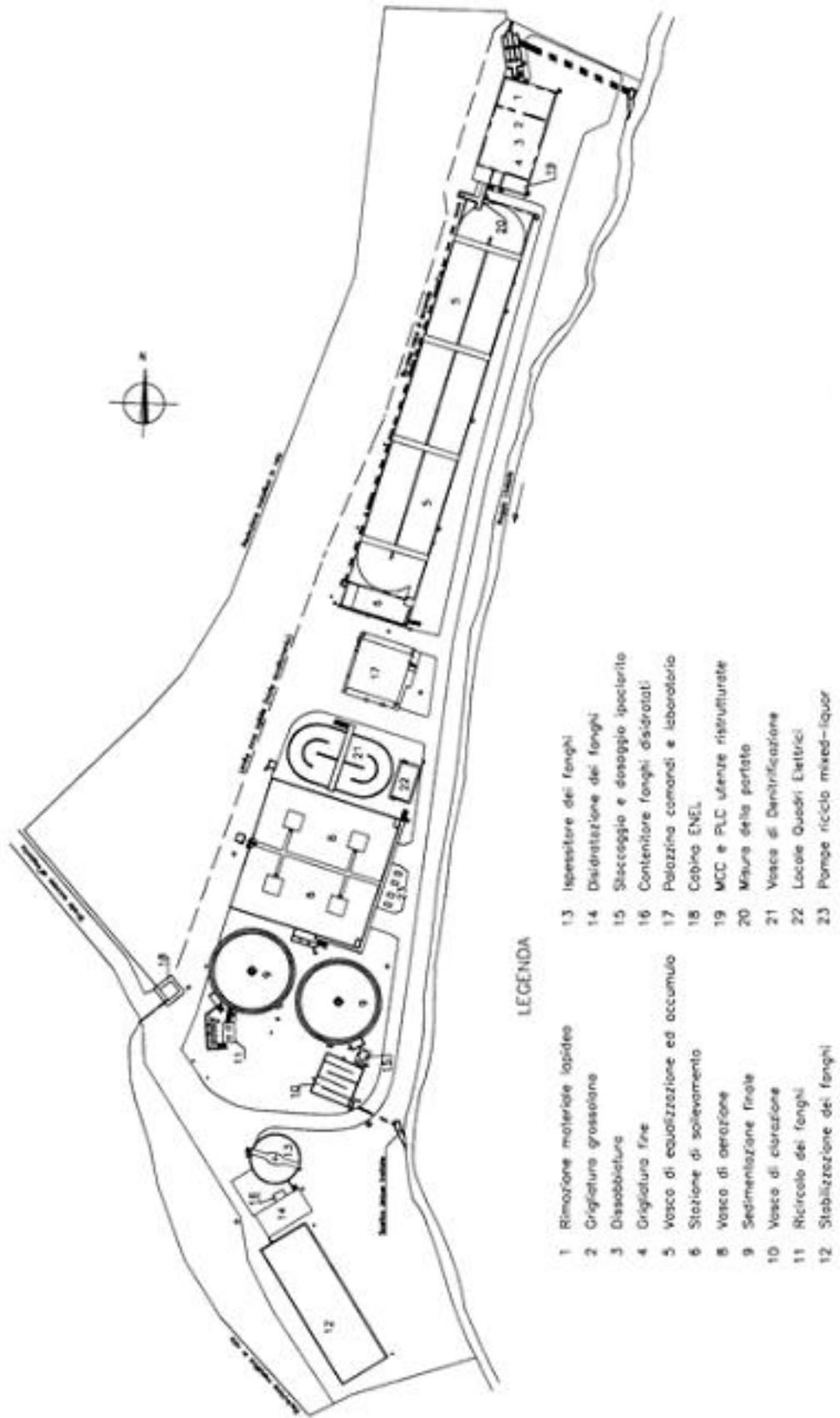


Figura 3.2: Planimetria dell'impianto di depurazione Livescia.

## 3.2 Descrizione dell'impianto pilota di fitodepurazione

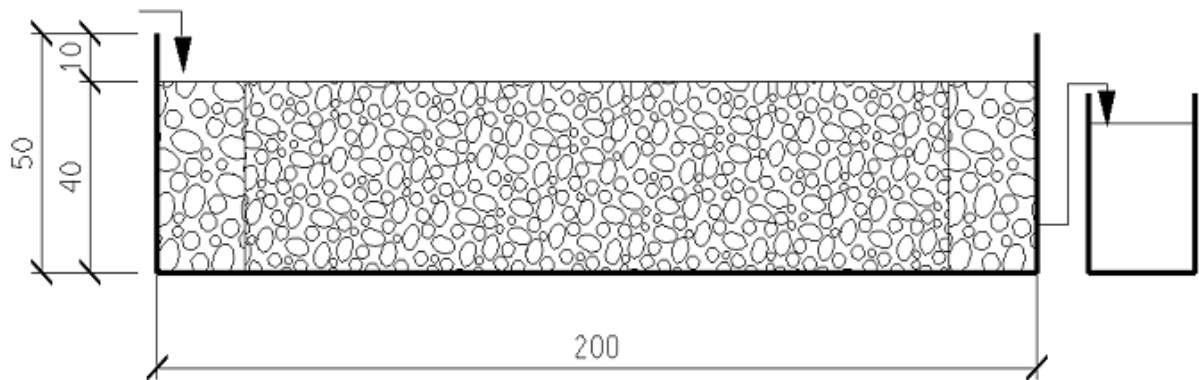


**Figura 3.3:** Fotografia dell'impianto pilota di fitodepurazione (aprile 2010).

L'impianto pilota di fitodepurazione (figura 3.3) è situato in un locale che un tempo era adibito ad accogliere le centrifughe per la disidratazione dei fanghi (indicato con il numero 14 nella planimetria dell'impianto di figura 3.2), ed ha lo scopo di verificare l'utilità di trattamenti terziari con macrofite per la depurazione spinta dell'effluente dall'impianto convenzionale. Esso è composto da tre vasche in ferro verniciato (dimensioni 2 x 0,5 x 0,5 m) (figura 3.4), riempite per un'altezza di 40 cm di materiale lapideo di granulometria variabile, per un volume totale del letto pari a 0,4 m<sup>3</sup>. La ghiaia è di dimensioni grossolane (diametro medio pari a 4 cm) nei primi e negli ultimi 20 cm della vasca, così da consentire una

distribuzione omogenea del flusso, ed è di pezzatura inferiore (diametro mediamente pari a 2 cm) nella zona centrale del letto.

Il contatto tra la vasca in ferro ed il refluo è impedito da un rivestimento in plastica e tessuto non tessuto posto tra la vasca stessa ed il substrato.



**Figura 3.4:** Schema della sezione di una vasca di fitodepurazione.

L'alimentazione del refluo in testa alle tre vasche avviene mediante tre pompe peristaltiche (due Watson Marlow 313S e una Masterflex L/S) che attuano un ricircolo del refluo contenuto all'interno di tre serbatoi di accumulo della capacità di 50 l ciascuno e posizionati in fronte ad ogni vasca. Il refluo alimentato in origine nei tre serbatoi è quello in uscita dall'impianto Livescia, stoccato in un serbatoio da 1000 l a cui sono stati aggiunti diverse quantità di nonilfenolo per attuare le prove in condizioni di ricircolo.

Il volume vuoto del letto risulta pari a 152 l (Bottarini & Girardi, 2008), assumendo una porosità di 0,38. Tale valore è stato assunto anche per la sperimentazione attuale nelle quali sono state effettuate due prove a ricircolo totale, con una portata pari a 72 l/d , tale da determinare, per ogni singolo passaggio, un HRT di circa 2 giorni.

Tale valore di portata è stato raggiunto mediante la temporizzazione dell'azione delle pompe peristaltiche tramite l'utilizzo di un timer. E' stata cioè mantenuta una portata pari a 6 l/h per una durata di un'ora e per la successiva ora la vasca rimaneva in assenza di alimentazione. Questo accorgimento è stato effettuato per garantire una maggiore precisione delle pompe, che avrebbero una maggiore difficoltà a garantire delle portate molto basse costanti, essendo sprovviste di apparecchiature di regolazione elettronica.

All'interno di due delle tre vasche erano già presenti due diverse specie di macrofite: *Phragmites australis* ed *Iris pseudacorus*, mentre la restante vasca è stata mantenuta senza vegetali assumendo la funzione di vasca di controllo. Essa serve infatti ad effettuare un confronto tra l'entità dei meccanismi di rimozione dovuti od accentuati dalla presenza delle piante rispetto a quelli di depurazione ottenuti attraverso l'azione del solo substrato inerte. Per garantire una luminosità sufficiente alle funzioni metaboliche delle macrofite, sono state installate 2 lampade HPS (High Pressure Sodium) da 400 W, in grado di emettere una luminanza di circa 40.000 lux (paragonabile a quella emessa dal sole in periodo primaverile). Anch'esse sono state dotate di timer che ne programma un'accensione giornaliera pari a 8-10 ore.

Per proteggere le piante dalle temperature rigide invernali, le due vasche contenenti le piante sono state protette da un materiale plastico sottile, in grado di trattenere parte del calore rilasciato dalle lampade.

All'inizio dell'attività sperimentale (dicembre 2009), le macrofite erano in condizioni vegetative precarie, in quanto i climi rigidi della incombente stagione invernale ne avevano seccato i tessuti vegetati originariamente presenti, e ne avevano inibito la crescita dei nuovi. Nonostante ciò si pensa che l'attività radicale sia comunque rimasta attiva in quanto le inibizioni causate dai climi rigidi dell'inverno dovrebbero avere gravato principalmente sulle parti delle macrofite emergenti dal letto di fitodepurazione. Ad ogni modo i climi rigidi dell'inverno 2009 hanno sicuramente inibito l'attività microbica presente a livello radicale delle macrofite, assieme alle attività metaboliche degli stessi vegetali, in quanto in corrispondenza dell'ultimo campionamento di dicembre 2009 la temperatura atmosferica registrata presso l'impianto pilota (seppur coperto dallo strato di materiale plastico e riscaldato dalle lampade HPS) è risultata ben al di sotto di 0°C, portando ad un congelamento del refluo all'interno dei contenitori di stoccaggio del refluo da alimentare ai tre impianti pilota, ed all'interno dei tubi di alimentazione del refluo.

Condizioni climatiche differenti hanno invece interessato la seconda prova, effettuata a cavallo tra il mese di marzo ed il mese di aprile 2010. Dall'inizio di aprile 2010 si è osservato un rapido risveglio vegetativo della *Phragmites australis* e dell'*Iris pseudacorus*, associate alla crescita di nuovi germogli e ad un notevole sviluppo verticale, sono state così allontanati manualmente i tessuti vegetali morti per far spazio ai nuovi germogli che si stavano

sviluppendo. Inoltre l'aumento della temperatura ha consentito l'apertura delle pareti delle serre così da favorire una maggiore circolazione di aria.

### **3.3 Descrizione delle attività sperimentali**

Le attività sperimentali condotte sull'impianto pilota di fitodepurazione sono state suddivise in 2 prove in condizioni di ricircolo della durata di un mese ciascuna, la prima effettuata nel mese di dicembre 2009, e la seconda effettuata a cavallo dei mesi di marzo e di aprile 2010. Durante le prove sono state analizzate, presso il laboratorio chimico dell'impianto Alto Lura di Bulgarograsso (Como), le concentrazioni dei principali macronutrienti. Inoltre, presso il medesimo laboratorio, sono stati estratti con apposite cartucce dei campioni utilizzati successivamente dall'Istituto di ricerca sulle Acque (IRSA) di Brugherio per l'analisi della concentrazione dei nonilfenoli.

#### **3.3.1 Caratteristiche della sperimentazione**

Come specificato nel paragrafo 3.3 la sperimentazione è stata effettuata in condizioni di ricircolo, con tempi di residenza idraulici pari a circa 2 giorni e portate delle pompe peristaltiche, mantenute in funzione a intervalli regolari di un'ora, pari a 6l/h. Queste condizioni di operatività sono state ricreate in modo da essere paragonabili con le condizioni caratterizzanti le attività sperimentali mantenute nel 2007-2008 da Bottarini e Girardi sullo stesso impianto di fitodepurazione, così da poter effettuare dei confronti sui rendimenti e le cinetiche di rimozione dei principali macroinquinanti e microinquinanti specifici dei reflui di natura tessile. Bisogna però specificare che nella sperimentazione effettuata da Bottarini e Girardi le macrofite utilizzate furono *Phragmites australis* e *Typha latifolia*, mentre nella presente sperimentazione sono state utilizzate le specie *Phragmites australis* ed *Iris pseudacorus*. Inoltre sono risultati differenti anche i periodi dell'anno in cui sono state effettuate le prove. Nella sperimentazione Bottarini-Girardi sono state effettuate 3 prove aventi le seguenti caratteristiche:

- prova 1, effettuata dal 15/10/2007 al 16/11/2007, con l'aggiunta di nonilfenolo pari a 10 µg/l;
- prova 2, effettuata dal 22/11/2007 al 10/01/2008, con l'aggiunta di nonilfenolo pari a 500 µg/l;
- prova 3, effettuata dal 21/01/2008 al 18/03/2008, con l'aggiunta di nonilfenolo pari a 500 µg/l e di nonilfenolo 9 etossilato pari a 1,4 mg/l.

Nella presente sperimentazione sono invece state effettuate due prove con le seguenti caratteristiche:

- prova 1, effettuata dall'30/11/2009 al 30/12/2009, con l'aggiunta di nonilfenolo 9 etossilato pari a 1,5 mg/l;
- prova 2, effettuata dal 23/03/2010 al 21/04/2010, con l'aggiunta di nonilfenolo pari a 500 µg/l.

Le soluzioni contenenti le concentrazioni di nonilfenolo e di nonilfenolo etossilato sono state miscelate all'interno della cisterna del volume di 1 m<sup>3</sup>, contenente il refluo proveniente dall'uscita dell'impianto Livescia, prima della distribuzione di tale refluo all'interno dell'impianto pilota di fitodepurazione, al fine di accrescere le concentrazioni di nonilfenoli fino al raggiungimento delle concentrazioni volute.

La miscelazione è avvenuta manualmente per tutte e due le prove, per una durata di 20 minuti ciascuna. Al termine della miscelazione sono stati effettuati i campionamenti su cui sono state svolte le analisi per determinare le concentrazioni degli inquinanti al tempo 0, ossia prima che il refluo fosse introdotto nel sistema di fitodepurazione. Successivamente a tale campionamento le tre vasche dell'impianto pilota sono state completamente svuotate del refluo presente in precedenza, e riempite da monte con il refluo contenuto nella cisterna attraverso un tubo di condotta collegato alla base della cisterna stessa, fino al verificarsi del passaggio del refluo attraverso la condotta di uscita delle vasche, per andare a riempire i serbatoi di accumulo di 50 l di volume ciascuno. Da tali serbatoi la pompa peristaltica preleva il refluo e lo invia alla sezione di alimentazione, in modo da effettuare il ricircolo.



### **3.3.2 Macroinquinanti analizzati**

Le analisi chimiche delle concentrazioni dei macroinquinanti sono state effettuate a partire da campioni istantanei prelevati in corrispondenza della sezione di uscita delle vasche di fitodepurazione, ad intervalli di tempo molto ravvicinati (un campionamento ogni 1-2 giorni) per i primi giorni delle prove, e a distanze di tempo maggiori (anche 5 o 6 giorni) per gli ultimi giorni. I campionamenti sono stati svolti seguendo questa modalità in quanto le cinetiche di degradazione sono piuttosto rapide, e perciò era importante valutare l'andamento delle concentrazioni degli inquinanti in maniera più fitta soltanto nei primi seguenti dall'inizio di ogni prova.

Per ogni campione attraverso le analisi di laboratorio sono stati determinati i valori di:

- pH;
- conducibilità elettrica;
- temperatura;
- colore (assorbanza a 426, 558 e 660 nm);
- solidi sospesi totali;
- COD;
- Azoto (ammoniacale, nitrati, nitriti, e azoto totale);
- Fosforo totale;
- Tensioattivi anionici e non-ionici.

Le metodologie di analisi sono riportate nell'allegato 1.

### **3.3.3 Metodologie d'analisi dei nonilfenoli**

Per quanto riguarda l'analisi dei nonilfenoli, è stata da me svolta, presso il laboratorio di Lariana Depur di Bulgarograsso, solamente una fase di estrazione e concentrazione dei nonilfenoli, mentre le successive analisi sono state svolte dall'IRSA di Brugherio.

Il metodo d'estrazione utilizzato (SPE o Solid Phase Extraction), aveva come scopo il recupero dei microinquinanti organici, attraverso l'adsorbimento sulla matrice solida contenuta in apposite colonnine di estrazione monouso (Phenomenox STRATA C18-U 55 µm, 500mg/6ml).

Prima di procedere con la fase di estrazione dei nonilfenoli era necessario attivare le cartucce attraverso 3 procedure fondamentali: la prima, effettuata dall'IRSA prima della consegna delle cartucce, consisteva nel passaggio di 10 ml di acetone attraverso la cartuccia; la seconda e la terza, effettuate da me appena prima dell'estrazione dei nonilfenoli, consistevano nel passaggio attraverso la cartuccia (senza applicazione di vuoto), di 10 ml di metanolo e a seguire di 5 ml di acqua DQ. L'aggiunta dei 5 ml di DQ veniva effettuata in presenza di un battente di qualche mm sopra la fase, per non farla mai andare a secco.

Successivamente alla fase di attivazione, veniva applicato un vuoto attraverso il sistema Alltech, modello 12 posizioni, collegato ad una pompa del vuoto. Era importante mantenere la fase sempre sotto battente e si procedeva all'estrazione con un flusso costante pari a 10 ml/minuto.

I volumi estratti sono variati in funzione delle prove e della collocazione temporale del campione prelevato (secondo disposizioni dell'IRSA di Brugherio).

Per la prima prova erano stati programmati volumi di estrazione pari a 1000 ml per tutti i campioni estratti nel tempo, questo valore non è stato però raggiunto per il campione al tempo 0 a causa dell'eccessiva presenza di solidi sospesi che ne hanno ostacolato l'estrazione.

Per la seconda prova erano invece stati programmati i seguenti volumi di estrazione:

- $t_0$ : 25 ml;
- $t_1-t_{10}$  : 250 ml;
- $t_{11}-t_{20}$ : 500 ml;
- da  $t_{21}$ : 1000 ml.

Prima del totale esaurimento del campione in estrazione bisognava rimuovere le cartucce dall'apparecchiatura (così da non far avvenire mai il processo a secco) e, successivamente, sigillarle alle estremità con del parafilm, e conservarle in frigorifero ad una temperatura di 4°C, in attesa di essere consegnate ai laboratori dell'IRSA di Bulgarograsso.

Il metodo di determinazione dei nonilfenoli utilizzato dall'IRSA, ha seguito un processo l'HPLC (High Performance Liquid Chromatography) in fase inversa, utilizzando una colonna Acclaim Dionex 150 \* 4,60 mm 5 um.

### 3.4 Metodi di interpretazione dei risultati

Nel presente elaborato i risultati delle analisi chimiche effettuate sui vari inquinanti sono stati rappresentati in funzione del tempo, ossia dei giorni di distanza dal primo campionamento di ogni prova, effettuato al tempo  $t_0$ . Essendo in condizioni di ricircolo, il tempo intercorso dall'ingresso del refluo all'interno dei sistemi di fitodepurazione, nella durata delle prove, può essere considerato come il tempo di permanenza del refluo all'interno della vasca.

Per ogni inquinante sono inoltre stati indicati i rendimenti percentuali di rimozione nel tempo, ad eccezione di pH e temperatura, di cui sono stati mostrati i valori medi e le deviazioni standard corrispondenti a ciascuna prova.

Inoltre sono stati effettuati dei confronti con i rendimenti di rimozione ottenuti attraverso le prove effettuate in una precedente sperimentazione, effettuata da Bottarini e Girardi nel 2007-2008, sullo stesso impianto pilota, ma caratterizzato dalla presenza della specie vegetale *Typha Latifolia* in una delle tre vasche, anziché di *Iris pseudacorus* (utilizzata per la presente sperimentazione), e da periodi e temperature differenti, ma comunque molto simili.

Per quanto riguarda i dati relativi alle analisi effettuate sui nonilfenoli, oltre alla semplice rappresentazione temporale con relativa rappresentazione dei rendimenti di rimozione, è stato effettuato anche uno studio sulle cinetiche di rimozione.

Nei confronti della prima prova, in cui erano stati aggiunti al refluo di partenza 1,5 mg/l di NPE(9,10)O, è stato applicato il modello cinetico utilizzato per l'interpolazione dei dati dei nonilfenoli della terza prova della sperimentazione Bottarini-Girardi, caratterizzata da un'aggiunta di nonilfenolo pari a 500 µg/l e di NPE(9)O pari a 1,4 mg/l.

Questo modello considera sia i processi di degradazione dei nonilfenoli, che quelli di produzione dovuti alla degradazione delle catene etossiliche del nonilfenolo 9 etossilato di partenza, ma è da precisare che nella presente sperimentazione non si assiste ad una degradazione iniziale di nonilfenoli, com'era avvenuto per la sperimentazione Bottarini-Girardi, in quanto a differenza loro, non è stata introdotta nessuna concentrazione di semplice nonilfenolo all'interno del refluo di partenza.

La modellizzazione matematica per ottenere il modello, utilizzata nella sperimentazione Bottarini-Girardi, è basata sul principio di conservazione della massa, necessitando delle seguenti ipotesi:

- I processi di trasformazione da nonilfenoli etossilati a nonilfenoli seguono una cinetica di ordine uno la cui costante di rimozione resta invariata al diminuire del grado di etossilazione.
- I nonilfenoli seguono una cinetica di rimozione del primo ordine con concentrazione di equilibrio.

Il modello era stato impostato con il seguente sistema di equazioni differenziali:

$$\left\{ \begin{array}{l} dNP9EO/dt = -k \cdot NP9EO \\ dNP8EO/dt = k \cdot (NP9EO - NP8EO) \\ dNP7EO/dt = k \cdot (NP8EO - NP7EO) \\ dNP6EO/dt = k \cdot (NP7EO - NP6EO) \\ dNP5EO/dt = k \cdot (NP6EO - NP5EO) \\ dNP4EO/dt = k \cdot (NP5EO - NP4EO) \\ dNP3EO/dt = k \cdot (NP4EO - NP3EO) \\ dNP2EO/dt = k \cdot (NP3EO - NP2EO) \\ dNP1EO/dt = k \cdot (NP2EO - NP1EO) \\ dNP/dt = (\alpha - \beta \cdot NP) + k \cdot NP1EO \end{array} \right.$$

In cui  $\beta$  è il valore della costante di degradazione dei nonilfenoli e  $\alpha/\beta$  è il valore della concentrazione di equilibrio ( $NP_{eq}$ ).

La stima dell'andamento della concentrazione dei nonilfenoli nel tempo, sulle basi del precedente modello, è stata effettuata seguendo la seguente equazione:

$$NP(t_{+1}) = NP(t) + [k_{NPEO} \cdot X_t - k \cdot (NP(t) - NP_{eq})] \cdot (t_{+1} - t)$$

dove:

- $X_t$  sono gli NPE1 (espressi in termini di NP equivalenti) derivati dalla degradazione dei nonilfenoli etossilati di partenza;

- $K_{\text{NPEO}}$  corrisponde alla costante di trasformazione dei nonilfenoli etossilati in nonilfenoli a catena più corta;
- $K$  è la costante di degradazione dei nonilfenoli NP, che nella presente sperimentazione sono inizialmente assenti;
- $\text{NP}_{\text{eq}}$  è la concentrazione di nonilfenoli che si raggiunge all'equilibrio;
- $\text{NP}(t)$  è la concentrazione di nonilfenoli al tempo  $t$ ;
- $\text{NP}(t_{+1})$  è la concentrazione di nonilfenoli ottenuta da modello all'istante di tempo successivo.

Nella presente sperimentazione, siccome la concentrazione di nonilfenoli (NP) di partenza è nulla, per ogni  $\text{NP}(t) < \text{NP}_{\text{eq}}$  l'equazione crea una funzione crescente che raggiunge l'asintoto dato dalla concentrazione di  $\text{NP}_{\text{eq}}$ . Ossia la simulazione del modello crea un veloce incremento di nonilfenoli, fino al raggiungimento della concentrazione asintotica, prima della reale formazione di nonilfenoli che avviene per degradazione degli NPEO, perché il termine dell'equazione riferito alla degradazione dell'NP semplice  $[-k \cdot (\text{NP}(t) - \text{NP}_{\text{eq}})]$  risulta positivo per ogni  $\text{NP}(t) < \text{NP}_{\text{eq}}$ .

Il valore di  $\text{NP}_{\text{eq}}$  è quindi posto pari a 0 fino a che la concentrazione ricavata dal modello non supera quella dell'asintoto. Superata tale concentrazione, ad  $\text{NP}_{\text{eq}}$  dell'equazione può essere applicato il valore della concentrazione di equilibrio effettivamente ricavata dal modello senza rendere positivo il termine dell'equazione riferito alla degradazione dei nonilfenoli semplici, così da interpolare correttamente i valori ricavati dall'analisi dei nonilfenoli.

Le costanti  $k$ ,  $k_y$  ed  $\text{NP}_{\text{eq}}$  sono state stimate imponendo minima la somma quadratica degli scarti tra i valori stimati dal modello e quelli misurati.

Nei confronti della seconda prova, in cui sono stati aggiunti al refluo di partenza 500  $\mu\text{g}/\text{l}$  di nonilfenolo (NP), i risultati delle analisi hanno fatto pensare che la degradazione sia avvenuta seguendo una cinetica di secondo ordine con valore di fondo, in quanto i valori stimati da tale modello interpretano molto bene l'andamento dei valori di NP semplice misurati.

L'equazione della cinetica utilizzata è la seguente:

$$dC_{\text{out}}(t)/dt = -k_2 \cdot (C_{\text{out}}(t) - C_{\text{eq}})^2$$

la cui integrazione, imponendo come concentrazione iniziale  $C_{out}(0) = C_0$ , porta a ricavare il valore di  $C_{out}(t)$ :

$$C_{out}(t) = C_{eq} + (C_0 - C_{eq}) / [1 + k_2 \cdot t \cdot (C_0 - C_{eq})]$$

Le costanti  $k_2$  e  $C_{eq}$  sono stimate imponendo minima la somma quadratica degli scarti tra i valori stimati dal modello e quelli misurati.

# Capitolo 4

## 4 Interpretazione dei risultati e confronti

### 4.1 Andamento delle concentrazioni degli inquinanti nel tempo e rendimenti di rimozione

Per ogni prova sono innanzitutto stati monitorati i valori di temperatura media e di pH (tabella 4.1) , in modo da poterli confrontare con quelli relativi alla sperimentazione Bottarini-Girardi (tabella 4.2).

**Tabella 4.1:** dati di durata, numero di giorni di analisi, temperatura del refluo e pH nelle 2 prove della presente sperimentazione.

	Periodo	Durata d	N° analisi	Temperatura °C		pH	
				Media	Dev. Std.	Medio	Dev. Std.
Prova 1	30/11/2009-30/12/2009	30	8	6,5	3,9	7,5	0,09
Prova 2	22/03/2010-21/04/2010	30	10	11,7	1,4	7,5	0,11

**Tabella 4.2:** dati di durata, numero di giorni di analisi, temperatura del refluo e pH nelle 2 prove della sperimentazione Bottarini-Girardi.

	Periodo	Durata d	N° analisi	Temperatura °C		pH	
				Media	Dev. Std.	Medio	Dev. Std.
Prova 1	15/10/2007-16/11/2007	32	9	9,7	2,1	7,5	0,2
Prova 2	22/11/2007-10/01/2008	49	8	7,0	3,3	7,6	0,2
Prova 3	21/01/2008-18/03/2008	50	13	7,8	2,1	7,5	0,2

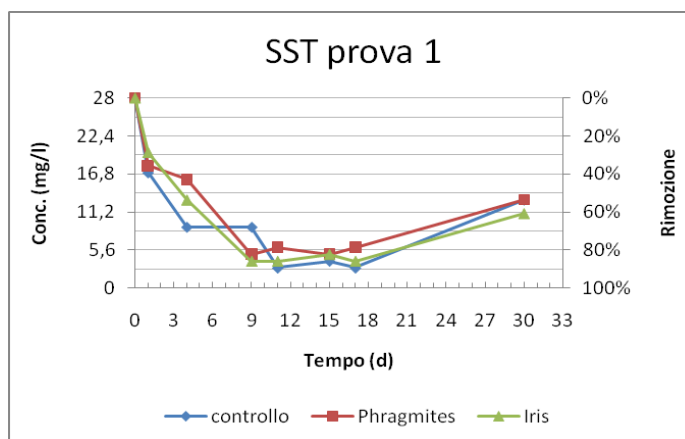
Come si può vedere dai dati mostrati nelle tabelle, i diversi periodi in cui sono state effettuate le sperimentazioni sono stati caratterizzati da temperature differenti. In realtà, le differenze di temperatura non sono così rilevanti da poter dimostrare con sicurezza un'implicazione diretta nelle variazioni dei rendimenti di rimozione che si possono essere verificati. I valori di pH sono invece rimasti praticamente invariati tra le due sperimentazioni.

Per maggiore chiarezza la sperimentazione effettuata da Bottarini e Girardi e la presente sperimentazione saranno anche chiamate “sperimentazione 2008”, e “sperimentazione 2010” rispettivamente.

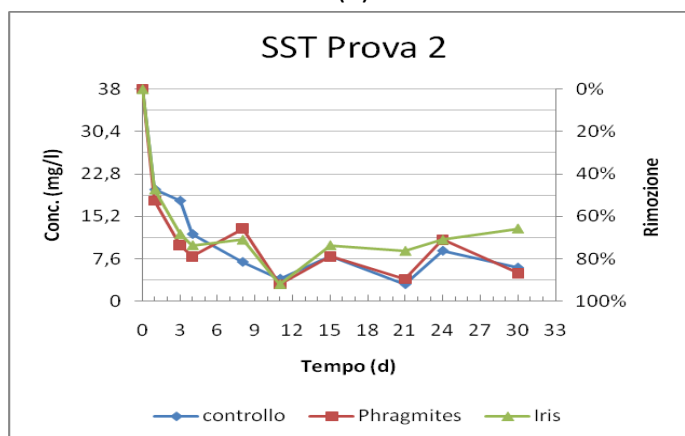


### 4.1.1 Solidi sospesi totali

L'andamento temporale delle concentrazioni dei solidi sospesi totali rilevato nell'arco delle due prove della presente sperimentazione è mostrato in figura 4.1.



(a)



(b)

**Figura 4.1:** Andamenti dei solidi sospesi totali nel tempo e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova (b) della presente sperimentazione.

In tabella 4.3 sono mostrati i rendimenti di rimozione, le concentrazioni corrispondenti ad un HRT pari a 4 giorni, e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti nelle due prove effettuate.

**Tabella 4.3:** percentuali di rimozione dei solidi sospesi totali e concentrazioni rilevate al quarto giorno, e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti nella presente sperimentazione.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione SST			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
Prova 1	28	4	67,8	42,8	53,5	9	16	13
		Eq.	79,6	75,0	78,5	5,7	7	6
Prova 2	38	4	68,4	78,9	73,6	12	8	10
		Eq.	84,2	84,2	80,3	6	6	7,5

All'interno dei sistemi di fitodepurazione la rimozione dei solidi sospesi avviene principalmente per meccanismi di filtrazione e di sedimentazione. Si verifica soprattutto nella prima parte del letto di materiale inerte, grazie all'azione di trattenimento che esso opera nei confronti dei solidi sospesi. Questa caratteristica può portare però al rischio di intasamento del letto o alla formazione di percorsi preferenziali, e per prevenire questa eventualità, bisogna porre attenzione nella disposizione del materiale del letto in fase di costruzione.

Come si può osservare dai grafici si è verificata una rimozione molto forte dei solidi sospesi in corrispondenza dei primi 3 giorni di sperimentazione, con rendimenti di rimozione prossimi e superiori al 70% nella seconda prova, e rimozioni variabili tra il 42,8 e 67,8% nella prima prova. Questa differenza di rendimenti di rimozione potrebbe essere dovuta alle diverse concentrazioni al tempo 0 (minori in prova 1 e maggiori in prova 2).

Nella prima prova l'andamento delle concentrazioni nelle tre vasche è stato molto simile, e non si notano differenze significative di concentrazione tra le vasche piantumate e la vasca di controllo. Il giorno 15 si è registrato un aumento di concentrazione dei solidi sospesi, probabilmente dovuto al congelamento del refluo nella condotta di uscita dalla vasca avvenuto nel giorno precedente, che ha portato al trascinarsi di materiale del letto in uscita dalla vasca di fitodepurazione.

Nella seconda prova l'andamento della rimozione dei solidi sospesi è stato molto simile a quello verificatosi nella prima, anche se le concentrazioni iniziali erano leggermente maggiori. Anche in questo caso si può osservare un andamento abbastanza omogeneo delle concentrazioni nelle tre vasche, anche se dal giorno 15 in poi la concentrazione in vasca Iris risulta mediamente superiore a quella delle altre due vasche.

Le concentrazioni di equilibrio sono raggiunte dopo 8-11 giorni.

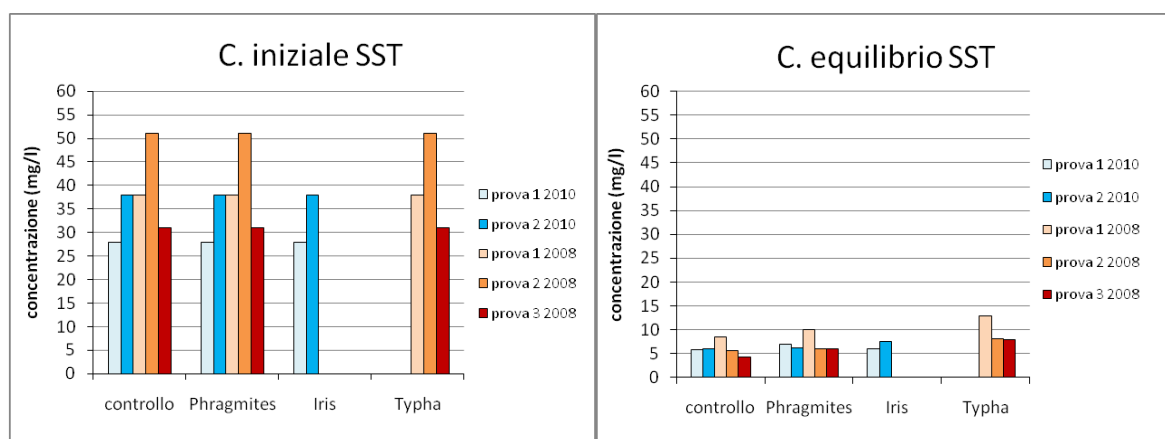
## CONFRONTO CON LA SPERIMENTAZIONE BOTTARINI-GIRARDI

In tabella 4.4 sono mostrate le concentrazioni iniziali, le percentuali di rimozione dei solidi sospesi e le concentrazioni corrispondenti ad HRT pari a 4 giorni, e le concentrazioni ed i rendimenti di equilibrio ottenuti.

**Tabella 4.4:** percentuali di rimozione dei solidi sospesi totali e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione 2010 per un HRT pari a 4 giorni e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione SST			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Typha	controllo	Phragmites	Typha
Prova 1	38	4	78,9	71,7	31,6	8	11	26
		Eq.	77,6	73,9	66,3	8,5	9,9	12,8
Prova 2	51	4	84,2	78,2	62,4	8	11	19
		Eq.	89,2	88,4	84,0	5,5	5,9	8,15
Prova 3	31	4	90,2	70,7	60,9	3	9	12
		Eq.	86,2	80,6	74,5	4,3	6,0	7,9

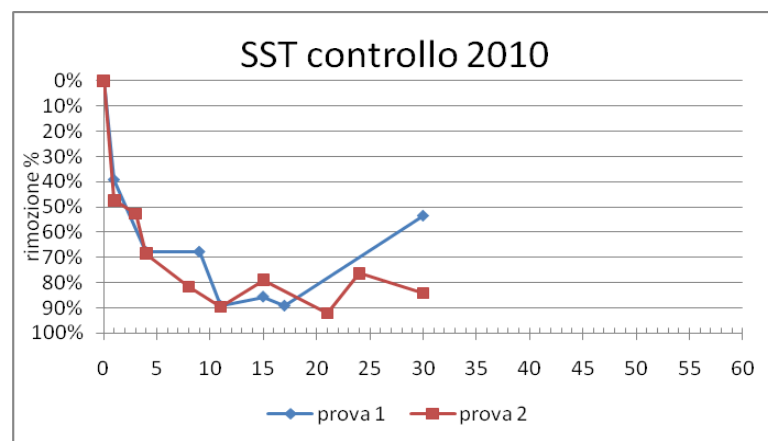
In figura 4.2 sono mostrati i confronti tra le concentrazioni iniziali delle diverse prove effettuate nel 2008 e nel 2010, e le concentrazioni di equilibrio ottenute.



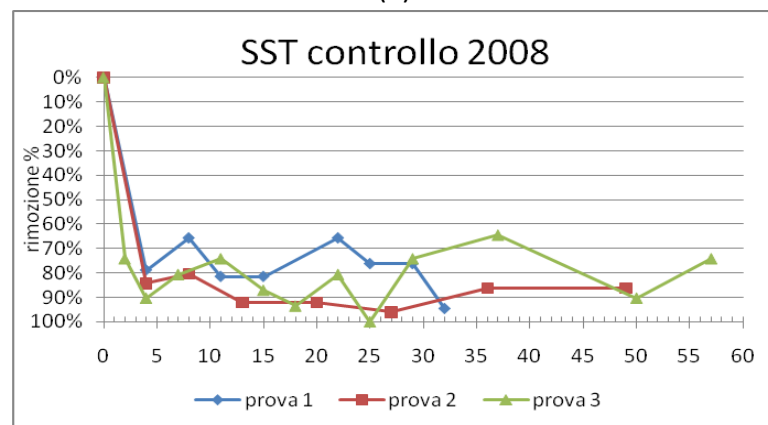
**Figura 4.2:** confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dei SST raggiunte nelle diverse prove.

Come si può vedere dalla figura 4.2, le concentrazioni di equilibrio raggiunte, a meno della prova 1 del 2008, si collocano su valori molto simili per tutte le prove. I rendimenti di rimozione maggiori sono stati perciò ottenuti nelle prove con concentrazione iniziale più alta (come la prova 2 del 2008).

Nelle figure 4.3, 4.4 e 4.5 sono mostrati gli andamenti temporali dei valori dei SST così da poter osservare come si modifica il sistema wetland in risposta alla modifica delle condizioni esterne. I confronti sono stati effettuati tra le vasche di controllo (figura 4.3), le vasche di Phragmites (figura 4.4) e la vasche di Typha-Iris (figura 4.5). Si ricorda che la vasca tre dell'impianto pilota di fitodepurazione durante la sperimentazione del 2008 era stata piantumata con la macrofita *Typha latifolia*, che per le successive sperimentazioni è stata sostituita da *Iris pseudacorus*, questo giustifica il confronto tra le specie Typha ed Iris, che di fatto hanno occupato la medesima vasca in tempi differenti.



(a)

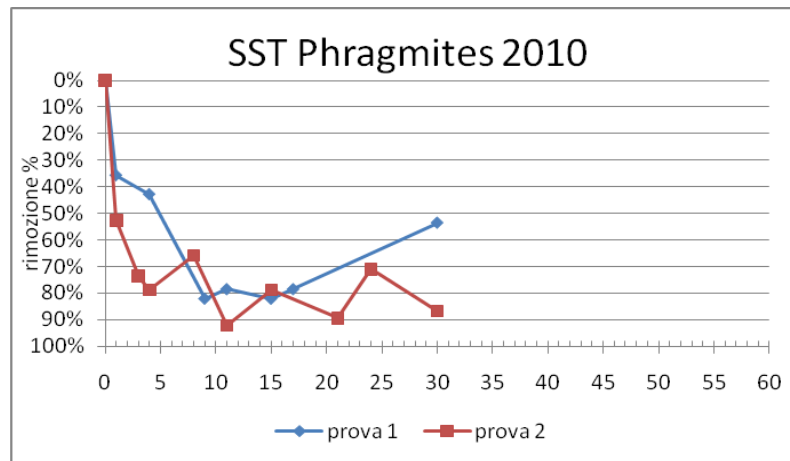


(b)

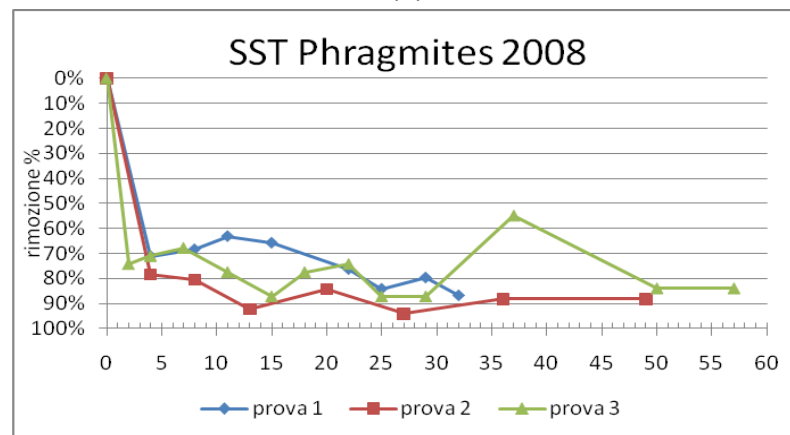
**Figura 4.3:** Rendimento di rimozione dei solidi sospesi totali nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo(a)2010, (b) 2008.

Come si può vedere, sia per le prove del 2008 che per quelle del 2010, la gran parte della sedimentazione e filtrazione dei solidi sospesi avviene nei primi giorni, per i meccanismi di filtrazione e sedimentazione. Inoltre, dopo un HRT pari a 4 giorni, vengono raggiunti rendimenti di rimozione leggermente maggiori nella sperimentazione del 2008 rispetto alla presente sperimentazione. Le concentrazioni di equilibrio sembrano essere raggiunte con un

leggero ritardo per le prove effettuate nel 2010 rispetto a quelle del 2008 (9-11 giorni contro 4-8 giorni). Questo fatto potrebbe essere giustificato da una differente capacità di trattenimento del materiale di riempimento del letto, siccome le due prove sono state effettuate ad una distanza di due anni l'una dall'altra.



(a)

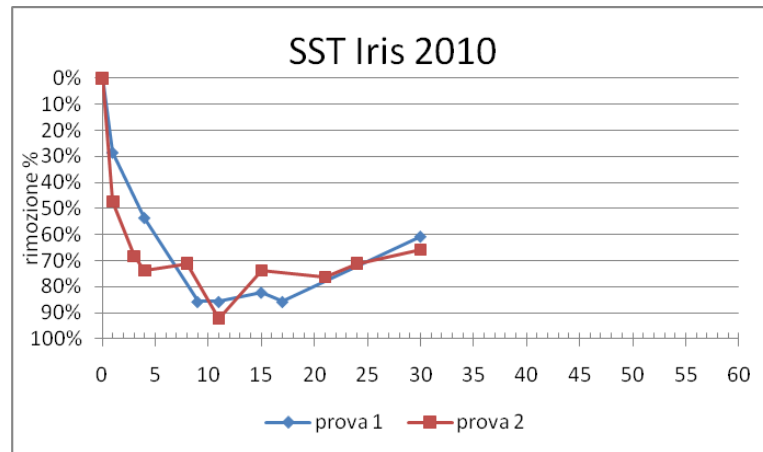


(b)

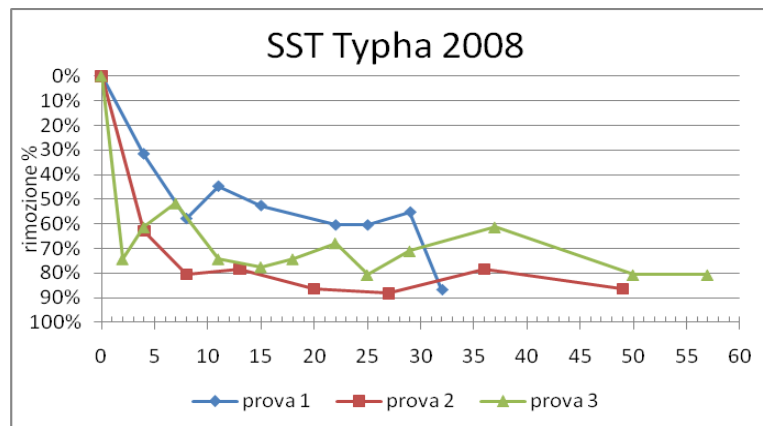
**Figura 4.4:** Rendimento di rimozione dei solidi sospesi totali nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Phragmites (a)2010, (b) 2008.

Anche per quanto riguarda i confronti tra le vasche di Phragmites, si può dire che i rendimenti di rimozione tra le prove del 2008 e quelle del 2010 sono risultati del tutto analoghi, con oscillazioni variabili tra il 70 ed il 90%, a meno di oscillazioni straordinarie, ed il raggiungimento di concentrazioni simili per HRT pari a 4 ed all'equilibrio. Anche in questo caso si denota una maggiore lentezza nel raggiungimento delle concentrazioni di equilibrio per le prove del 2008, probabilmente per gli stessi motivi che hanno causato cinetiche di rimozione più lente in vasca di controllo. Siccome i rendimenti di rimozione, come le concentrazioni in uscita sono rimasti molto simili tra una sperimentazione e l'altra, si può

pensare che le popolazioni microbiche all'interno dei letti di fitodepurazione non siano aumentate nel tempo. Una presenza più consistente di popolazione microbica all'interno di un letto avrebbe portato ad un aumento della concentrazione di solidi sospesi totali in uscita dalle vasche.



(a)



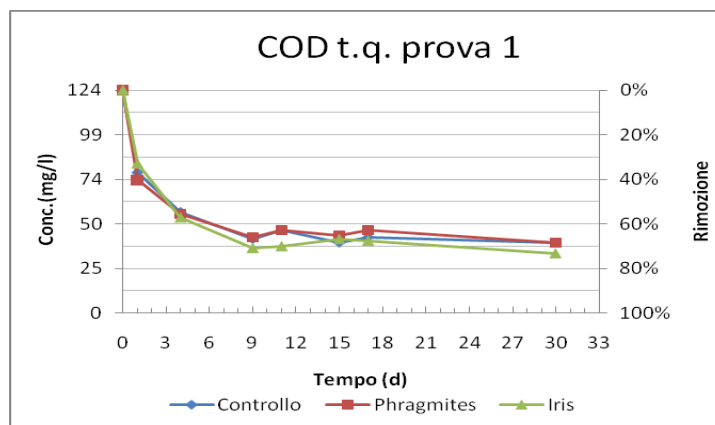
(b)

**Figura 4.5:** Rendimento di rimozione dei solidi sospesi totali nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Iris (a)2010, e Typha (b) 2008.

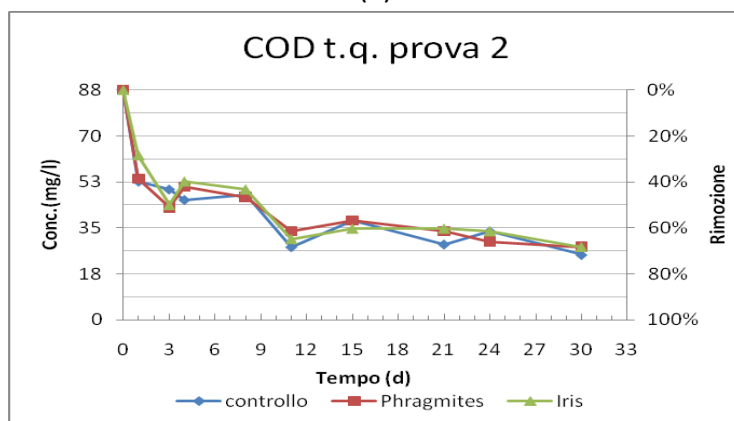
Per quanto riguarda la terza vasca dell'impianto pilota, come si può vedere da grafico, l'equilibrio nei rendimenti di rimozione in ambedue i casi è stato raggiunto in prossimità di un HRT pari a 8-11 giorni. Dai grafici si può notare che la prima prova del 2008 è stata caratterizzata da rendimenti di rimozione evidentemente inferiori rispetto alle prove effettuate nel 2010 e le stesse prove effettuate nel 2008. Questo è dovuto al fatto che le Typha sono state prelevate da un'area caratterizzata dalla presenza di suolo argilloso-limoso, e le piante, essendo dotate di un apparato radicale ampio e compatto, hanno trattenuto questo materiale, che poi è stato asportato durante la prima prova, provocando un aumento nella concentrazione dei solidi in uscita.

## 4.1.2 COD

L'andamento temporale delle concentrazioni del COD rilevato nell'arco delle due prove della presente sperimentazione è mostrato in figura 4.6.



(a)



(b)

**Figura 4.6:** Andamenti del COD nel tempo e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova (b) della presente sperimentazione.

In tabella 4.5 sono mostrati i rendimenti di rimozione e le concentrazioni corrispondenti ad un HRT pari a 4 giorni e le concentrazioni e i rendimenti di equilibrio ottenuti nelle due prove effettuate.

**Tabella 4.5:** percentuali di rimozione del COD e concentrazioni rilevate al quarto giorno della presente sperimentazione e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% di rimozione del COD			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
Prova 1	124	4	54,8	55,6	57,2	56	55	53
		Eq.	68,5	68,5	73,4	45	45	41
Prova 2	88	4	47,7	42	39,7	46	51	53
		Eq.	64,7	62,5	62,5	31	33	33

I meccanismi che intervengono nella degradazione del COD sono costituiti da degradazione batterica sia aerobica che anaerobica, sedimentazione o filtrazione della sostanza organica in forma particolata ed adsorbimento. Come si può vedere dai grafici non c'è nessun intervento della vegetazione nella rimozione del COD, i cui valori di concentrazione nelle vasche con macrofite rimangono prossimi a quelli registrati in vasca di controllo.

La concentrazione in ingresso nella prima prova è maggiore di quella della seconda prova, per le diverse caratteristiche del refluo entrante (le due prove sono state effettuate a distanza di tre mesi).

Nella prima prova si ottengono i più alti rendimenti di rimozione nei primi 4 giorni, superiori al 50% per le tre vasche, mentre i rendimenti di rimozione a fine prova si aggirano attorno al 70%, questo significa che la degradazione è stata veloce ed è avvenuta per la maggior parte nei primi quattro giorni. Le concentrazioni di equilibrio per tale prova sono raggiunte dopo 9-11 giorni.

Nella seconda prova i rendimenti di rimozione ottenuti al quarto giorno sono minori di quelli ottenuti nella prima prova. Ciò è dovuto ad una minore concentrazione iniziale, con il raggiungimento di concentrazioni prossime a quelle rilevate nella prova uno (attorno ai 50 mg/l) dopo i primi quattro giorni.

A fine prova, invece, le concentrazioni si assestano su valori leggermente inferiori a quelli ottenuti nella prima prova. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto alla minore concentrazione in ingresso di COD, ma anche ad un'influenza positiva della temperatura a tale processo (si ricorda che le temperature medie della seconda fase sono state di 11,7°C, contro i 6,5 °C della prima fase).

Il valore di concentrazione di fondo rimanente, può rappresentare la frazione meno biodegradabile delle sostanze inquinanti presenti nel refluo.



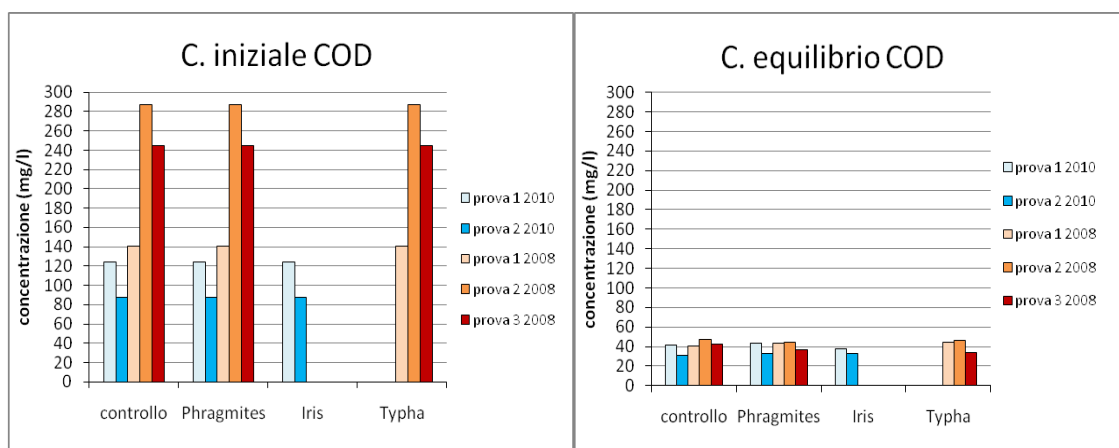
## CONFRONTO CON LA SPERIMENTAZIONE BOTTARINI-GIRARDI

In tabella 4.6 sono mostrate le concentrazioni iniziali, le percentuali di rimozione del COD e le concentrazioni rilevate per un HRT di 4 giorni, e le concentrazioni ed i rendimenti di equilibrio ottenuti.

**Tabella 4.6:** percentuali di rimozione del COD e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi per un HRT pari a 4 giorni, e le concentrazioni ed i rendimenti di equilibrio ottenuti.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% di rimozione del COD			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Typha	controllo	Phragmites	Typha
Prova 1	141	4	47,2	45,8	50,3	74	76	70
		Eq.	71,6	69,5	68,8	40	43	44
Prova 2	287	4	41,5	46,9	51,7	166	151	137
		Eq.	83,6	84,3	83,6	47	45	47
Prova 3	244	4	32,7	35,5	34,1	162	156	159
		Eq.	82,4	84,8	86,0	43	37	34

In figura 4.7 sono mostrati i confronti tra le concentrazioni iniziali delle diverse prove effettuate nel 2008 e nel 2010, e le concentrazioni di equilibrio ottenute.

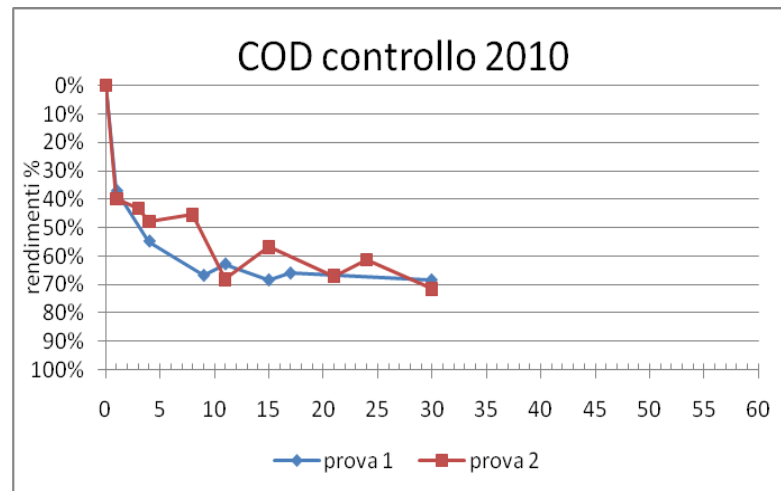


**Figura 4.7:** confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio del COD raggiunte nelle diverse prove.

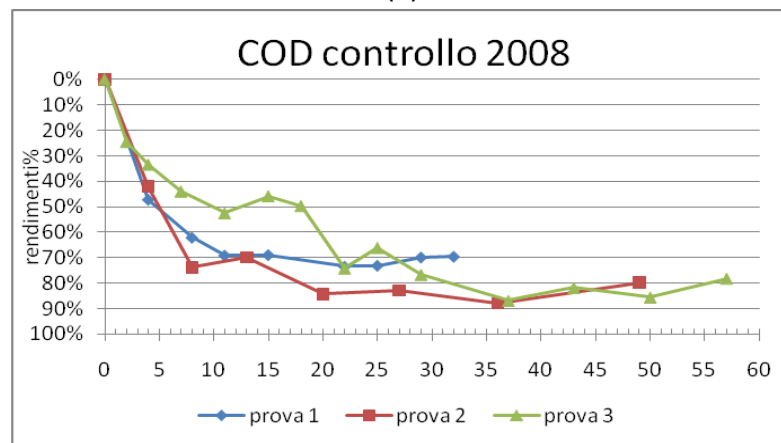
Come si può vedere dalla figura 4.7, nonostante le grosse differenze di concentrazione iniziale, le concentrazioni di equilibrio raggiunte in tutte le prove sono molto simili. Ciò significa che permane una concentrazione di fondo rappresentata dalla frazione meno biodegradabile delle sostanze inquinanti presenti nel refluo e che, ovviamente, i rendimenti di rimozione maggiori sono ottenuti per le prove aventi la più alta concentrazione iniziale.

Dalla figura 4.7 non si riscontrano peraltro differenze evidenti nelle concentrazioni di equilibrio ottenute in vasca di controllo e nelle vasche piantumate.

Le figure 4.8, 4.9 e 4.10 mostrano i rendimenti di rimozione del COD in funzione del tempo, registrati durante le prove a ricircolo del 2008 e della presente sperimentazione.



(a)

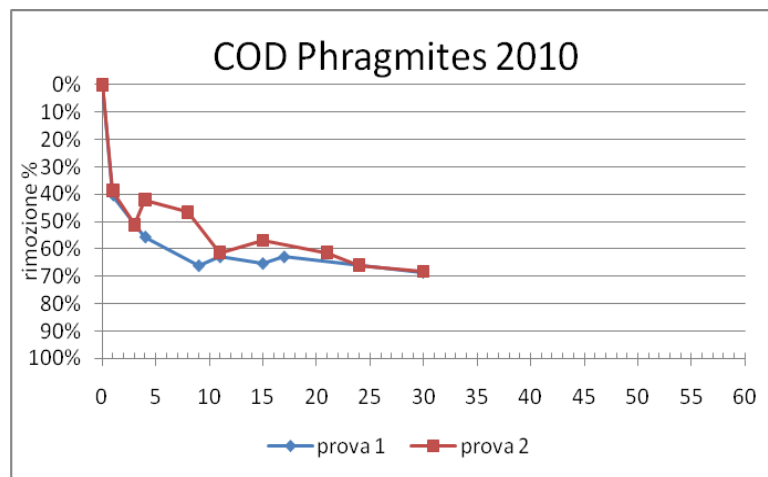


(b)

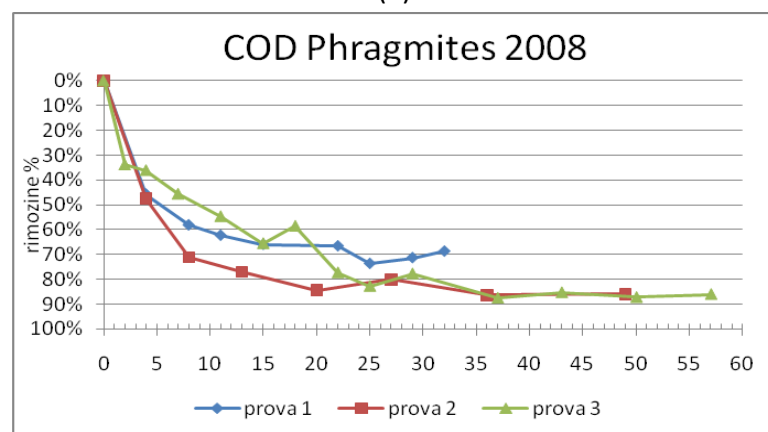
**Figura 4.8:** Rendimento di rimozione del COD nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo(a)2010, (b) 2008.

Dal grafico di figura 4.8 si può innanzitutto notare che i rendimenti di rimozione per le concentrazioni di equilibrio ottenute nelle prove del 2008 sono maggiori rispetto a quelli ottenuti nella presente sperimentazione perché anche le concentrazioni in ingresso sono maggiori. Le concentrazioni di equilibrio risultano infatti simili rispetto a quelle alle prove del 2010 (tabelle 4.5 e 4.6). Si può notare come i rendimenti registrati per un HRT pari a 4 giorni siano del tutto confrontabili tra le due prove del 2010 e le prime due prove della sperimentazione effettuata nel 2008, e le concentrazioni di equilibrio sono raggiunte in tempi leggermente minori per le prove effettuate nel 2010 (9-11 giorni), rispetto a quelle

effettuate nel 2008 (15-20 giorni). Questo avviene perché le concentrazioni in ingresso nelle prove del 2010 sono minori, ed essendo state ottenute concentrazioni di equilibrio molto simili in tutte le prove, esse sono state raggiunte in minor tempo per le prove aventi le concentrazioni in ingresso più basse. La terza prova del 2008 raggiunge invece l'equilibrio attraverso una cinetica più lenta rispetto alle altre prove, con HRT di circa 35 giorni, probabilmente per il fatto che è iniziata nel mese di gennaio, e le temperature più critiche possono avere influenzato inizialmente la cinetica di rimozione.



(a)

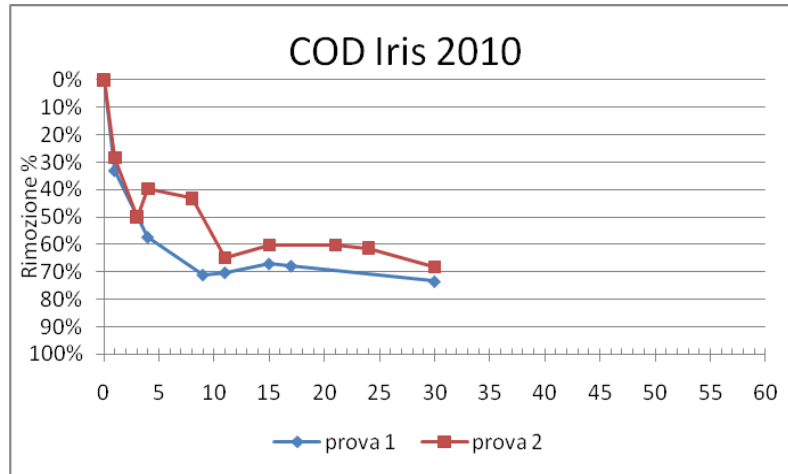


(b)

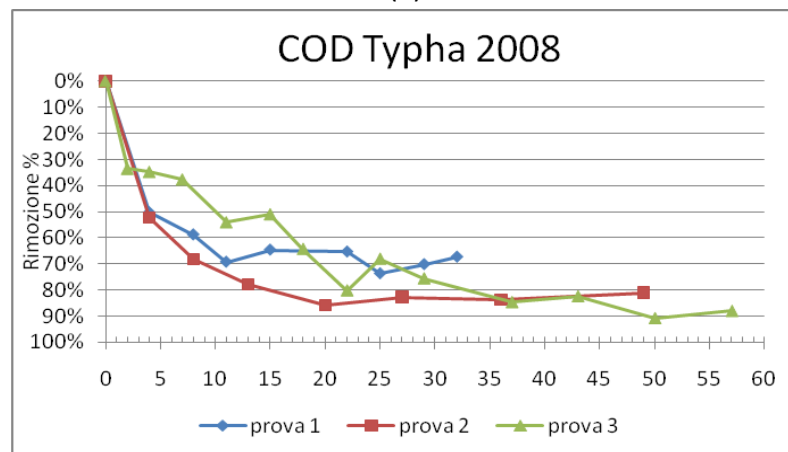
**Figura 4.9:** Rendimento di rimozione del COD nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Phragmites(a)2010, (b) 2008.

Per quanto riguarda le vasche di Phragmites si può osservare che per le prove effettuate nel 2010 le concentrazioni di equilibrio sono state raggiunte dopo 9-11 giorni, mentre per le prime due prove del 2008 dopo 20 giorni circa, per lo stesso motivo valido per le vasche di controllo. Si nota anche in questo caso una cinetica di rimozione più lenta per quanto riguarda la terza prova del 2008, con il raggiungimento di una concentrazione di equilibrio dopo circa 35 giorni. I rendimenti di rimozione per i primi 4 giorni delle prove del 2008 e del

2010 risultano invece del tutto simili. I divari nel raggiungimento di concentrazioni di equilibrio, come nel caso precedente, possono essere dovuti alle concentrazioni maggiori in ingresso per le prove del 2008. Non si riconosce infine una differenza evidente nei rendimenti di rimozione tra la vasca di controllo e le vasche di Phragmites.



(a)



(b)

**Figura 4.10:** Rendimento di rimozione del COD nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Iris(a)2010, e Typha (b) 2008.

Le dinamiche di rimozione del COD all'interno della vasca dell'Iris nel 2010, e della Typha nel 2008 presentano le stesse differenze rilevate tra i confronti delle vasche di Phragmites. Le cinetiche di rimozione appaiono molto simili. I rendimenti di rimozione riscontrati per un HRT pari a 4 giorni risultano analoghi a quelli riscontrati per le Phragmites, ed anche in questo caso le concentrazioni di equilibrio sono raggiunte dopo 9-11 giorni per le prove del 2010, mentre sono raggiunte dopo circa 20 giorni per le prime due prove del 2008, e dopo circa 35 giorni per la terza prova.

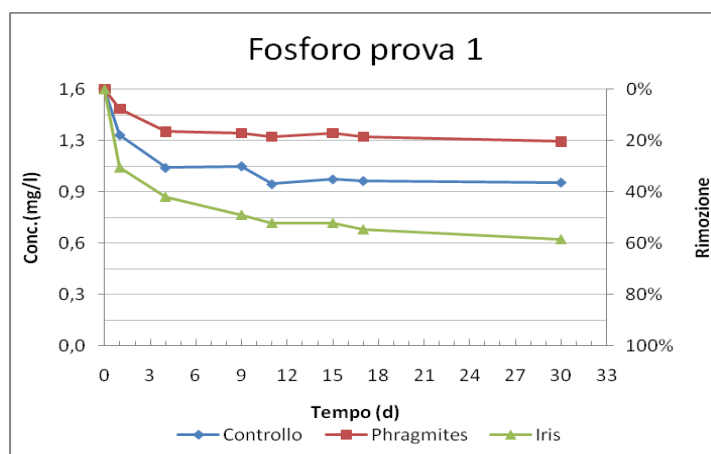
Complessivamente si può dire che nelle vasche della presente sperimentazione è stata raggiunta una concentrazione di equilibrio in tempi minori alla luce delle minori concentrazioni in ingresso, ed in tutti i casi permane una concentrazione di fondo rappresentata dalla frazione meno biodegradabile delle sostanze inquinanti presenti nel refluo.

Non si può invece chiarire l'influenza della temperatura in quanto sia nella prima prova che nella seconda prova del 2010 (in cui le temperature medie erano rispettivamente di 6,5 ed 11,7 °C) sono state raggiunte concentrazioni di equilibrio minori di quelle ottenute nel 2008 (le cui temperature medie sono risultate pari a 9,7 ; 7,0 e 7,8 °C, rispettivamente per le prove 1 , 2 e 3), anche se è stato evidente un rallentamento delle cinetiche di rimozione all'inizio della prova 3 del 2008 (iniziata nel mese di gennaio).

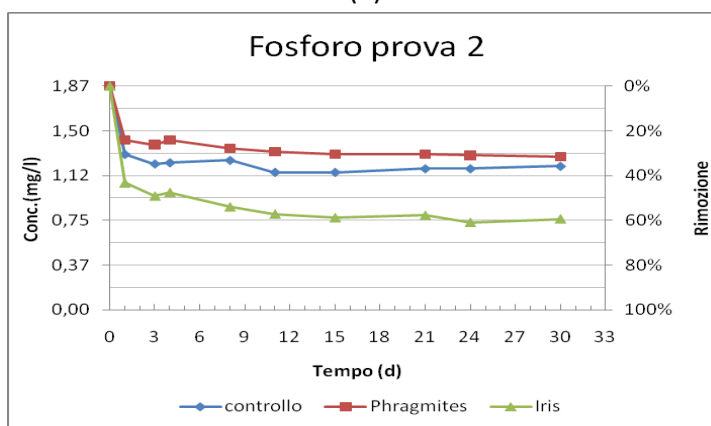
Non è apparsa inoltre una differenza tra vasche di controllo e vasche vegetate, dimostrando come le temperature possono avere inibito l'attività biologica delle macrofite e del biofilm batterico.

### 4.1.3 Fosforo

L'andamento temporale delle concentrazioni del fosforo rilevato nell'arco delle due prove della presente sperimentazione è mostrato in figura 4.11.



(a)



(b)

**Figura 4.11:** Andamenti del fosforo nel tempo e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova (b) della presente sperimentazione.

In tabella 4.7 sono mostrati i rendimenti di rimozione e le concentrazioni corrispondenti, ad un HRT pari a 4, ad un HRT pari ad un giorno per la seconda prova, siccome in tale giorno avviene la gran parte della rimozione, e le concentrazioni di equilibrio ottenute.

**Tabella 4.7:** percentuali di rimozione del fosforo e concentrazioni rilevate nei giorni significativi delle due prove della presente sperimentazione e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione Fosforo			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
Prova 1	1,57	4	30,6	16,6	42,0	0,91	1,29	1,31
		Eq.	34,4	19,1	53,5	1,03	1,27	0,73
Prova 2	1,87	1	30,5	24,1	43,3	1,30	1,42	1,06
		4	34,2	24,0	47,5	1,23	1,42	0,98
		Eq.	37,4	30,5	58,8	1,17	1,30	0,77

I meccanismi che entrano in gioco nella rimozione del fosforo attraverso la fitodepurazione sono molteplici, e si distinguono in: adsorbimento su siti presenti all'interno del letto; precipitazione chimica nelle acque interstiziali del sedimento, attraverso la reazione con elementi quali il ferro, il calcio o alluminio; sedimentazione del fosforo particolato; assunzione metabolica da parte di microbi e piante.

In entrambe le prove, la vasca piantumata con Phragmites ha mostrato una scarsa efficienza di rimozione (20-30%), seguita dalla vasca di controllo (35-40%) e dall'Iris (53-58%).

Dal quarto giorno in poi, i rendimenti di rimozione per le vasche di controllo e di Phragmites hanno subito minime variazioni, mentre all'interno della vasca dell'Iris la concentrazione ha continuato a decrescere lentamente fino alla fine della prova. Nella vasca di Phragmites non sembra essersi invece verificato nessun contributo alla rimozione dell'inquinante da parte della macrofita e la rimozione del fosforo è proceduta secondo i medesimi meccanismi accorsi in vasca di controllo ma, come detto, con minore efficacia. Le concentrazioni di equilibrio sono raggiunte dopo 4-6 giorni.

Nella seconda prova, la gran parte della rimozione avviene nel primo giorno, con rendimenti del 30,48% nella vasca di controllo, del 24,1% nella vasca delle Phragmites e del 43,3% nella vasca dell'Iris, per un rendimento rispettivamente di 43,3%, 28,8% e 58,3% corrispondente ai valori di concentrazione di equilibrio. Le cinetiche di rimozione coinvolte in questa fase si sono perciò dimostrate più veloci rispetto a quelle della prima prova, in cui la rimozione era stata rilevante fino ad un HRT di 4 giorni. Le concentrazioni di equilibrio sono raggiunte dopo 3-6 giorni.

Si può quindi concludere che solo in presenza di Iris (in buona fase vegetativa) si osserva un andamento della rimozione riconducibile alla presenza delle macrofite.

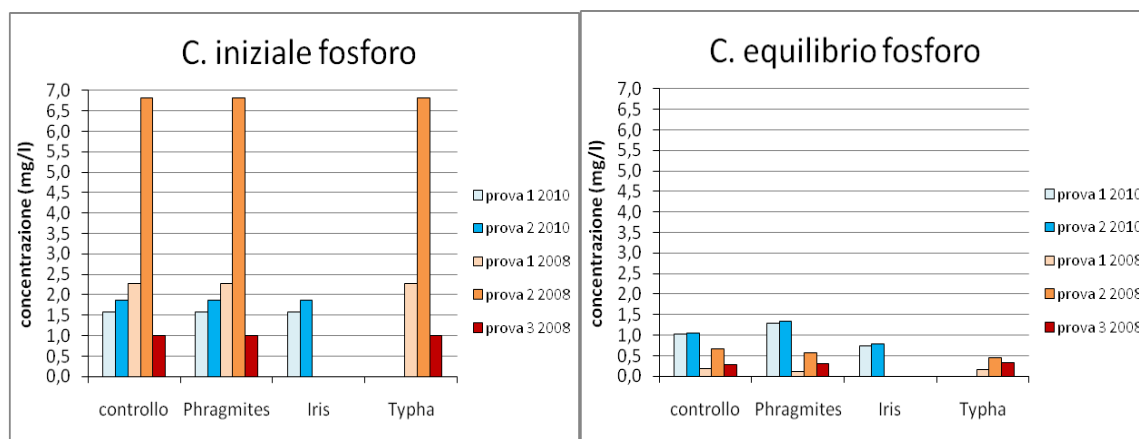
## CONFRONTO CON LA SPERIMENTAZIONE BOTTARINI-GIRARDI

In tabella 4.8 sono mostrate le concentrazioni iniziali, le percentuali di rimozione del fosforo, le concentrazioni rilevate per un HRT pari a 4 giorni, e le concentrazioni di equilibrio ottenute.

**Tabella 4.8:** percentuali di rimozione del fosforo e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi per un HRT pari a 4 giorni, e concentrazioni di equilibrio ottenute.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione fosforo			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Typha	controllo	Phragmites	Typha
Prova 1	2,28	4	81,1	36,4	78,5	0,43	1,45	0,49
		Eq.	91,7	95,2	93,0	0,19	0,11	0,16
Prova 2	6,81	4	75,7	78,7	81,6	1,63	1,43	1,23
		Eq.	90,3	91,6	93,5	0,66	0,57	0,44
Prova 3	1,01	4	56,4	68,3	72,3	0,69	0,54	0,41
		Eq.	72,3	70,2	67,3	0,28	0,30	0,33

In figura 4.12 sono mostrati i confronti tra le concentrazioni iniziali di fosforo, e le concentrazioni di equilibrio ottenute, nelle diverse prove effettuate nel 2008 e nel 2010.



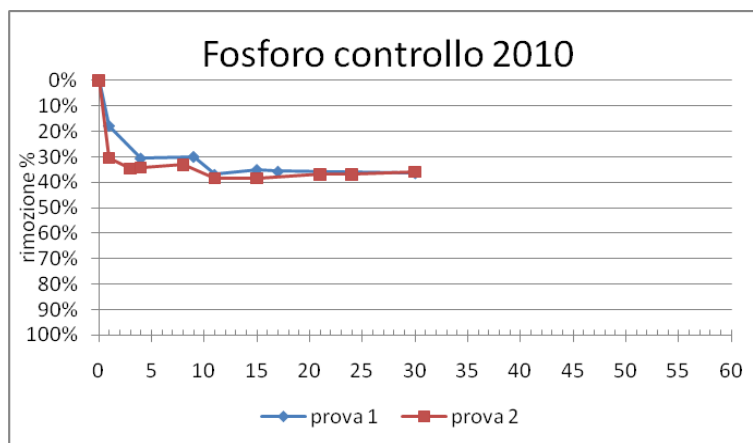
**Figura 4.12:** confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio del fosforo raggiunte nelle diverse prove.

Come si può vedere dalla figura 4.12, nelle prove del 2008 sono state raggiunte concentrazioni di equilibrio nettamente inferiori di quelle ottenute durante le prove del 2010, anche per concentrazioni iniziali molto più alte. Inoltre per le prove del 2008 le concentrazioni di equilibrio ottenute nelle tre vasche sono molto simili, non sembra perciò che le piante contribuiscano in maniera sensibile alla rimozione. Per le prove del 2010 invece

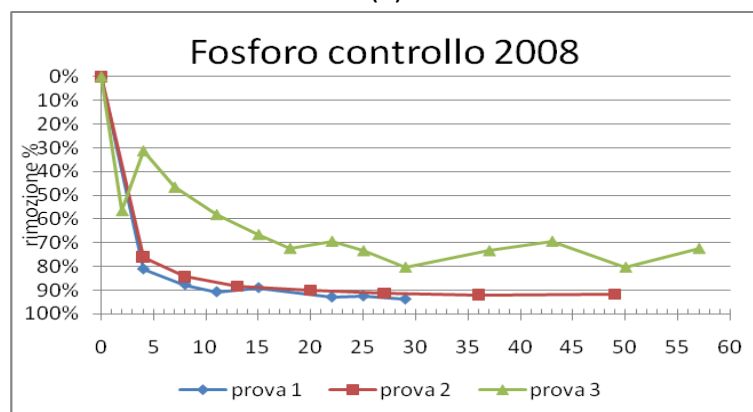


si è riscontrato un evidente miglioramento in vasca Iris, e peggioramento in vasca di Phragmites.

Nelle figure 4.13 , 4.14 e 4.15 sono mostrati gli andamenti temporali dei valori del fosforo in funzione dei rendimenti di rimozione, registrati durante le prove a ricircolo del 2008 e della presente sperimentazione.



(a)

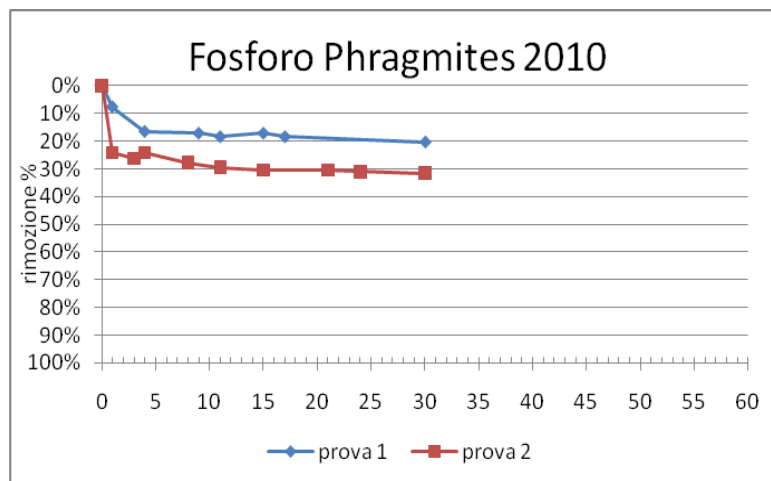


(b)

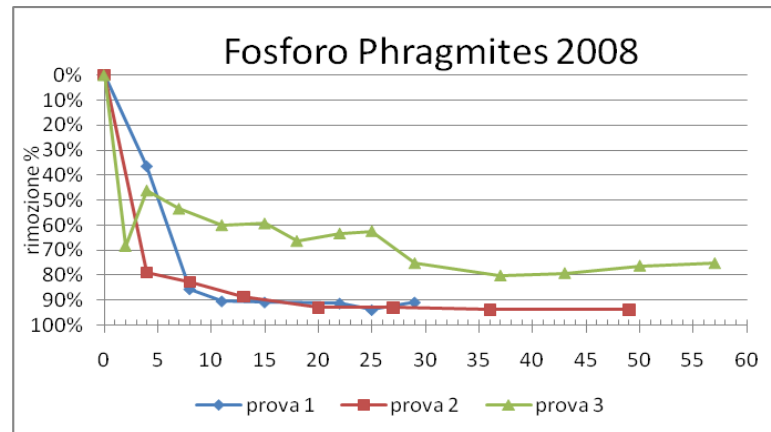
**Figura 4.13:** Rendimento di rimozione del fosforo nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo(a)2010, (b) 2008.

Come si può vedere dalla figura 4.13, le cinetiche di rimozione del fosforo nelle prime due prove 2010 sono molto simili a quelle delle prime due prove del 2008, con la gran parte della rimozione che avviene nei primi quattro giorni, ed il raggiungimento di una concentrazione di equilibrio tra 5 e 10 giorni. La differenza sostanziale sta nei rendimenti di rimozione ottenuti che, nonostante le concentrazioni in ingresso nelle prime due prove del 2008 siano superiori rispetto a quelle del 2010, portano a concentrazioni di equilibrio nettamente inferiori a quelle raggiunte nelle prove di due anni più tardi, evidenziando il fatto che la rimozione del fosforo non è collegabile alla concentrazione in ingresso al sistema fitodepurativo. Si individua quindi nel 2010 una condizione di “saturazione” per via chimico-

fisica, rispetto a quanto osservato nel 2008. Questo può essere dovuto ad un progressivo riempimento del letto ma anche ad una alterazione degli equilibri chimici legata a possibili variazioni del potenziale redox (parametro non misurato). In condizioni ossidanti il ferro è presente come  $Fe^{3+}$  ed in queste condizioni lega il fosforo formando un complesso insolubile che precipita; in ambiente anossico il ferro viene ridotto a  $Fe^{2+}$  e ciò determina un immediato rilascio di fosforo che torna in soluzione. E' dunque possibile che variazioni del potenziale redox abbiano determinato fluttuazioni nella concentrazione del fosforo in uscita.



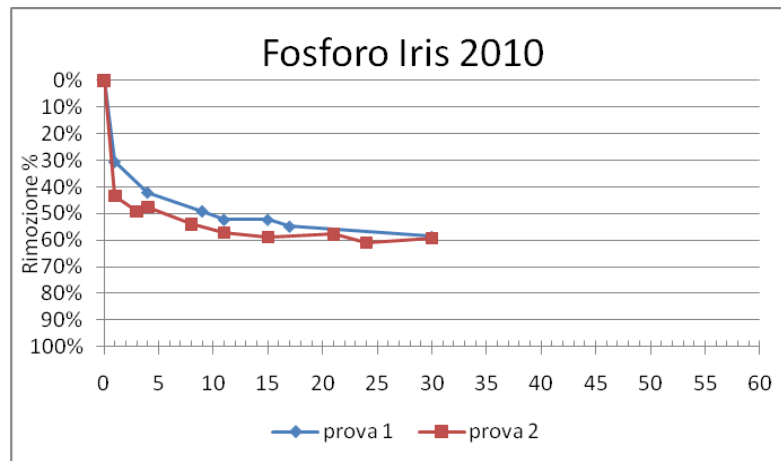
(a)



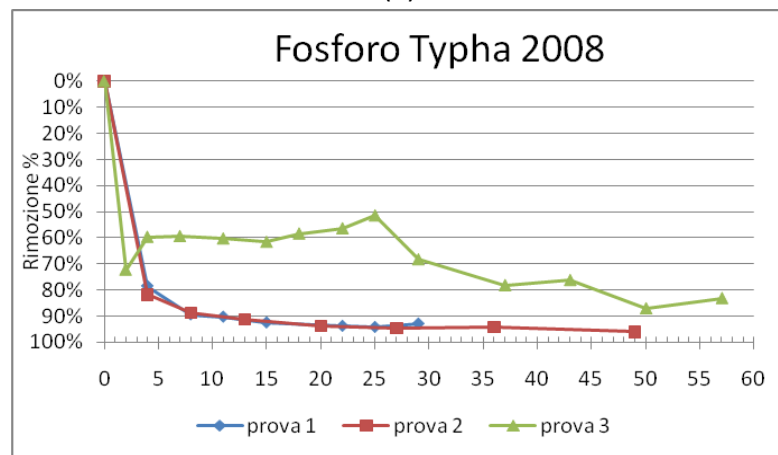
(b)

**Figura 4.14:** Rendimento di rimozione del fosforo nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Phragmites(a)2010, (b) 2008.

L'andamento di figura 4.14 conferma quanto assunto per la figura 4.13. A distanza di due anni sembra essere peggiorata la capacità di adsorbimento da parte del materiale costituente il letto, in quanto i rendimenti di rimozione risultano notevolmente peggiorati.



(a)



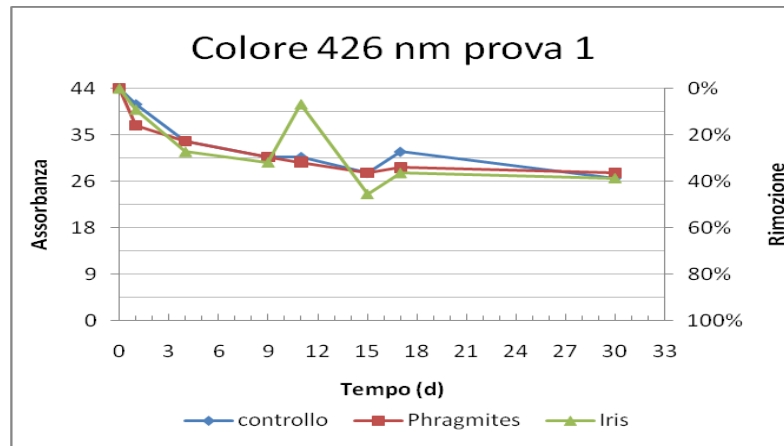
(b)

**Figura 4.15:** Rendimento di rimozione del fosforo nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di (a) Iris 2010, (b) Typha 2008.

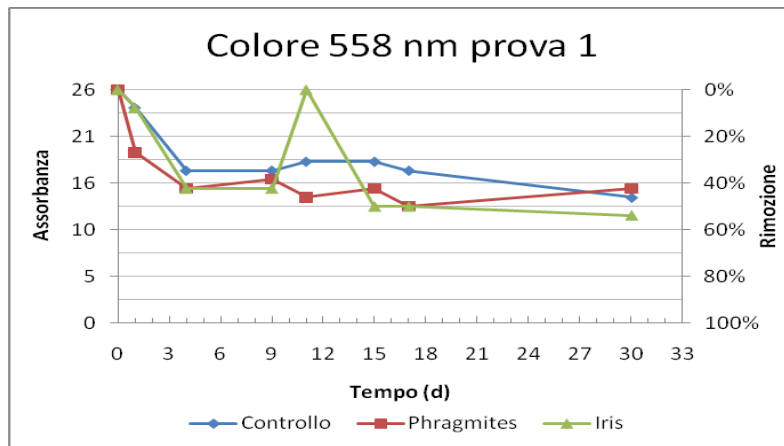
La figura 4.15 mostra che anche per il terzo letto di fitodepurazione i rendimenti di rimozione erano superiori nella sperimentazione effettuata nel 2008. Si può però riscontrare, come specificato in precedenza, una migliore capacità di trattenimento di tale inquinante da parte della vasca dell'Iris, rispetto a quello della vasca di Phragmites e di controllo durante la prova del 2010.

#### 4.1.4 Colore

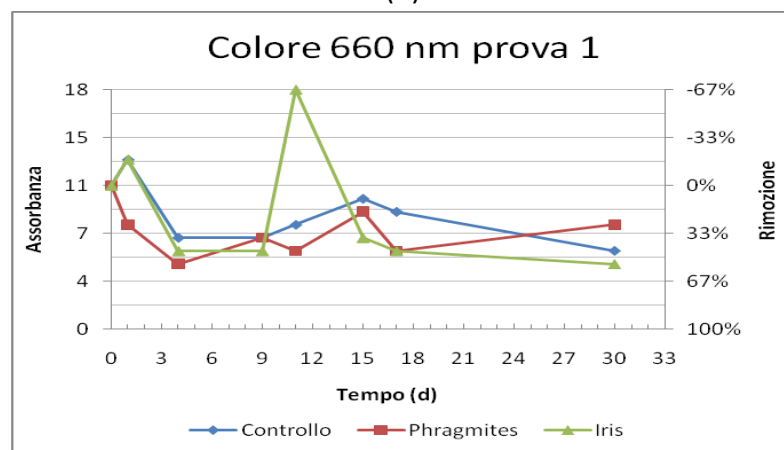
Gli andamenti temporali riferiti ai valori di assorbanza di tre differenti lunghezze d'onda (426, 558 e 660 nm) ottenuti nel corso della prima prova della presente sperimentazione, sono mostrati in figura 4.16.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.16:** Valori di assorbanza di tre lunghezze d'onda registrati durante la prima prova della presente sperimentazione.

In tabella 4.9 sono mostrati i rendimenti di rimozione e le concentrazioni corrispondenti ad un HRT pari 4 giorni, ed i valori di equilibrio con i rendimenti di rimozione corrispondenti.

**Tabella 4.9:** percentuali di rimozione dei tre colori e valori di assorbanza rilevati per un HRT pari a 4 giorni ed all'equilibrio.

	Lunghezza d'onda (nm)	Abs iniziale	HRT (d)	% di rimozione del Colore			Assorbanza		
				controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
Prova 1	426	44	4	22,7	22,7	27,3	34	34	32
			Eq.	31,8	33,4	35,7	30	29,3	28,3
	558	26	4	34,6	42,3	42,3	17	15	15
			Eq.	36,5	43,5	49,2	16,5	14,7	13,2
	660	11	4	36,3	54,5	45,4	7	5	6
			Eq.	27,3	34,5	45,4	8,0	7,2	6,0

Nella prima prova, i valori dell'assorbanza in ingresso alle tre vasche di fitodepurazione, evidenziano il fatto che il refluo è caratterizzato da una componente predominante del colore avente assorbanza per lunghezza d'onda pari a 426 nm, ossia dei toni che appaiono all'occhio umano come giallo-rosso. Questo colore, oltre ad essere quello più rappresentato in ingresso, rimane anche quello più rappresentato a fine trattamento, seppure con minore intensità.

L'azione maggiore di rimozione dei coloranti in questa fase, si ha nell'arco dei primi quattro giorni. I meccanismi di rimozione di tipo fisico-chimico sono concordi con questo andamento. Dopo i primi 4 giorni l'andamento risulta ricco di oscillazioni e risulta difficile definire un tempo preciso di raggiungimento dell'equilibrio. Ad ogni modo dopo 15-17 giorni i valori di assorbanza sembrano stabilizzarsi.

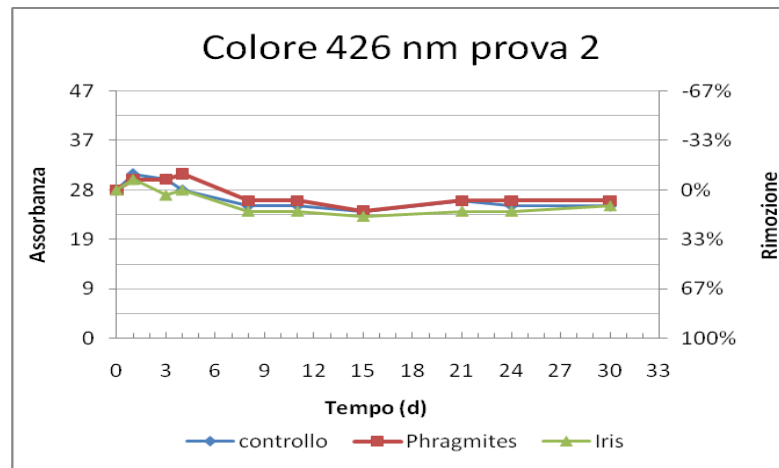
Per quanto riguarda la rimozione di questo inquinante si può distinguere un'influenza delle macrofite già a partire dal primo giorno di sperimentazione per le lunghezze d'onda pari a 558 nm e 660 nm. La presenza delle piante, promuove la rimozione dei coloranti attraverso tre principali meccanismi:

- Degradazione batterica aerobica
- Assimilazione e adsorbimento sulle radici
- Degradazione enzimatica

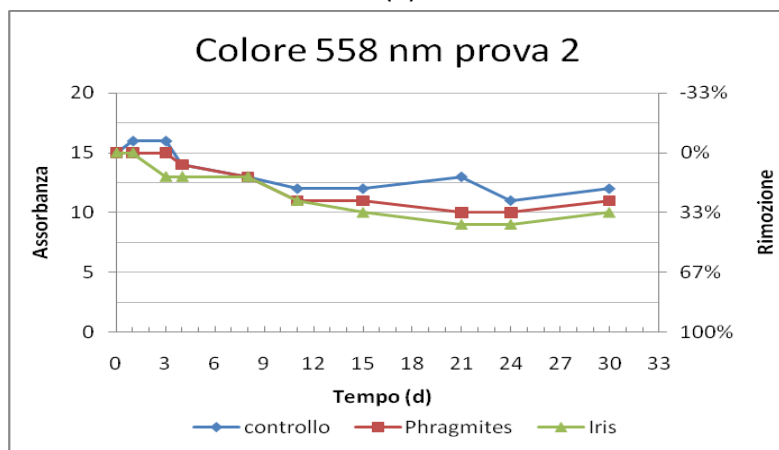
Il brusco aumento di assorbanza a tutte le lunghezze d'onda, registrato tra il nono ed il quindicesimo giorno nella vasca dell'Iris, sembra dovuto ad un temporaneo rilascio di colore

per una possibile alterazione degli equilibri che permettevano un legame tra le molecole dei coloranti ed il mezzo di riempimento costituente il letto.

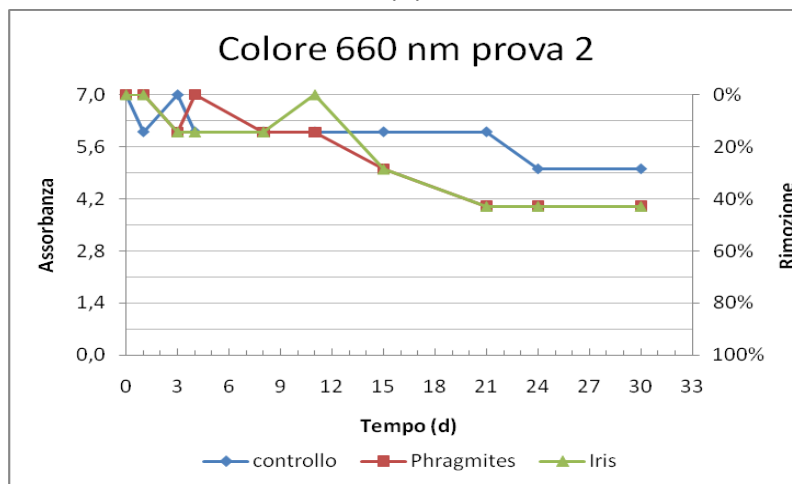
Gli andamenti temporali dell'assorbanza per le tre lunghezze d'onda, registrata nel corso della seconda prova della presente sperimentazione, sono mostrati in figura 4.17.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.17:** Valori di assorbanza di tre lunghezze d'onda registrati durante la seconda prova della presente sperimentazione.

In tabella 4.10 sono mostrati valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti.

**Tabella 4.10:** percentuali di rimozione dei tre colori e valori di equilibrio ottenuti per l'assorbanza nella seconda prova della presente sperimentazione.

	Lunghezza d'onda (nm)	Abs iniziale	% di rimozione del Colore			Assorbanza eq.		
			controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
Prova 2	426	28	10,7	8,9	14,3	25	25,5	24
	558	15	20	29,3	34,6	12	10,6	9,8
	660	7	24,3	42,8	42,8	5,3	4	4

Come si può vedere, nella seconda prova, i valori d'assorbanza al tempo 0 sono prossimi ai valori all'equilibrio che sono stati raggiunti durante la prima prova.

Dati i bassi valori di assorbanza in ingresso sembra che non si verificano i processi di rimozione di tipo chimico-fisico che si erano verificati nei primi giorni della precedente prova, ma con il procedere dei giorni è evidente un apporto da parte della vegetazione nella rimozione dell'assorbanza a 558 nm e, soprattutto, a 660 nm. Possono infatti essersi verificate incrementi del metabolismo batterico in prossimità della zona rizomale, oppure un'azione diretta compiuta dalle piante tramite enzimi. Anche in questo caso le concentrazioni di equilibrio raggiunte sono prossime ai 20 giorni.

Le percentuali di abbattimento inferiori rimangono quelle per il colore giallo-rossastro, che anche in questo caso è il più rappresentato al tempo 0 ed alla fine della sperimentazione.

Le differenze di temperatura tra una prova e l'altra non sembrano avere influenzato le attività coinvolte nella rimozione di tale inquinante, la cui differenziazione tra vasche vegetate e vasca di controllo è sempre presente.

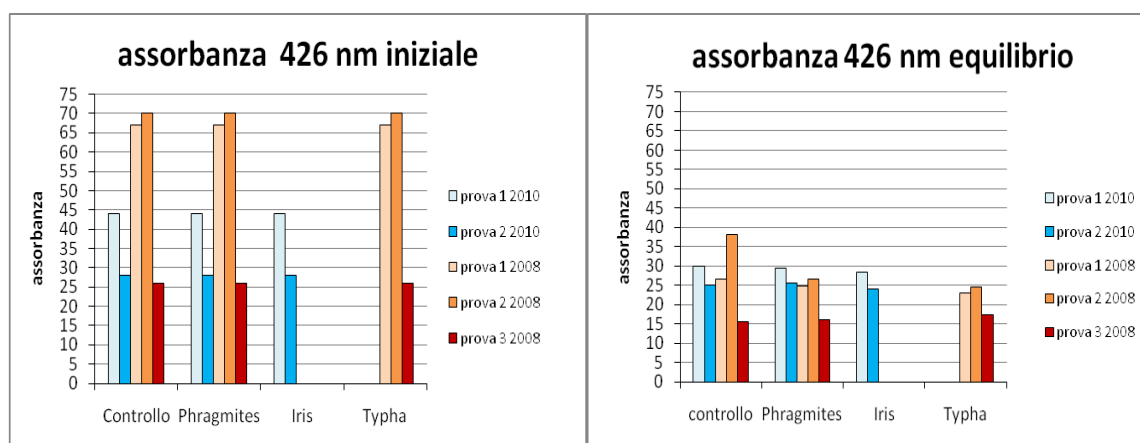
## CONFRONTO CON LA SPERIMENTAZIONE BOTTARINI-GIRARDI

In tabella 4.11 sono mostrati i valori iniziali, le percentuali di rimozione ed i valori di assorbanza per la lunghezza d'onda pari a 426 nm nelle tre prove della sperimentazione del 2008 per un HRT pari a 4 giorni, ed i valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti.

**Tabella 4.11:** percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate per la lunghezza d'onda pari a 426 nm per un HRT pari a 4 giorni, e valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti nelle prove del 2008.

	Lunghezza d'onda (nm)	Abs iniziale	HRT (d)	% rimozione colore 426 nm			Assorbanza		
				controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Typha
Prova 1	426	67	4	41,8	41,8	47,7	39	39	35
			Eq.	60,4	62,9	65,8	26,5	24,8	22,9
Prova 2	426	70	4	30,0	28,6	27,1	49	50	51
			Eq.	45,6	61,8	64,8	38,1	26,7	24,6
Prova 3	426	26	4	42,3	57,7	57,7	15	11	11
			Eq.	40,7	38,4	33,0	15,4	16	17,4

In figura 4.18 sono mostrati i confronti tra i valori iniziali di assorbanza per la lunghezza d'onda pari a 426 nm, e i valori all'equilibrio ottenuti nelle diverse prove effettuate nel 2008 e nel 2010.



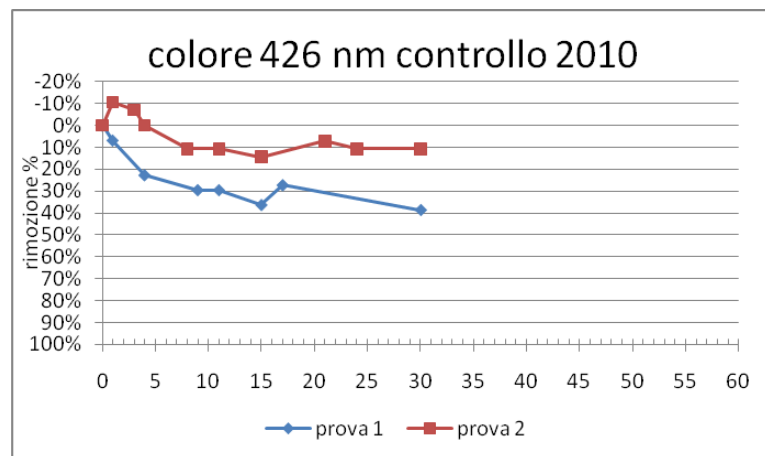
**Figura 4.18:** confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dell'assorbanza per 426 nm raggiunte nelle diverse prove.

Come si può vedere dalla figura 4.18, nonostante le concentrazioni in ingresso nelle prove 1 e 2 del 2008 siano risultate molto superiori a quelle del 2010, le concentrazioni di equilibrio sono risultate molto simili se non inferiori e, la prova 3 del 2010, caratterizzata dai valori di

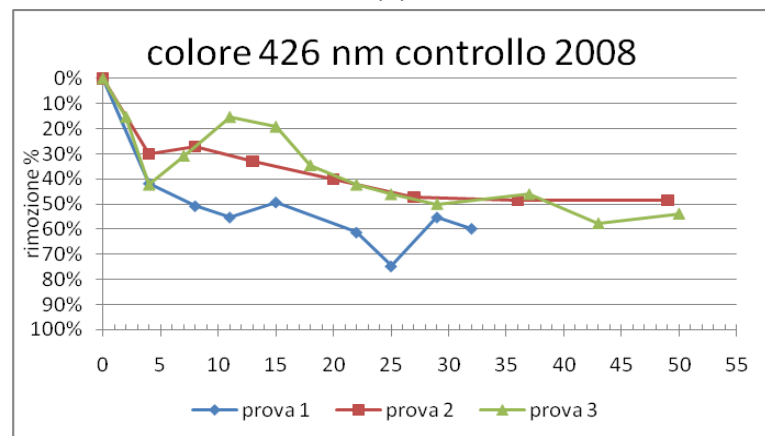


assorbanza in ingresso simili a quelli della prova 2 del 2008 (26 contro 28), ha portato ai valori all'equilibrio minori (circa 15 contro circa 25). Questo dimostra che può esserci stata una progressiva diminuzione dei meccanismi di rimozione di tipo chimico fisico tra le due prove. Inoltre non si è mai riscontrato un maggior contributo della vegetazione sulla rimozione di tale colore rispetto alla vasca di controllo, tranne che in prova 2 del 2008, in cui si nota un contributo alla rimozione da parte di *Phragmites* e *Typha*, (anche se tale prova è stata quella caratterizzata dalle temperature medie inferiori nella sperimentazione del 2008, pari a 7,0°C, contro i 9,7 e 7,8°C della prova 1 e 3 del medesimo anno).

Nelle figure 4.19 , 4.20 e 4.21 (rispettivamente per le vasche di controllo, *Phragmites*, ed *Iris-Typha*) sono mostrati gli andamenti temporali dei valori dell'assorbanza per 426 nm in funzione dei rendimenti di rimozione registrati durante le prove a ricircolo del 2008 e della presente sperimentazione.



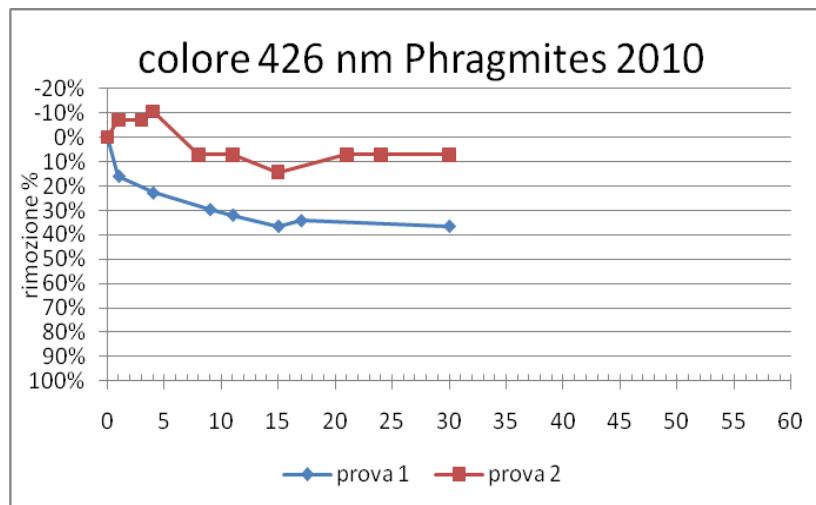
(a)



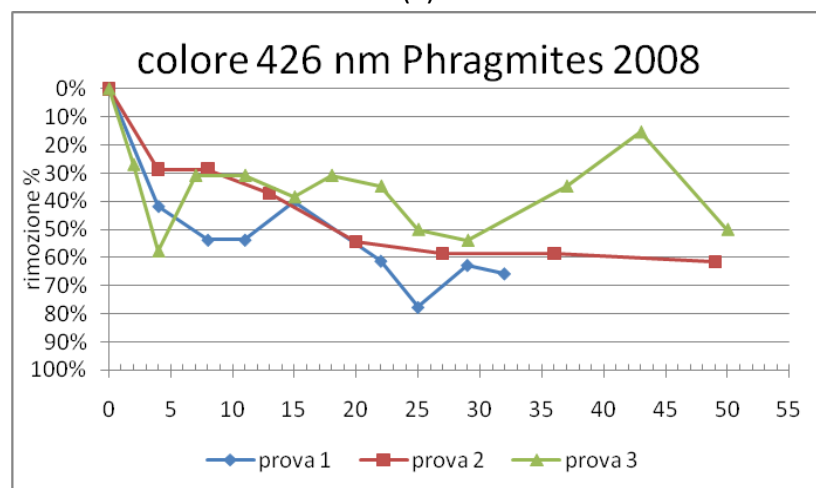
(b)

**Figura 4.19:** Rendimento di rimozione del colore 426 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo nel 2010(a) e nel 2008 (b).

Dal punto di vista dei rendimenti di rimozione, in figura 4.19 si può osservare un calo con l'avanzare delle prove, sia per quanto riguarda la sperimentazione del 2008 che per quanto riguarda la presente sperimentazione. E' necessario considerare però che i rendimenti peggiori sono stati ottenuti in corrispondenza delle prove con valori di assorbanza già molto bassi. Si può osservare però che, come specificato in precedenza, per quanto riguarda la prova 3 del 2008, caratterizzata da un'assorbanza in ingresso molto simile alla prova 2 del 2010 (26 e 28 rispettivamente), sono stati raggiunti rendimenti di rimozione maggiori, portando a valori di assorbanza di equilibrio inferiori. Da questa considerazione si può dedurre che nelle prove del 2008 il contributo di tipo chimico-fisico nella rimozione del colore da parte del mezzo di riempimento del letto sia stato maggiore rispetto a quello ottenuto durante le prove del 2010.



(a)

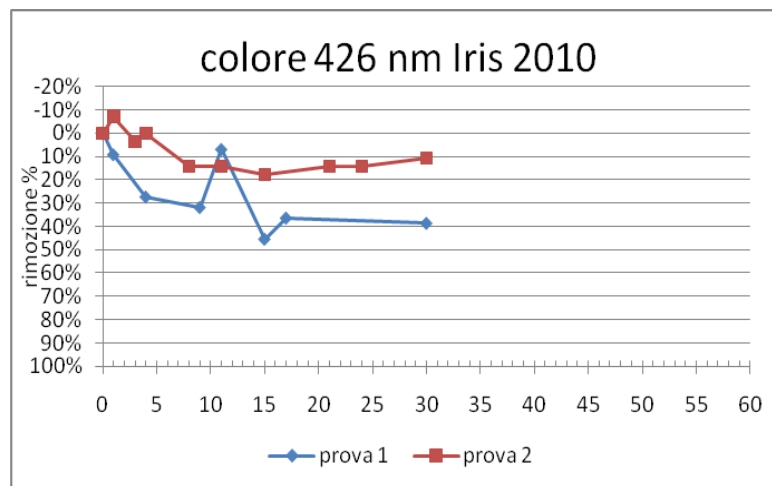


(b)

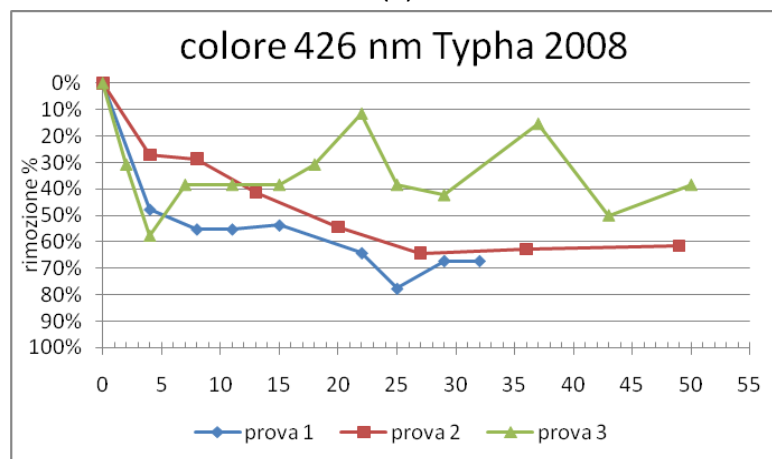
**Figura 4.20:** Rendimento di rimozione del colore 426 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Phragmites nel 2010(a) e nel 2008 (b).

Osservando i grafici di figura 4.20, si può notare che nella vasca piantumata con *Phragmites* relativa alla prova 2 del 2008, non vi è stato il peggioramento delle prestazioni osservato nella vasca di controllo della medesima sperimentazione (figura 4.19). Nella vasca contenente la macrofita nella prova del 2008 potrebbe perciò essere intervenuto un nuovo fenomeno degradativo, imputabile ad un incremento del metabolismo batterico nella zona rizomale od all'azione di enzimi prodotti dalle piante.

Tale aumento di rendimento non è invece stato riscontrato tra la vasca di controllo e la vasca di *Phragmites* nelle due prove del 2010, in cui dai grafici non si riconoscono variazioni nei rendimenti di rimozione. Perciò i miglioramenti nei rendimenti di rimozione riscontrati nella seconda prova del 2008 potrebbero non essere dovuti all'azione delle macrofite, oppure la loro azione si è verificata solo nella prova 2 del 2008 e non è poi più stata registrata nelle successive prove.



(a)



(b)

**Figura 4.21:** Rendimento di rimozione del colore 426 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca *Iris* nel 2010(a) e *Typha* nel 2008 (b).

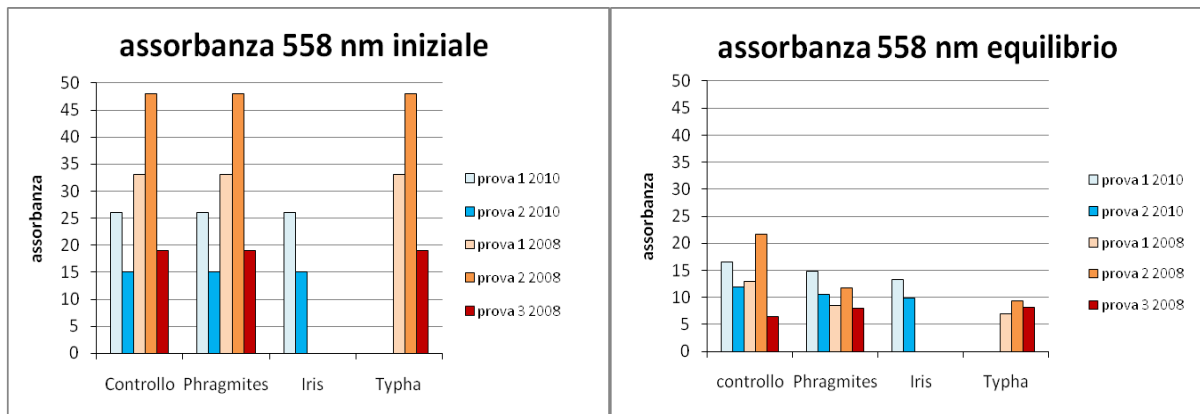
Anche per quanto riguarda la vasca di Typha, utilizzata nella sperimentazione del 2008, si può notare nella prova 2 un miglioramento nelle prestazioni rispetto a quelle osservate in vasca di controllo (figura 4.19), dimostrando una possibile azione della macrofita nella rimozione del colore. Ciò non si è invece verificato per quanto riguarda la vasca dell'Iris nella prova del 2010, i cui rendimenti di rimozione sono rimasti prossimi a quelli della vasca di controllo. Nella prova del 2010 anche l'Iris perciò non ha avuto l'effetto che è stato ottenuto nella seconda prova del 2008 da parte di Typha. Rimangono perciò i medesimi dubbi avuti sulle Phragmites riguardanti un miglioramento dei rendimenti a causa di un coinvolgimento delle macrofite, o a causa di altri fattori. Non sembra comunque che tali variazioni possano essere imputabili a differenze di temperatura siccome la prova 2 del 2008 è stata quella caratterizzata dalle temperature minori della sperimentazione, mentre nelle prova 1 e 2 del 2010 sono state raggiunte simili concentrazioni di equilibrio, nonostante le differenti temperature.

In tabella 4.12 sono mostrati i valori iniziali, le percentuali di rimozione ed i valori di assorbanza per la lunghezza d'onda pari a 558 nm nelle tre prove della sperimentazione del 2008 per un HRT pari a 4 giorni, ed i valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti.

**Tabella 4.12:** percentuali di rimozione e valori di assorbanza rilevati per la lunghezza d'onda pari a 558 nm per un HRT pari a 4 giorni, e valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti, nelle prove del 2008.

	Lunghezza d'onda (nm)	Abs iniziale	HRT (d)	% rimozione colore 558 nm			Assorbanza		
				controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Typha
Prova 1	558	33	4	51,5	51,5	60,6	16	16	13
			Eq.	60,6	74,2	78,8	13	8,5	7
Prova 2	558	48	4	33,3	31,2	31,2	32	33	33
			Eq.	55	75,6	80,6	21,6	11,7	9,3
Prova 3	558	19	4	36,8	63,1	68,4	12	7	6
			Eq.	66,3	57,9	56,8	6,4	8	8,2

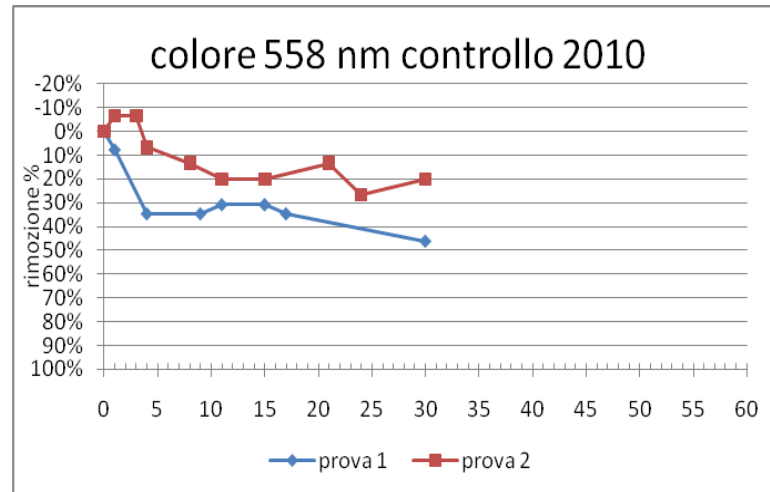
In figura 4.22 sono mostrati i confronti tra i valori iniziali di assorbanza per la lunghezza d'onda pari a 558 nm, ed i valori all'equilibrio ottenuti nelle diverse prove effettuate nel 2008 e nel 2010.



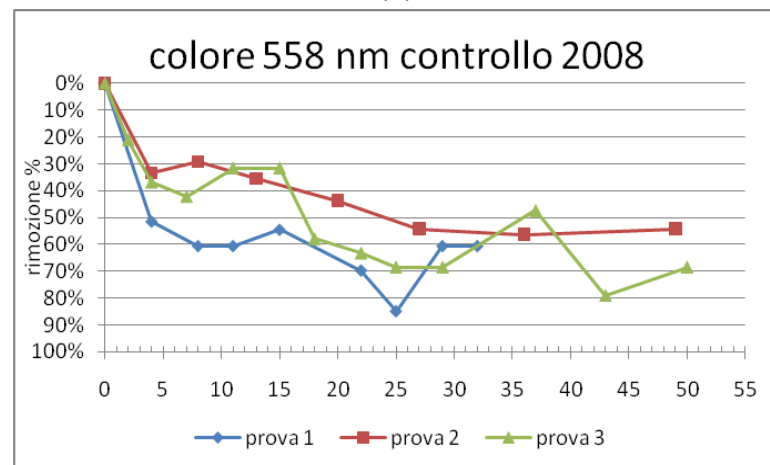
**Figura 4.22:** confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dell'assorbanza per 558 nm raggiunte nelle diverse prove.

Come si può vedere in figura 4.22 durante le prove 1 e 2 del 2008, sono stati ottenuti valori di equilibrio simili rispetto alle prove del 2010, nonostante i valori iniziali fossero superiori. Questo spiega i rendimenti di rimozione superiori ottenuti per le prove del 2008. Ad ogni modo, per la prova 3 del 2008, i valori iniziali di assorbanza erano leggermente superiori alla prova 2 del 2010 (19 contro 15), e nonostante ciò si sono ottenuti valori di equilibrio minori per le tre prove. Questo dimostra il fatto che i processi di adsorbimento sono andati ad esaurirsi nel tempo. Dal grafico 4.22 si può inoltre notare come per quanto riguarda l'assorbanza per lunghezza d'onda pari a 558 nm si sia verificata una diminuzione delle concentrazioni di equilibrio nelle vasche piantumate rispetto alla vasca di controllo.

Nelle figure 4.23 , 4.24 e 4.25 (rispettivamente per le vasche di controllo, Phragmites, ed Iris-Typha) sono mostrati gli andamenti temporali dei valori del colore a 558 nm in funzione dei rendimenti di rimozione, registrati durante le prove a ricircolo del 2008 e della presente sperimentazione.



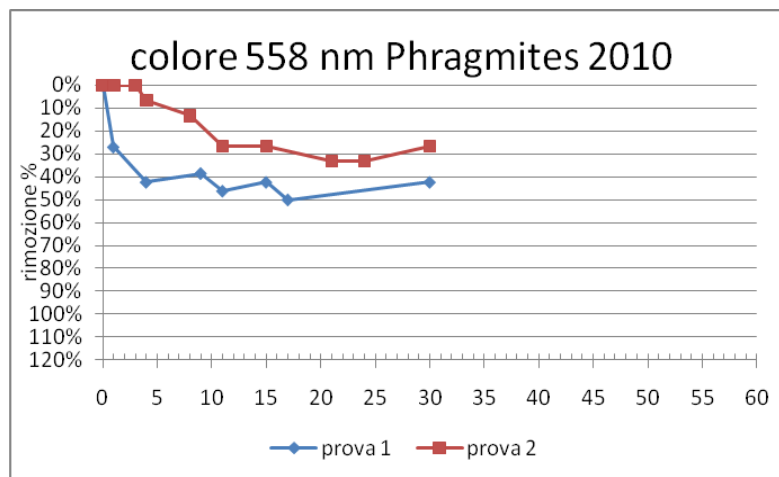
(a)



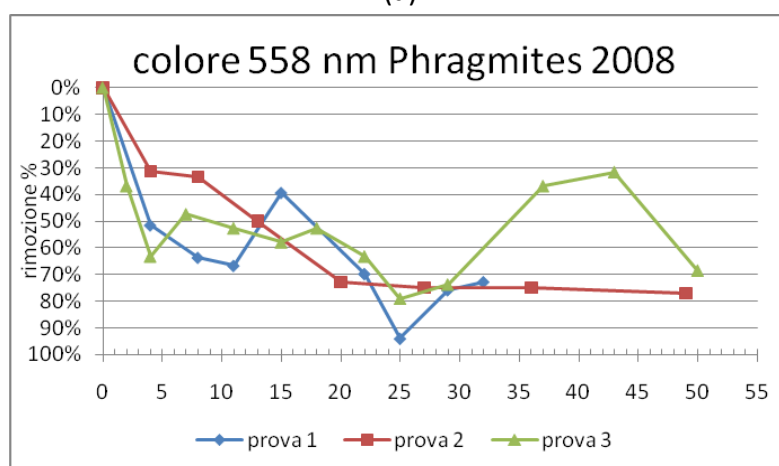
(b)

**Figura 4.23:** Rendimento di rimozione del colore 558 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo nel 2010(a) e nel 2008 (b).

Per quanto riguarda la rimozione del colore con assorbanza per  $\lambda = 558$  nm registrata nelle vasche di controllo nelle prove del 2008 e del 2010, valgono le stesse considerazioni che sono state effettuate per il colore avente  $\lambda = 426$  nm. La prova 3 del 2008 è infatti stata caratterizzata da un valore di assorbanza in ingresso di poco superiore a quello rilevato in prova 2 del 2010 (19 e 15 rispettivamente), ma i valori di equilibrio per la prova del 2008 sono risultati inferiori a quelli ottenuti nel 2010.



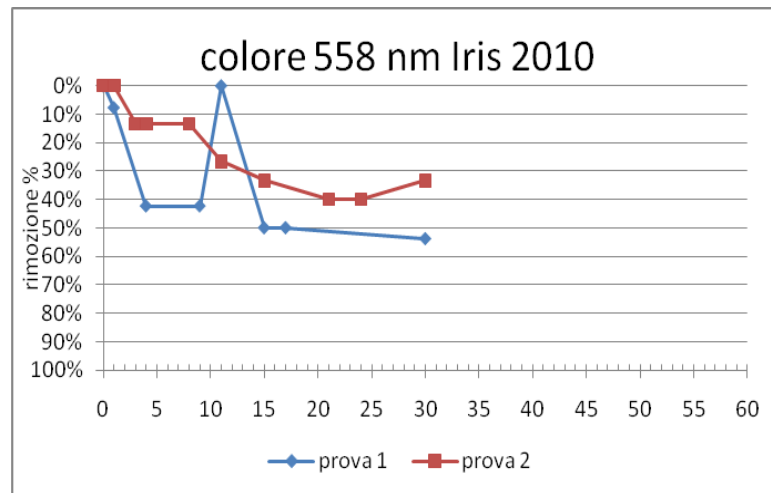
(a)



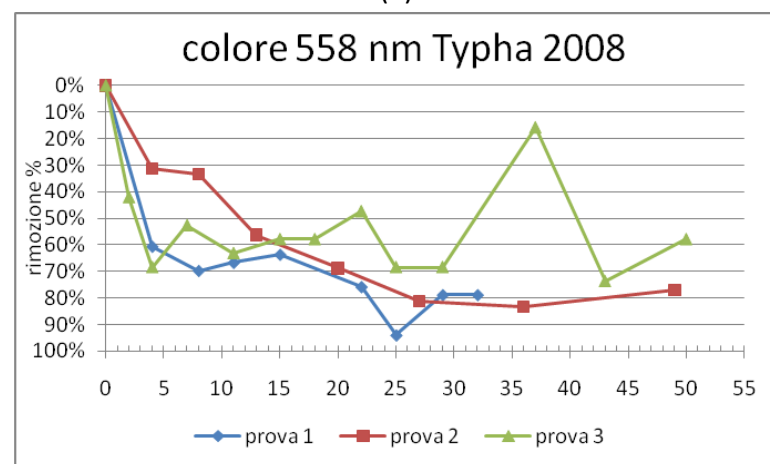
(b)

**Figura 4.24:** Rendimento di rimozione del valore di assorbanza per una lunghezza d'onda pari a 558 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo nel 2010(a) e nel 2008 (b).

Per quanto riguarda la vasca di Phragmites, nelle prova del 2008 si è verificato un aumento dei rendimenti di rimozione rispetto alla vasca di controllo (figura 4.23), evidenziato maggiormente in prova 2. Tale miglioramento è stato anche riscontrato nelle prove del 2010, si può perciò pensare ad un'implicazione di tale macrofita nella rimozione di questo colore.



(a)



(b)

**Figura 4.25:** Rimozione percentuale del colore 558 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca in vasca Iris nel 2010(a) e Typha nel 2008 (b).

Il miglioramento delle prestazioni nella rimozione dell'assorbanza per  $\lambda=558$  da parte delle macrofite rispetto alla vasca di controllo è confermato anche in questo caso. Si può inoltre notare come, nella sperimentazione del 2008 per il colore con lunghezza d'onda di 558 nm le Typha abbiano portato a rendimenti di rimozione maggiori rispetto alle Phragmites. Si è riscontrato inoltre un evidente miglioramento dei rendimenti di rimozione nella prova 1 del 2008 rispetto alla vasca di controllo, diversamente da quanto accadeva per quanto riguarda le Phragmites in cui i miglioramenti più evidenti erano stati ottenuti soltanto nella seconda prova.

Tali miglioramenti sono stati riscontrati anche nella presente sperimentazione in presenza di Iris anziché di Typha, in cui si sono osservati rendimenti di rimozione maggiori, rispetto a quelli osservati nella vasca di Phragmites.

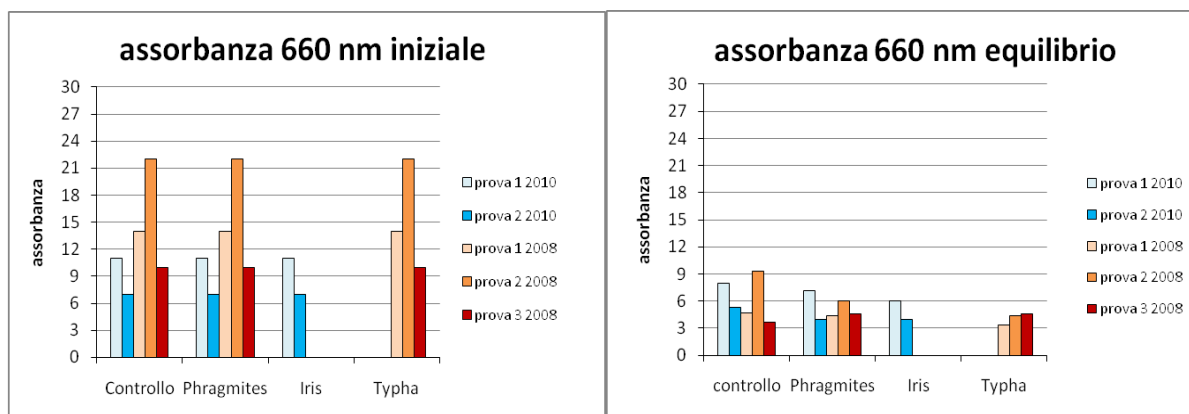


In tabella 4.13 sono mostrati i valori iniziali, le percentuali di rimozione ed i valori di assorbanza per la lunghezza d'onda pari a 660 nm nelle tre prove della sperimentazione del 2008 per un HRT pari a 4 giorni, ed i valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti.

**Tabella 4.13:** percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate per la lunghezza d'onda pari a 660 nm per un HRT pari a 4 giorni, e valori di equilibrio ottenuti con i rendimenti di rimozione corrispondenti, nelle prove del 2008.

	Lunghezza d'onda (nm)	Abs iniziale	HRT (d)	% rimozione colore 660 nm			Assorbanza		
				controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Typha
Prova 1	660	14	4	57,1	57,1	71,4	6	6	4
			Eq.	66,4	69,3	75,7	4,7	4,3	3,4
Prova 2	660	22	4	40,9	36,4	31,8	13	14	15
			Eq.	57,7	72,7	80,4	9,3	6	4,3
Prova 3	660	10	4	40	70	90	6	3	1
			Eq.	64	54	54	3,6	4,6	4,6

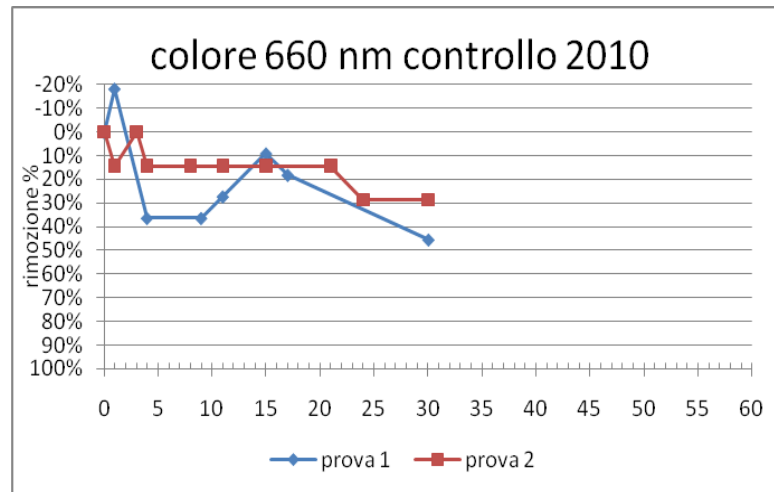
In figura 4.26 sono mostrati i confronti tra i valori iniziali di assorbanza per la lunghezza d'onda pari a 660 nm, ed i valori all'equilibrio ottenuti nelle diverse prove effettuate nel 2008 e nel 2010.



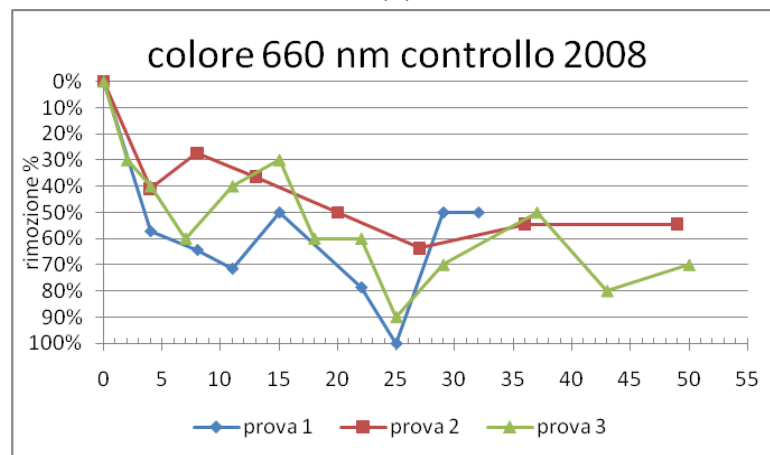
**Figura 4.26:** confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dell'assorbanza per 660 nm raggiunte nelle diverse prove.

Come si può vedere in figura 4.26, anche per questo colore si sono registrati valori di assorbanza in ingresso per le prove 1 e 2 del 2008, maggiori di quelli delle prove del 2010 e, con il raggiungimento di concentrazioni di equilibrio molto vicine tra le due sperimentazioni, per le prove del 2008 ne sono derivati rendimenti di rimozione maggiori. Le concentrazioni

iniziali e di equilibrio raggiunte in prova 3 del 2008 confermano il fatto, come per gli altri due colori, che rispetto alle prove del 2010 c'erano minori condizioni di saturazione del letto. Nelle figure 4.27, 4.28 e 4.29 (rispettivamente per le vasche di controllo, Phragmites, ed Iris-Typha) sono mostrati gli andamenti temporali dei valori del colore con  $\lambda=660$  nm in funzione dei rendimenti di rimozione, registrati durante le prove a ricircolo del 2008 e della presente sperimentazione.



(a)

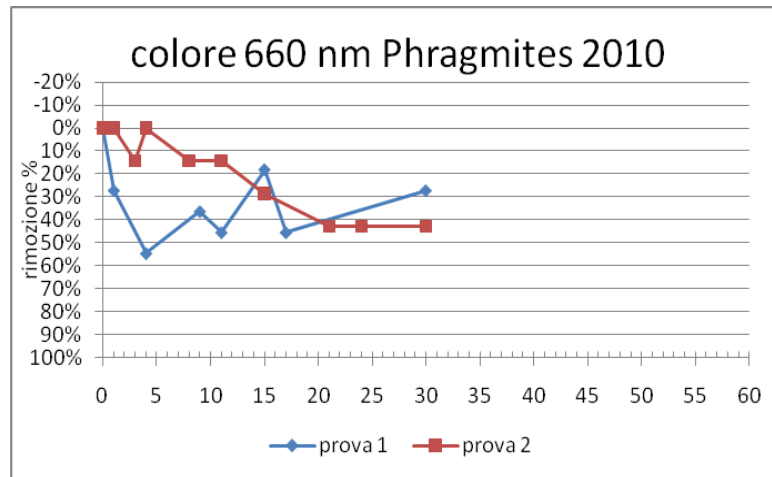


(b)

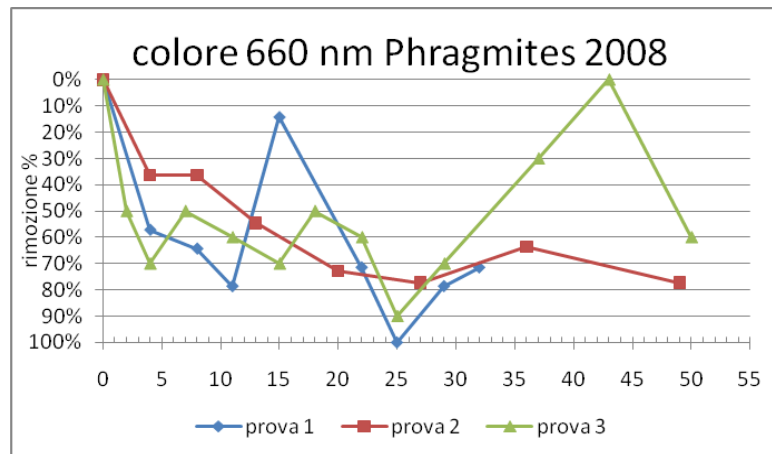
**Figura 4.27:** Rendimento di rimozione del colore 660 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo nel 2010(a) e nel 2008 (b).

I rendimenti di rimozione ottenuti nelle prove del 2008 sono maggiori di quelli ottenuti nel 2010 anche per l'assorbanza per una  $\lambda=660$  nm, per via dei maggiori valori registrati al tempo 0. I valori di assorbanza ottenuti dopo un HRT di circa 30 giorni nelle prove del 2008 sono però prossimi, se non inferiori a quelli rilevati per le prove del 2010. Ciò è particolarmente evidente per la prova 3 del 2008, caratterizzata da un'assorbanza in ingresso pari a 10, e da valori di equilibrio inferiori a quelli ottenuti in prova due del 2008

(con assorbanza in ingresso pari a 7). Questa è un'ulteriore conferma che i processi di adsorbimento e di trattenimento del colore che si erano verificati nelle prove del 2008 sono maggiori di quelli che hanno contribuito alla rimozione del colore nel 2010.



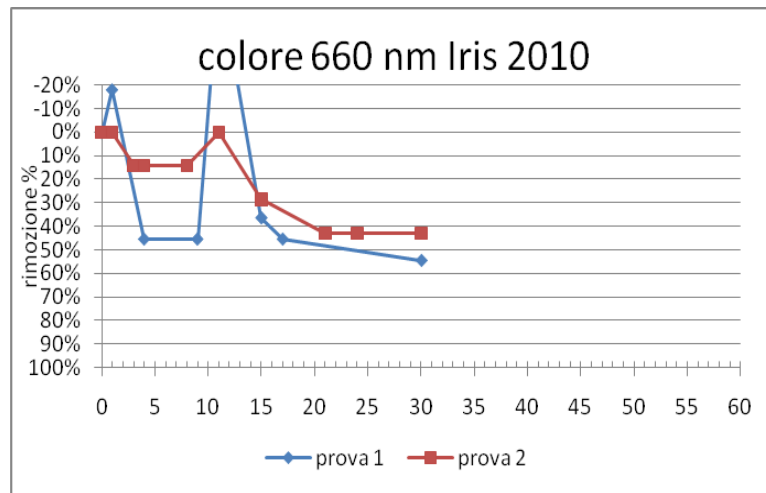
(a)



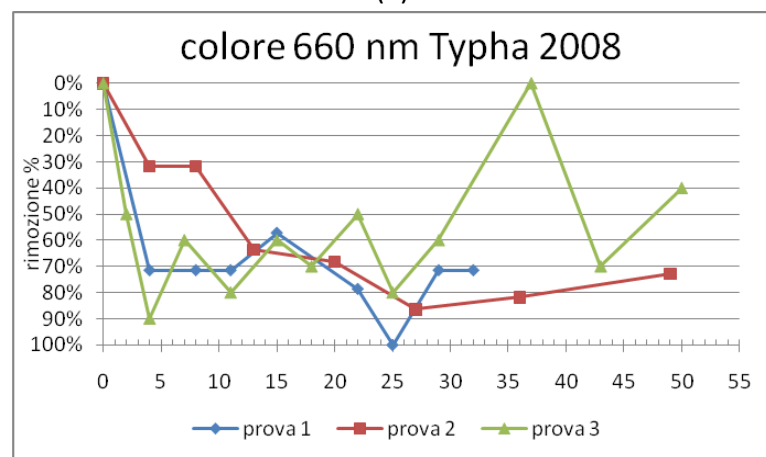
(b)

**Figura 4.28:** Percentuale residua del colore 660 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca Phragmites nel 2010(a) e nel 2008 (b).

Per quanto riguarda la riduzione dei valori di assorbanza per  $\lambda=660$  nm nelle vasche di Phragmites, i miglioramenti ottenuti nella prova del 2008 sono confermati nelle prove del 2010. Risulta evidente un aumento nei rendimenti di rimozione nelle seconde prove, sia del 2008 che del 2010, rispetto alle rispettive vasche di controllo, ma si possono notare, seppure in maniera meno evidente, miglioramenti nella rimozione anche nelle altre prove di entrambe le sperimentazioni.



(a)



(b)

**Figura 4.29:** Rendimento di rimozione del colore 660 nm nelle diverse fasi delle due sperimentazione in in vasca Iris nel 2010(a) e Typha nel 2008 (b).

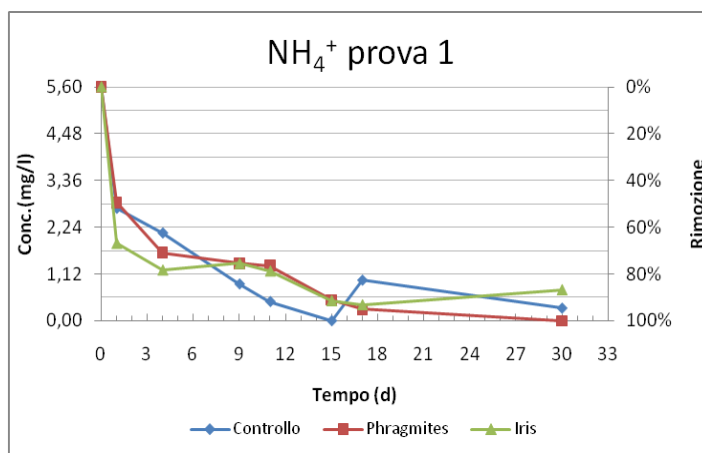
Per quanto riguarda l'assorbanza di lunghezza d'onda pari a 660 nm, nelle prove del 2008 e 2010 si riconoscono evidenti miglioramenti rispetto alla vasca di controllo. L'Iris utilizzata nel 2010 non sembra però aver portato a miglioramenti nella rimozione di questo colore rispetto alle Phragmites utilizzate nella medesima sperimentazione. Tale miglioramento si può invece osservare per le Typha nel 2008, con evidenza maggiore nella seconda prova. Complessivamente si può dire che le prove effettuate nella sperimentazione del 2010 confermano il fatto che ci sia una maggiore difficoltà nella rimozione del colore con assorbanza per una lunghezza d'onda pari a 426 nm rispetto alle altre due lunghezze d'onda. Per tale colore si è riscontrata un'influenza nella rimozione nulla o bassa da parte delle macrofite. Le macrofite sono invece risultate più influenti per la rimozione dei colori con assorbanza per le lunghezze d'onda superiori. In alcune prove sono stati rilevati contributi maggiori da parte di Typha ed Iris rispetto alle Phragmites. E' comunque necessario

segnalare come lo sviluppo delle *Phragmites* fosse stato decisamente inferiore rispetto a quello delle *Typha* nelle prove del 2008, e come pure nelle prove del 2010 esse siano risultate in condizioni vegetative peggiori rispetto a quelle riscontrate per l'*Iris*. Non sono infine emersi miglioramenti nella rimozione del colore in corrispondenza delle prove effettuate per temperature medie maggiori, rispetto ai miglioramenti ottenuti nelle prove con temperature minori.

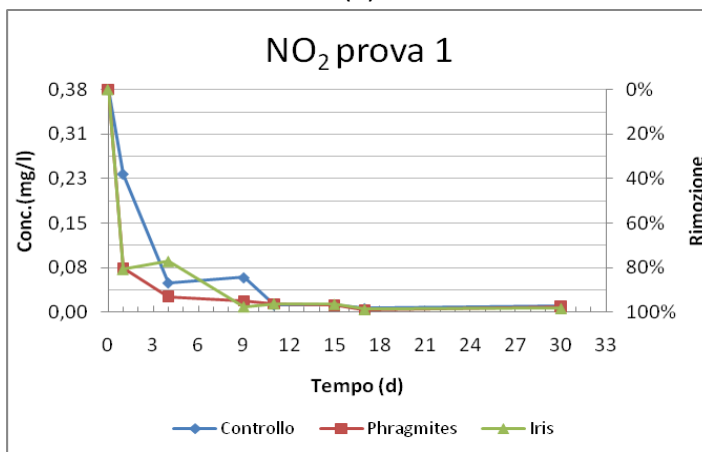
Per quanto riguarda il colore sono perciò emerse innanzitutto capacità di rimozione di tipo fisico-chimico minori per le prove del 2010, dovute ad una progressiva saturazione dei mezzi di riempimento del letto. Infatti, per il colore con assorbanza per lunghezza d'onda pari a 426 nm, nelle vasche di controllo delle prime prove del 2008 e del 2010, si sono registrati valori iniziali rispettivamente pari a 44 e 67 e, nonostante tale differenza, i valori di equilibrio sono risultati rispettivamente pari a 30 e 26,5, con andamenti analoghi anche per le assorbanze per le altre due lunghezze d'onda (558 e 660 nm). E' inoltre emerso il fatto che le specie vegetali influiscono in maniera minima o nulla sulla rimozione del colore 426 nm, caratteristico della colorazione giallo-rossa del refluo in ingresso ma presente leggermente anche a fine sperimentazione, mentre risultano più attive per quelli a 558 e 660 nm. Per entrambe le sperimentazioni si sono ottenuti incrementi di rimozione rispetto alla vasca di controllo, prossimi al 10 % per la vasca di *Phragmites* e prossimi al 15% in vasca *Iris*.

### 4.1.5 Componenti azotate

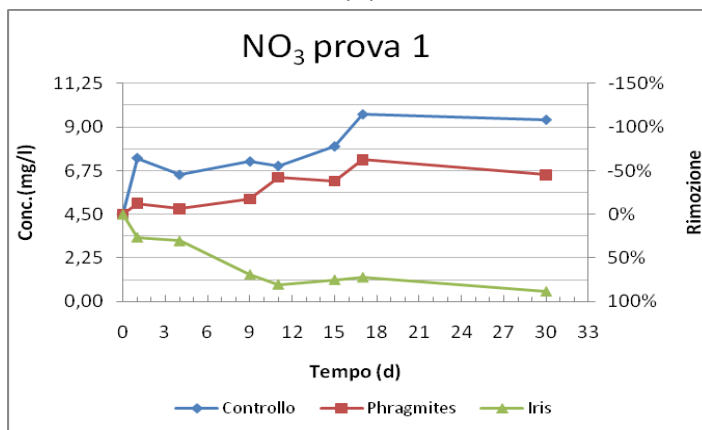
L'andamento temporale delle concentrazioni di ammoniaca, nitriti e nitrati rilevato nell'arco della prima prova della presente sperimentazione è mostrato in figura 4.30.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.30:** Andamenti temporali di ammoniaca(a), nitriti(b) e nitrati(c) e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova della presente sperimentazione.

In tabella 4.14 sono mostrate le percentuali di abbattimento dei composti dell'azoto al quarto giorno e al termine della prima fase di sperimentazione.

**Tabella 4.14:** percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate per i composti dell'azoto al giorno 4 ed alla fine della prima fase di sperimentazione.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione componenti azotate			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
$NH_4^+$	5,6	4	62,5	70,9	78,3	2,1	1,63	1,21
		30	94,6	100	86,7	0,3	0	0,74
$NO_2$	0,383	4	86,7	92,9	77	0,051	0,027	0,088
		30	97,1	97,4	98,2	0,011	0,01	0,07
$NO_3$	4,5	4	-45,1	-6,2	30,7	6,53	7,31	3,12
		30	-108,4	-45,1	88,7	9,38	6,53	0,51
$N_{tot}$	12,8	4	21,0	29,3	41,7	10,18	9,10	7,18
		30	-7,40	7,0	71,2	13,84	11,98	3,7

Per quanto riguarda l'ammoniaca è possibile osservare una differenza tra le prestazioni della vasca di controllo e le due vasche piantumate nei primi giorni di sperimentazione. Dopo 4 giorni si può osservare che i rendimenti di rimozione di Phragmites ed Iris sono maggiori di quelle della vasca di controllo (tabella 4.14). Sembra quindi che in presenza delle piante, il processo di rimozione dell'ammoniaca sia più rapido.

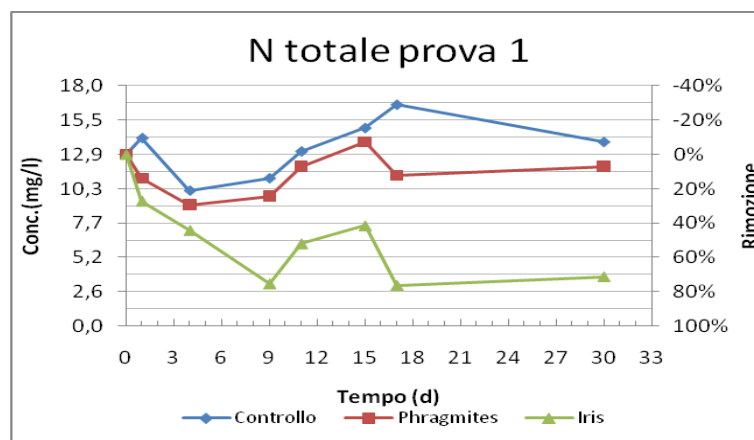
Questo risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura da Belmont e Metcalfe (2003) in condizioni operative simili. I batteri responsabili della nitrificazione necessitano infatti della presenza di ossigeno disciolto in quantità circa superiore a 0,3 mg/l; la velocità della reazione è quindi controllata dalla dissoluzione dell'O<sub>2</sub> nel sistema di fitodepurazione che viene favorita dalla presenza delle piante che attuano il trasferimento di ossigeno dall'atmosfera ai rizomi. Ad ogni modo bisogna considerare che i valori di concentrazione dell'ammoniaca, dal tempo 1 fino a fine sperimentazione non sono totalmente affidabili, in quanto al di sotto del limite di misura pari a 5 mg/l. A 30 giorni la rimozione è comunque da considerarsi completa.

Dal grafico sull'andamento della concentrazione dei nitriti si può osservare che anche in tal caso la presenza delle piante sembra averne accelerato la rimozione per nitrificazione. Dopo un tempo di residenza pari ad un giorno nei sistemi piantumati si è raggiunta una rimozione superiore all'80%, contro il 37,8% rilevato in vasca di controllo.

Per quanto riguarda i nitrati in vasca di controllo e di Phragmites si può notare un aumento di concentrazione dovuta alla nitrificazione dell'ammoniaca, che porta ad una stabilità per concentrazioni superiori ai 9 mg/l in vasca di controllo, e superiori a 6,5 mg/l in vasca di Phragmites. In vasca di Iris invece si è osservato un calo di concentrazione fin dal primo giorno, per arrivare ad una stabilità per concentrazioni di poco superiori agli 0,5 mg/l, con percentuali di abbattimento superiori all'80%.

La rimozione dei nitrati avviene principalmente per denitrificazione, in condizioni anossiche, e per assimilazione da parte delle piante. Osservando anche i valori in-out di azoto totale (tabella 4.14) si evidenzia quindi che sia in vasca di controllo che in vasca di Phragmites non si sono verificate le condizioni di anossia necessarie per permettere ai batteri autotrofi denitrificanti di utilizzare l'ossigeno dei nitrati né un assorbimento dell'azoto da parte delle macrofite. Dal momento che la presenza di piante teoricamente non dovrebbe favorire la presenza di siti anossici, e che nell'Iris si è avuta una significativa nitrificazione, si può pensare che la rimozione riscontrata in vasca dell'Iris possa essere stata determinata dall'assunzione da parte del vegetale, più che dalla presenza di micrositi anossici. Questa considerazione può essere confermata anche dal fatto che lo sviluppo e lo stato vegetativo dell'Iris è stato maggiore di quello riscontrato per le Phragmites durante la prima fase della sperimentazione.

La rimozione dell'azoto totale è mostarta in figura 4.31



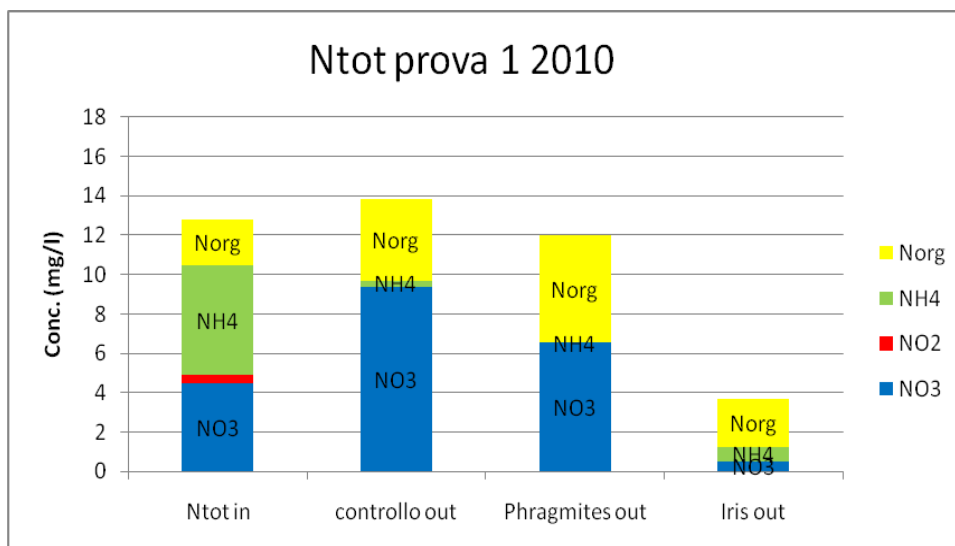
**Figura 4.31:** Andamento temporale dell'azoto totale e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova della presente sperimentazione.

Dalla figura si può osservare una diminuzione fino al giorno 9, con un aumento fino al giorno 15 per le vasche di Iris e Phragmites, e fino al giorno 17 per la vasca di controllo. La



rimozione finale risulta leggermente negativa in vasca di controllo (-7,40%) e minore del 10 % in vasca di Phragmites, mentre in vasca Iris si ottengono le rimozioni maggiori (71,3%).

In figura 4.32 è invece mostrata la suddivisione dell'azoto totale nelle sue varie forme in ingresso ed al termine della prima fase di sperimentazione per le tre vasche.



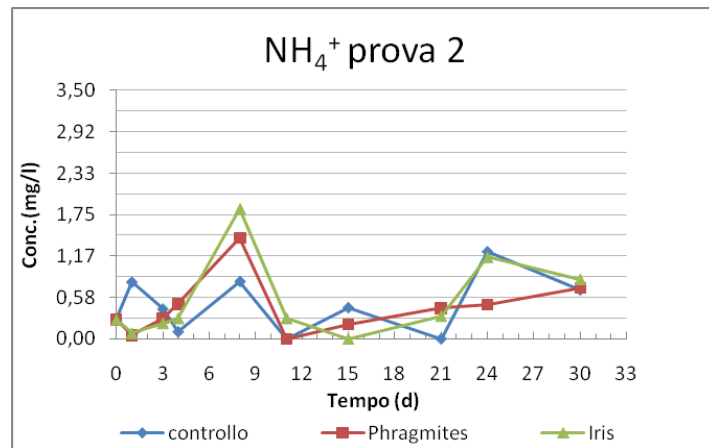
**Figura 4.32:** Composizione dell'azoto totale nelle tre vasche in ingresso ed al termine della prima prova della presente sperimentazione.

Dal grafico 4.26 si evidenzia come le buone prestazioni di abbattimento dell'azoto totale da parte dell'Iris siano imputabili alla rimozione dei nitrati.

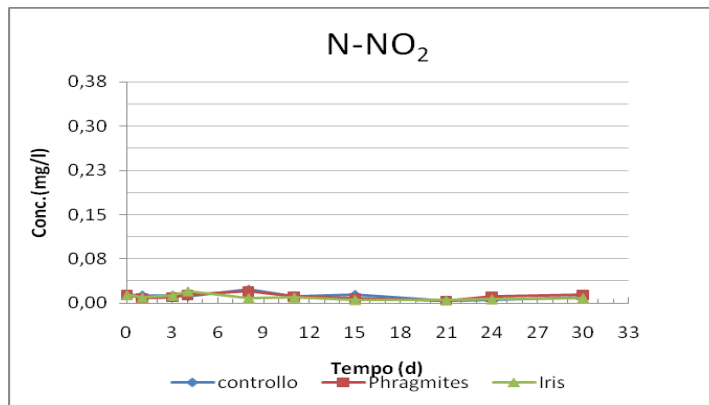
Le concentrazioni rilevanti di azoto organico potrebbero essere dovute in parte alla presenza di fiocchi di fango sfuggiti dalla sedimentazione secondaria, ed in parte alla presenza di molecole azotate refrattarie, come ad esempio i coloranti azoici.

Da un confronto tra la concentrazione di azoto organico in ingresso al sistema (pari a 2,32 mg/l) con quello in uscita dalle tre vasche, rispettivamente pari a 4,15 , 5,44 , 2,38 mg/l , per vasca di controllo, Phragmites ed Iris, risulta che non sono avvenuti processi di ammonificazione.

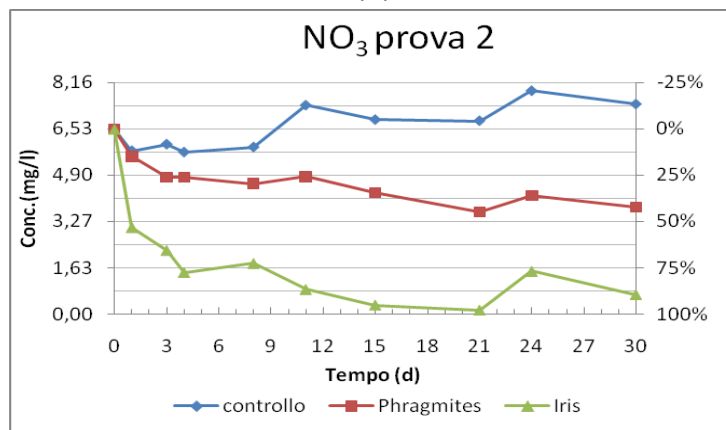
L'andamento temporale delle concentrazioni di ammoniaca, nitriti e nitrati rilevato nell'arco della seconda prova della presente sperimentazione è mostrato in figura 4.33.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.33:** Andamenti temporali di ammoniaca(a), nitriti(b) e nitrati(c) e percentuali di rimozione conseguite durante la seconda prova della presente sperimentazione.

In tabella 4.15 sono mostrate le percentuali di abbattimento dei composti dell'azoto al quarto giorno e al termine della seconda fase di sperimentazione.

**Tabella 4.15:** percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate per i composti dell'azoto al giorno 4 ed alla fine della seconda fase di sperimentazione.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione componenti azotate			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
$NH_4^+$	0,27	4	63,0	-81,5	-7,4	0,10	0,49	0,29
		30	-155	-167	-211	0,69	0,72	0,84
$NO_2$	0,014	4	21,4	0	-42,9	0,011	0,014	0,02
		30	28,6	0	35,7	0,01	0,014	0,009
$NO_3$	6,53	4	12,7	26,0	77,5	5,70	4,83	1,47
		30	-13,32	42,3	89,4	7,40	3,77	0,69
$N_{tot}$	10,11	4	31,6	39,6	65,4	6,91	6,11	3,5
		30	13,4	48,17	75,6	8,75	5,24	2,47

La concentrazione iniziale di ammoniaca era in questo caso molto modesta (0,27 mg/l) per cui l'andamento nel tempo di questo parametro è conseguenza, da una parte, dalla progressiva ammonificazione dell'azoto organico e, dall'altra, dalla nitrificazione.

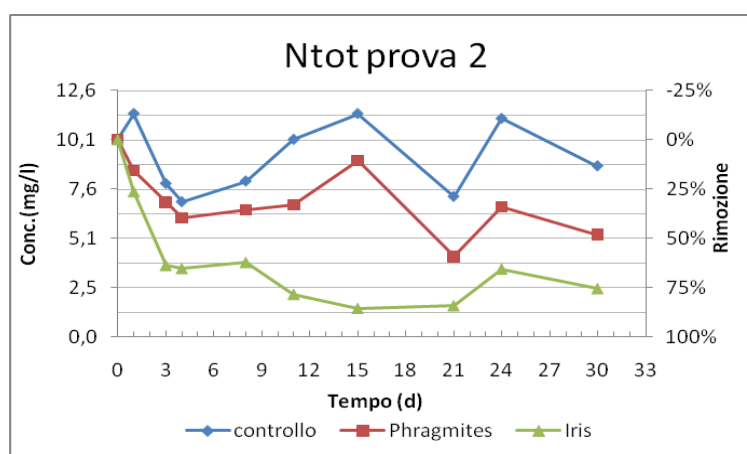
Anche le concentrazioni di nitriti risultano molto basse nel refluo in ingresso per la seconda fase di sperimentazione, ma si può osservare come la nitrificazione sia favorita nelle vasche piantumante in quanto la concentrazione di nitriti in tali vasche risulta mediamente al di sotto di quella nella vasca di controllo. Formulare ipotesi sulla differenziazione dei processi di nitrificazione nelle tre vasche risulta però molto difficile per via delle basse concentrazioni di ammoniaca e nitrati registrati al tempo 0, che a mio modo di vedere non permettono di osservare chiaramente il processo.

Il valore iniziale di concentrazione di  $NO_3$  è più alto di quello rilevato nella precedente fase della sperimentazione (6,53 mg/l) e, anche in questo caso, non avviene rimozione dei nitrati in vasca di controllo in cui si registra una concentrazione pari a 7,40 mg/l a fine prova. In vasca di Phragmites non si è invece verificato l'aumento di concentrazione come nella fase precedente, e si assiste ad una riduzione graduale della concentrazione dei nitrati fino a raggiungere un rendimento di rimozione di fine prova pari al 42,3 %, corrispondente ad una concentrazione di 3,77 mg/l.

In vasca di Iris invece si è osservato, come nella precedente prova, un calo di concentrazione fin dal primo giorno. Al quarto giorno i rendimenti di rimozione sono risultati pari al 77,5%, e a fine prova dell'89,4% (0,69 mg/l).

Dall'andamento delle concentrazioni dei nitrati sembrerebbe che per la seconda prova si siano verificati i medesimi processi di rimozione osservati nella prima prova. Il minore aumento della concentrazione di nitrati, rispetto alla prima prova, osservabile in vasca di controllo, è probabilmente dovuto alle basse concentrazioni iniziali di ammoniaca e nitriti, che nitrificandosi non portano ad un grosso aumento di concentrazione di azoto nitrico. Tale considerazione è valida anche per la vasca di Phragmites in cui può essere anche intervenuta una maggiore assunzione di inquinante, per via di una leggera ripresa vegetativa della pianta durante la seconda prova, in cui le temperature medie sono state maggiori rispetto alla prima fase. L'andamento delle concentrazioni nella vasca dell'Iris anche in questo caso dovrebbe essere dovuta all'assunzione da parte del vegetale, più sviluppato rispetto alle Phragmites, siccome la presenza di piante non dovrebbe favorire la presenza di siti anossici che incentiverebbero la denitrificazione.

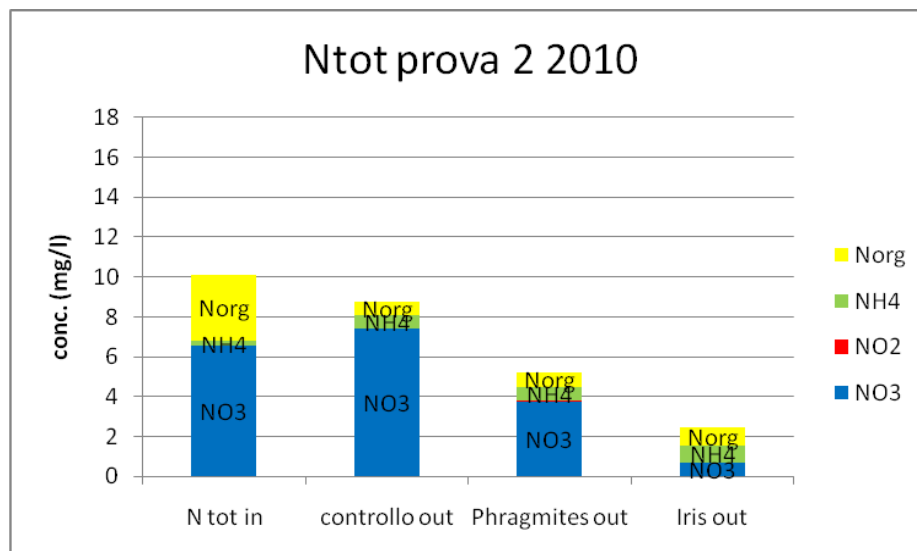
La rimozione dell'azoto totale è mostrata in figura 4.34



**Figura 4.34:** Andamento temporale dell'azoto totale e percentuali di rimozione conseguite durante la seconda prova della presente sperimentazione.

La rimozione finale in vasca di controllo è risultata pari al 13,4%, in vasca di Phragmites si è avvicinata al 50%, mentre in vasca di Iris è risultata superiore al 75%.

In figura 4.35 è mostrata la suddivisione dell'azoto totale nelle sue varie forme in ingresso ed al termine della seconda fase di sperimentazione per le tre vasche.



**Figura 4.35:** Composizione dell'azoto totale nelle tre vasche in ingresso ed al termine della seconda prova della presente sperimentazione.

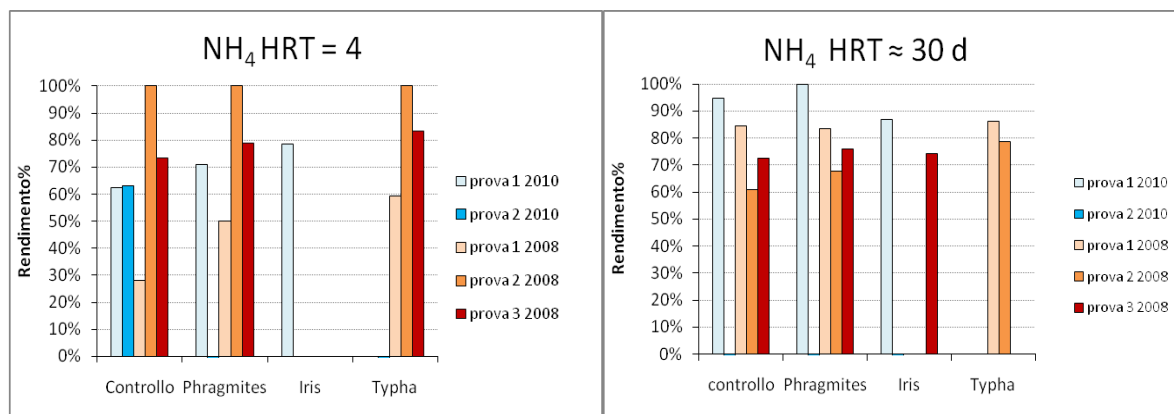
Dal grafico 4.35 si è evidenziato, a differenza della prima prova, una rimozione anche per Phragmites, e le migliori prestazioni di abbattimento dell'azoto totale da parte dell'Iris sono imputabili alla rimozione dei nitrati.

Le concentrazioni di azoto organico rilevate a fine prova sono invece risultate inferiori a quelle riscontrate alla fine della prima fase della sperimentazione. Da un confronto con l'azoto organico in ingresso infatti, pari a 3,29 mg/l, risultano infatti concentrazioni in uscita inferiori e pari a: 0,65 , 0,736 e 0,931 , rispettivamente per le vasche di controllo, Phragmites ed i Iris.

## CONFRONTO CON LA SPERIMENTAZIONE BOTTARINI-GIRARDI

### Rimozione dell'ammoniaca:

Nei grafici di figura 4.36 sono mostrati i rendimenti di rimozione dell'ammoniaca per un HRT pari a 4 giorni ed un HRT prossimo a 30 giorni nelle prove effettuate nella sperimentazione del 2010 e del 2008 nelle diverse vasche.



**Figura 4.36:** Rendimenti di rimozione dell'ammoniaca nelle diverse vasche nelle prove delle sperimentazioni del 2008 e del 2010.

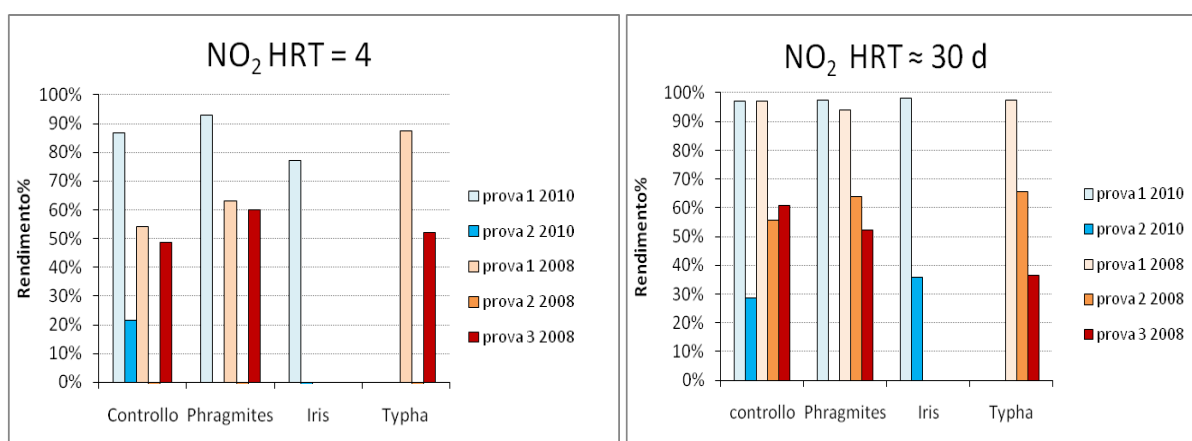
Dalla figura 4.36 si evidenzia come la rimozione dell'ammoniaca, per HRT pari a 4 giorni, è quasi sempre stata influenzata dalla presenza delle macrofite nelle vasche. Ciò risulta particolarmente evidente nella prova 1 del 2010 e nelle prove 1e 3 del 2008. La prova 2 del 2010 è invece contraddistinta da un andamento totalmente differente. Ciò è dovuto alle concentrazioni molto basse al tempo 0 (pari a 0,27 mg/l) seguite da andamenti altalenanti che non permettono di distinguere differenze nei rendimenti di rimozione evidenti. Si ricorda inoltre che il limite del metodo di misura di tale parametro è pari a 5 mg/l, e le concentrazioni rilevate si sono collocate ben al di sotto di tale limite.

Con il passare del tempo sembra che i miglioramenti ottenuti nelle vasche piantumate si attenuino, infatti i rendimenti di rimozione si stabilizzano su valori compresi tra il 60% e il 100% senza differenze evidenti tra le vasche nelle diverse prove, con l'unica eccezione della vasca di Typha nella prova 2 del 2008, in cui sono stati rilevati rendimenti di rimozione prossimi all'80%, contro quelli del 60% in vasca di controllo. Confrontando i rendimenti di rimozione ottenuti al giorno 4, con quelli ottenuti in prossimità del giorno 30, si evidenzia come la nitrificazione sia un processo veloce, e che la maggior parte della trasformazione dell'ammoniaca in nitrati può essere raggiunta in pochi giorni. In 3 prove su 5 i rendimenti di rimozione al giorno 4 superano il 60%. In questo caso è difficile definire un ruolo della

temperatura in quanto la prima prova effettuata nel 2010, che è stata quella caratterizzata da temperature medie inferiori (6,5°C) , non ha riportato risultati peggiori rispetto a quelli ottenuti nelle altre prove.

### Rimozione dei nitriti:

I confronti sui rendimenti di rimozione dei nitriti tra le diverse prove effettuate nel 2008 e nel 2010 per HRT pari a 4 giorni ed in prossimità di 30 giorni, sono mostrati in figura 4.37.



**Figura 4.37:** Rendimenti di rimozione dei nitriti nelle diverse vasche nelle prove delle sperimentazioni del 2008 e del 2010.

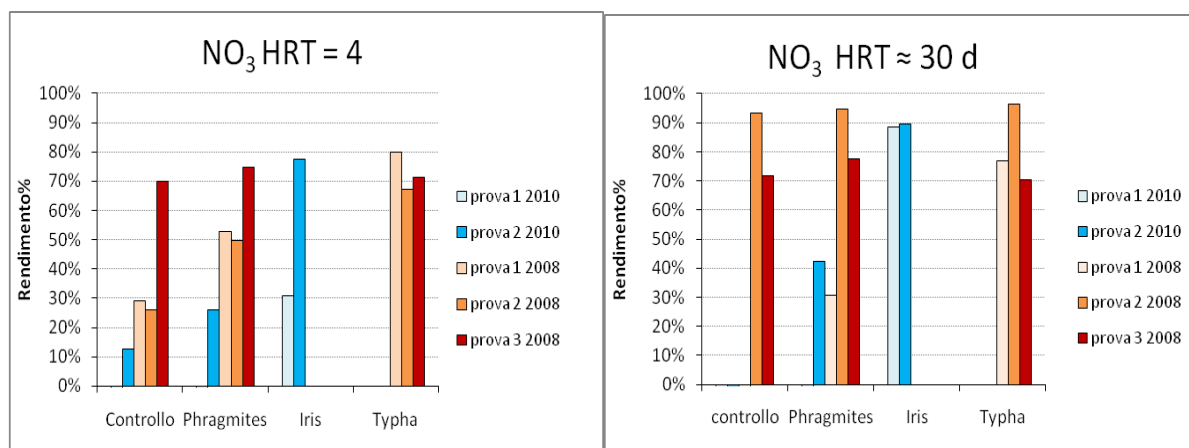
Dalla figura 4.37 emerge come per un HRT pari a 4 giorni la nitrificazione sia stata favorita nelle vasche vegetate, nelle prove 1 e 3 del 2008, e in prova 1 del 2010 per la vasca delle Phragmites. Le prove 2 effettuate nel 2008 e nel 2010 non possono essere d'aiuto per tale analisi perché proprio in corrispondenza di un HRT pari a 4 giorni si sono verificate oscillazioni anomale. Si può osservare comunque come i rendimenti di rimozione conseguiti in tempi brevi possano raggiungere valori elevati, mediamente superiori al 50%, con picchi che superano l'80%.

I rendimenti di rimozione conseguiti dopo un HRT pari a 30 giorni mostrano invece come mediamente la rimozione conseguita nelle vasche di controllo e nelle vasche piantumate tenda ad avvicinarsi. Si può inoltre constatare che in tre prove su 5 i rendimenti di rimozione raggiunti nei primi 4 giorni si avvicinano ai rendimenti di rimozione raggiunti dopo tempi più lunghi, evidenziando il fatto che la nitrificazione dei nitriti in nitrati avvenga velocemente, ove non si verificano anomalie e le condizioni lo consentono. Anche per quanto riguarda la

rimozione dei nitriti valgono le stesse considerazioni effettuate sulla temperatura per l'ammoniaca.

### Rimozione dei nitrati:

I rendimenti di rimozione dei nitrati ottenuti nelle diverse prove delle sperimentazioni effettuate nel 2008 e nel 2010, registrati per HRT pari a 4 giorni e prossimi ai 30 giorni, sono mostrati in figura 4.38.



**Figura 4.38:** Rendimenti di rimozione dei nitrati nelle diverse vasche nelle prove delle sperimentazioni del 2008 e del 2010.

La figura 4.38 mostra dei dati molto interessanti per quanto riguarda la rimozione dei nitrati ottenuta nei letti di fitodepurazione nelle due sperimentazioni.

Si può innanzitutto osservare che, come spiegato in precedenza, nella prova 1 del 2010 non si verifica denitrificazione né in vasca di controllo né in vasca di Phragmites, mentre invece si può osservare una rimozione crescente nel tempo dei nitrati in vasca dell'Iris, fino a raggiungere rendimenti di rimozione prossimi al 90% per un HRT pari a 30 giorni. Si è ipotizzato che tale rimozione di nitrati potesse essere dovuta ad assimilazione da parte dell'Iris (in condizioni vegetative migliori rispetto alle Phragmites), in quanto la presenza di macrofite non dovrebbe promuovere condizioni di anossia maggiori di quelle che si possono verificare in vasca di controllo. Tale comportamento, seppure meno accentuato per via delle concentrazioni inferiori di NH<sub>4</sub> ed NO<sub>2</sub> in ingresso, e la conseguente minore formazione di nitrati per nitrificazione, era stato riscontrato anche in prova 2 del 2010.

Un comportamento analogo a quelli rilevati nelle due prove del 2010 era stato osservato anche nella prima prova della sperimentazione del 2008. Si può infatti osservare nel grafico di figura 4.32 che i rendimenti di rimozione ottenuti in vasca di controllo, dopo aver



raggiunto il 30% per un HRT pari a 4 giorni sono diventati negativi per un HRT prossimo ai 30 giorni, evidenziando il fatto che non è avvenuta denitrificazione, probabilmente per uno scarso sviluppo di biomassa anaerobica dovuto al fatto che si trattava della prima fase della prima sperimentazione effettuata. Anche in vasca Phragmites si era verificata una diminuzione dei rendimenti di rimozione dal quarto giorno fino alla fine della sperimentazione (da più del 50% nel giorno 4, a circa il 30% nel giorno 30). All'interno della vasca di Typha invece dopo 4 giorni si era verificato un rendimento di rimozione pari all'80%, rimasto tale fino alla fine della sperimentazione. Bottarini e Girardi (2008) avevano ipotizzato che la rimozione dei nitrati fosse avvenuta per assimilazione da parte del vegetale e non per denitrificazione e giustificarono le migliori prestazioni di Typha rispetto alle Phragmites, dal fatto che questi ultimi vegetali al momento della piantumazione erano dotati di un apparato radicale meno sviluppato.

Nella seconda prova del 2008 si può invece osservare un'efficienza delle tre vasche decisamente più alta, con il raggiungimento di rendimenti di rimozione al giorno 4 simili a quelli ottenuti in prova 1 del 2008, ma un netto miglioramento dei rendimenti di rimozione per un HRT pari a 30 d. E' dunque possibile ipotizzare che per tale prova si sia sviluppata una popolazione microbica anaerobica in grado di denitrificare i nitrati. Si può notare anche in questo caso un effetto positivo al processo dalla presenza delle piante, con una rimozione maggiore del 60% dopo quattro giorni in vasca Typha, prossima al 50% in vasca Phragmites, e prossima al 25% in vasca di controllo. Nel lungo periodo si sono ottenute rimozioni superiori al 90%.

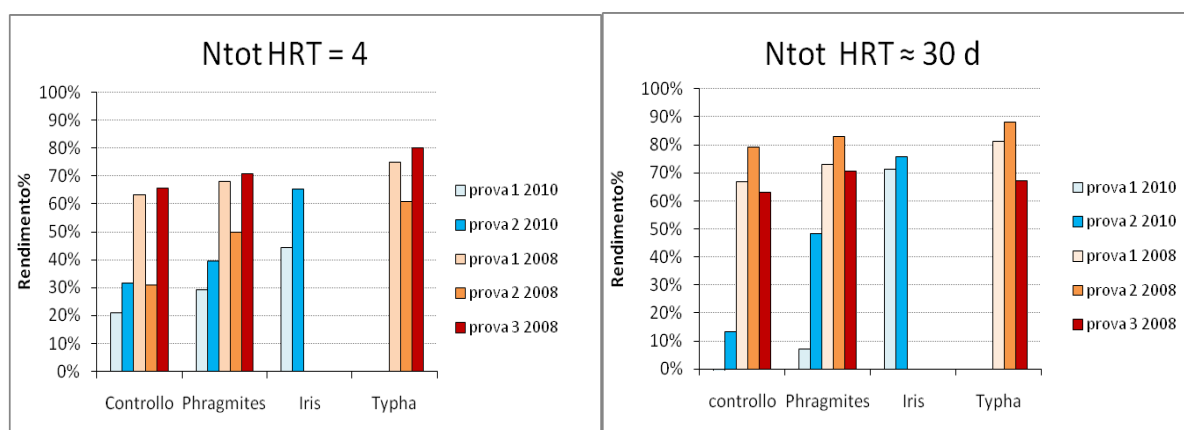
Nella terza prova del 2008 non si vedono invece i miglioramenti registrati in precedenza nella rimozione dei nitrati promossi dalla presenza delle piante, ma come si può vedere dal grafico la maggior parte della rimozione avviene nei primi quattro giorni, con rimozioni comprese tra il 70 e l'80% che si mantengono anche in corrispondenza di un HRT pari a 30 giorni. Visti i rendimenti di rimozione molto buoni e molto simili nelle tre vasche, si può pensare che anche in questo caso si siano verificati processi di denitrificazione all'interno delle tre vasche.

Il motivo per cui all'interno delle vasche di fitodepurazione, per le prove del 2010, non si siano verificate le condizioni necessarie per far sviluppare biomassa anaerobica in grado di denitrificare, siccome l'impianto pilota era già avviato da anni, resta difficile da capire. Dato che avviene la nitrificazione, i letti potrebbero essere totalmente in condizioni aerobiche,

con conseguente rimozione di NO<sub>3</sub> soltanto per assorbimento delle piante (maggiore nell'Iris perché più sviluppata), o ci sono zone anossiche solo nell'Iris. Per eventuali prossime sperimentazioni si potrebbe prevedere una misurazione del potenziale redox all'interno delle diverse vasche di fitodepurazione, così da poter capire se persistono condizioni aerobiche all'interno di tutte e tre le vasche.

#### Rimozione dell'azoto totale:

In figura 4.39 sono mostrati i rendimenti di rimozione dell'azoto totale ottenuti nelle diverse prove delle due sperimentazioni per un HRT pari a 4 giorni e a circa 30 giorni.



**Figura 4.39:** Rendimenti di rimozione dell'azoto totale nelle diverse vasche nelle prove delle sperimentazioni del 2008 e del 2010.

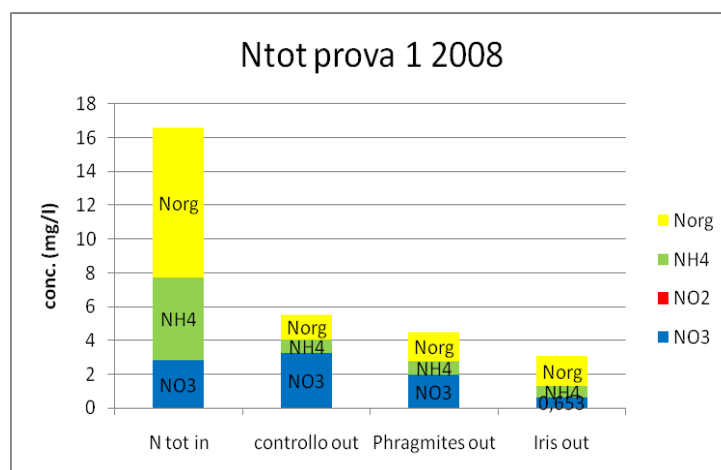
Come si può vedere in figura 4.33, le piante incrementano le prestazioni del sistema sia in termini di velocità di rimozione dei composti dell'azoto, che in termini di rimozione nel lungo periodo. Le differenze maggiori tra vegetali e vasca di controllo nel lungo periodo si possono osservare nelle prove in cui non si è verificata denitrificazione, ma solo una rimozione per assunzione da parte dei vegetali. I vegetali più attivi sono risultati Typha ed Iris. Le Phragmites durante le prove del 2008 erano infatti caratterizzate da uno scarso sviluppo radicale, e nel 2010 dalle condizioni vegetative peggiori.

In tabella 4.16 sono mostrati i valori delle concentrazioni iniziali e per HRT prossimi ai 30 giorni per le tre prove della sperimentazione del 2008, con i rendimenti di rimozione per HRT pari a 4 e circa 30 giorni.

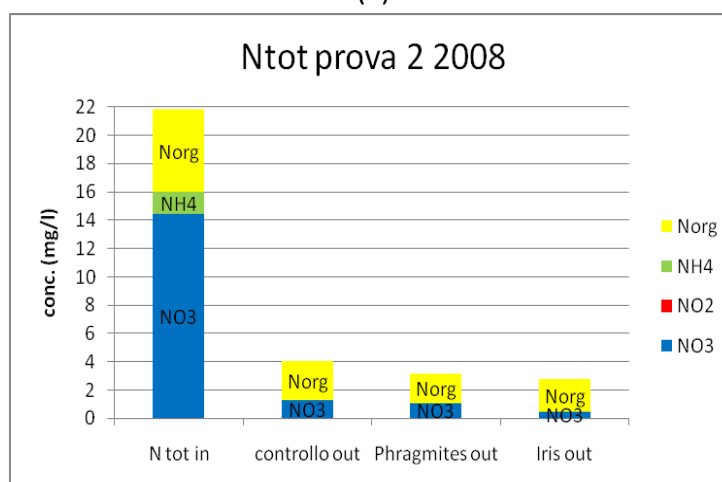
**Tabella 4.16:** percentuali di rimozione dell'azoto totale rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi in giorni confrontabili con quelli della presente sperimentazione, e concentrazioni iniziali e per HRT prossimo a 30 giorni.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione Ntot			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Typha	controllo	Phragmites	Typha
Prova 1	16,6	4	63,2	67,9	74,9	10,49	11,27	12,43
		29	66,7	73,0	81,2	5,52	4,48	3,12
Prova 2	21,8	4	30,9	49,7	60,7	5,73	10,83	13,23
		27	81,5	85,4	87,2	4,03	3,18	2,79
Prova 3	6,71	4	65,2	70,4	79,8	4,37	4,72	5,35
		29	71,8	70,9	80,6	1,88	1,94	1,30

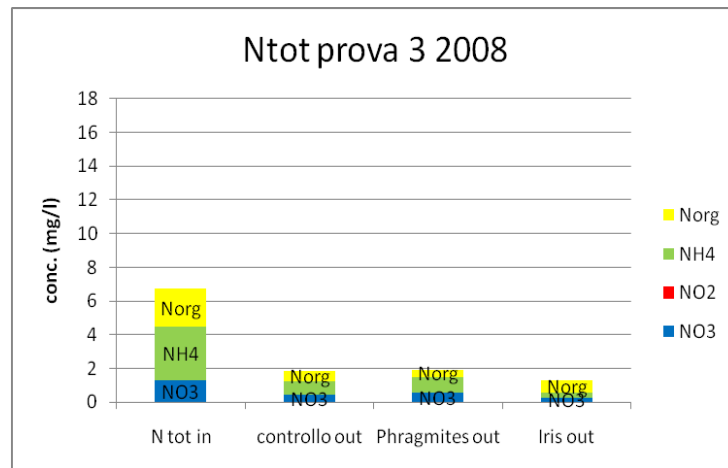
In figura 4.34 sono mostrati i bilanci dell'azoto ottenuti durante le tre prove del 2008 in cui si può osservare come sul bilancio totale abbia influito maggiormente la rimozione dei nitrati da parte dei vegetali, in particolar modo da parte di Typha latifolia. Dalla figura si può inoltre osservare la presenza di processi di ammonificazione di azoto organico in tutte e tre le prove.



(a)



(b)

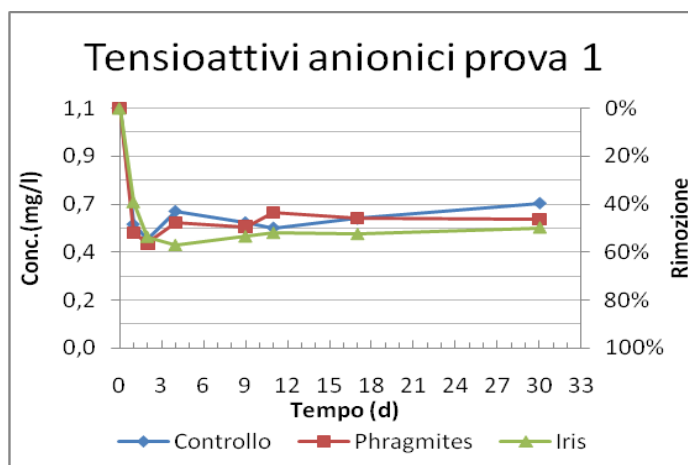


(c)

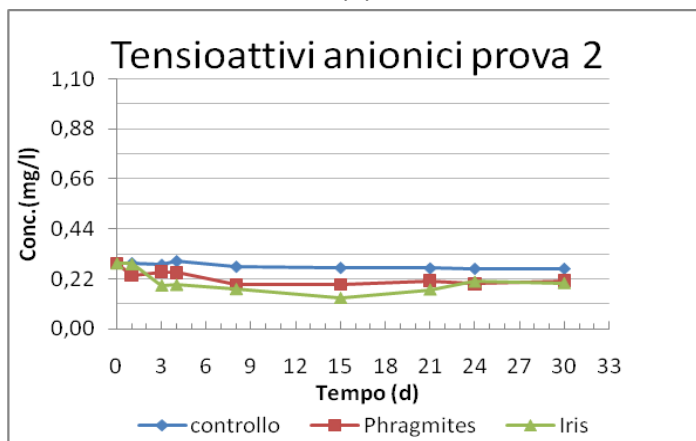
**Figura 4.40:** Bilancio dell'azoto relativo alle prove 1-2 e 3 della sperimentazione Bottarini-Girardi.

### 4.1.6 Tensioattivi anionici

L'andamento temporale delle concentrazioni dei tensioattivi anionici rilevato nell'arco delle due prove della presente sperimentazione è mostrato in figura 4.41.



(a)



(b)

**Figura 4.41:** Andamenti temporali dei tensioattivi anionici e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova(b) della presente sperimentazione.

In tabella 4.17 sono mostrati i rendimenti di rimozione e le concentrazioni corrispondenti ad un HRT pari a 2 e 4 per la prima prova e pari a 4 la seconda prova, sono inoltre mostrate le concentrazioni ed i rendimenti di equilibrio ottenuti.

**Tabella 4.17:** percentuali di rimozione dei tensioattivi anionici e concentrazioni rilevate nei giorni significativi e le concentrazioni ed i rendimenti di equilibrio ottenuti.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione tensioattivi anionici			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
Prova 1	1,1	2	54,6	56,3	53,7	0,50	0,48	0,51
		4	42,9	47,6	57,2	0,63	0,58	0,47
		Eq.	45,4	46,4	51,8	0,60	0,59	0,53
Prova 2	0,29	4	-3,1	14,8	33,1	0,30	0,25	0,19
		Eq.	6,9	31	37,9	0,27	0,20	0,18

Nella prima prova le concentrazioni di equilibrio sono state raggiunte dopo un HRT pari a 2-4 giorni. La concentrazione al tempo 0 è risultata pari a 1,1 mg/l, ed è diminuita molto rapidamente nei primi due giorni di sperimentazione fino a raggiungere una concentrazione pari a circa 0,5 mg/l nelle tre vasche, corrispondente ad un rendimento di rimozione superiore al 50%. Tale abbattimento dovrebbe essere dovuto da meccanismi di adsorbimento sul mezzo di riempimento e l'associazione ai solidi sospesi seguita da sedimentazione. Al quarto giorno si può osservare un leggero aumento di concentrazione in vasca di controllo e vasca di Phragmites, che potrebbe essere dovuto al rilascio di molecole adsorbite sul mezzo di riempimento.

Dopo tale periodo la concentrazione subisce solo piccole oscillazioni e le concentrazioni di equilibrio sono pari a (0,59 , 0,59 e 0,52 mg/l rispettivamente nelle vasche di controllo, Phragmites ed Iris). Le rimozioni ottenute sembrano attribuirsi ai medesimi fenomeni nelle tre diverse vasche, anche se si può riscontrare un abbattimento maggiore nella vasca contenente l'Iris, in cui però non si era verificato l'aumento di concentrazione di inquinante al quarto giorno. Non è perciò possibile ipotizzare se ci sia stato effettivamente un coinvolgimento diretto o indiretto nella rimozione da parte del vegetale.

La seconda prova è stata caratterizzata da concentrazioni in ingresso pari a 0,29 mg/l (minori di quelle di equilibrio rilevate nella prima prova). Non si osserva perciò una grossa diminuzione iniziale dei tensioattivi, com'era avvenuto per la prima prova, attraverso meccanismi di tipo fisico-chimico. Le concentrazioni di equilibrio sono raggiunte dopo un periodo di tempo maggiore (6-8 giorni).

In questa prova si sono rilevati rendimenti di rimozione maggiori all'interno delle vasche contenenti i vegetali, in cui può essersi verificato il contributo di biomassa aerobica operante in prossimità dell'apparato radicale della macrofita, dove avvengono scambi di ossigeno, o

può essersi verificata l'azione di enzimi prodotti dalle macrofite stesse (bisogna tenere presente però che si raggiungono valori di concentrazione prossimi al limite inferiore di affidabilità delle misure, pari a 0,2 mg/l, e perciò potrebbero esserci incertezze nei risultati). Si sono registrati picchi di rimozione maggiori del 50% in vasca di Iris, e a fine prova i rendimenti di rimozione raggiunti si sono avvicinati al 30% nelle due vasche vegetate, contro l'8,6% nella vasca di controllo. Si può perciò osservare un modesto effetto delle piante, soprattutto dell'Iris, con una riduzione di circa 0,05-0,1 mg/l sull'uscita, e rendimenti di rimozione corrispondenti alla concentrazione di equilibrio superiori del 20% rispetto alla vasca di controllo (in prova 2)

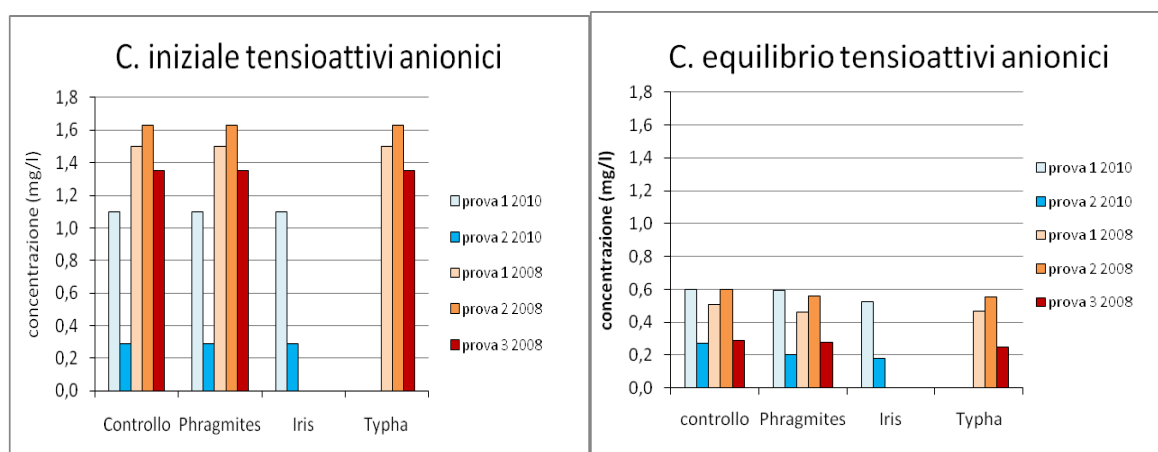
## CONFRONTO CON LA SPERIMENTAZIONE BOTTARINI-GIRARDI

In tabella 4.18 sono mostrate le concentrazioni iniziali, le percentuali di rimozione e le concentrazioni dei tensioattivi anionici rilevati per un HRT pari a 4 giorni, sono inoltre mostrate le concentrazioni e i rendimenti di equilibrio ottenuti.

**Tabella 4.18:** percentuali di rimozione dei tensioattivi anionici e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi per un HRT pari a 4 giorni e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione tensioattivi anionici			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Typha	controllo	Phragmites	Typha
			<i>Prova 1</i>	1,50	4	53,9	53,8	50,5
		Eq.	66	69,3	68,7	0,51	0,46	0,47
<i>Prova 2</i>	1,63	4	50,9	60,0	59,7	0,79	0,64	0,65
		Eq.	63,2	65,6	66,2	0,60	0,56	0,55
<i>Prova 3</i>	1,35	4	51,9	57,5	84,9	0,64	0,57	0,20
		Eq.	78,5	79,3	81,5	0,29	0,28	0,25

In figura 4.42 sono mostrati i confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio di tensioattivi anionici ottenute nelle diverse prove effettuate nel 2008 e nel 2010.



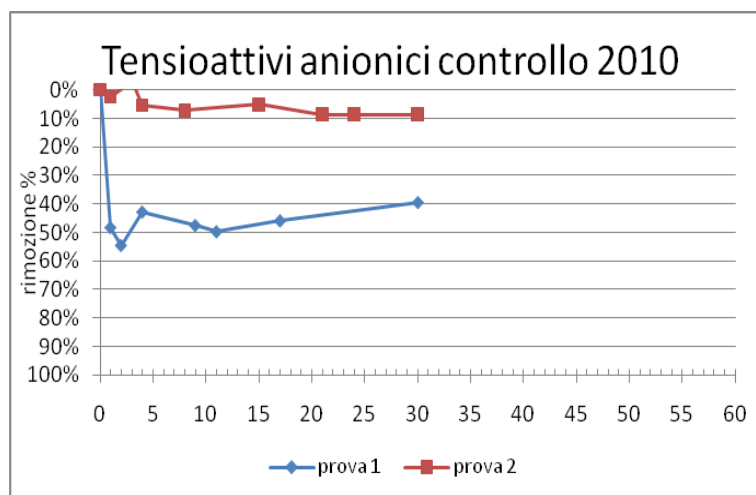
**Figura 4.42:** confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dei tensioattivi anionici raggiunte nelle diverse prove.

Come si può vedere dalla figura 4.42, le concentrazioni di equilibrio ottenute nelle prove del 2008 sono prossime se non minori di quelle ottenute nel 2010, nonostante le concentrazioni iniziali siano state superiori. Questo ha portato a rendimenti di rimozioni maggiori per le prove del 2008. Si notano inoltre miglioramenti nella rimozione di tale inquinante da parte

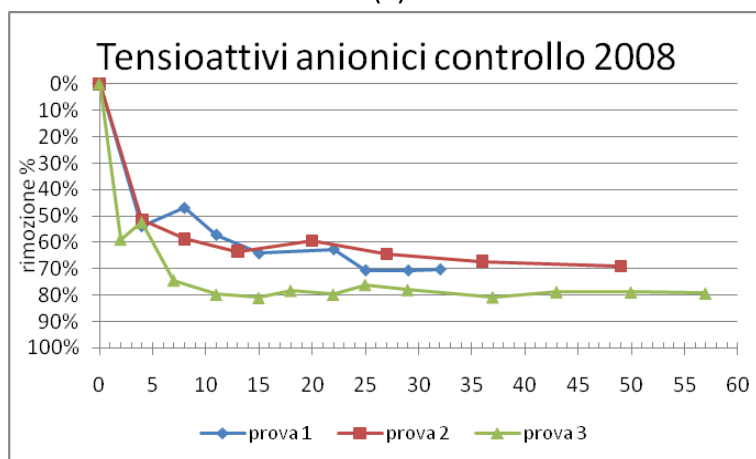


delle vasche vegetate. Sembra che nel 2010 Iris sia stata più efficace rispetto a Phragmites, mentre non si riconoscono differenze tra Typha e Phragmites nel 2008.

Nelle figure 4.43 , 4.44 e 4.45 sono mostrati gli i rendimenti di rimozione dei tensioattivi anionici in funzione del tempo, registrati durante le prove a ricircolo del 2008 e della presente sperimentazione.



(a)

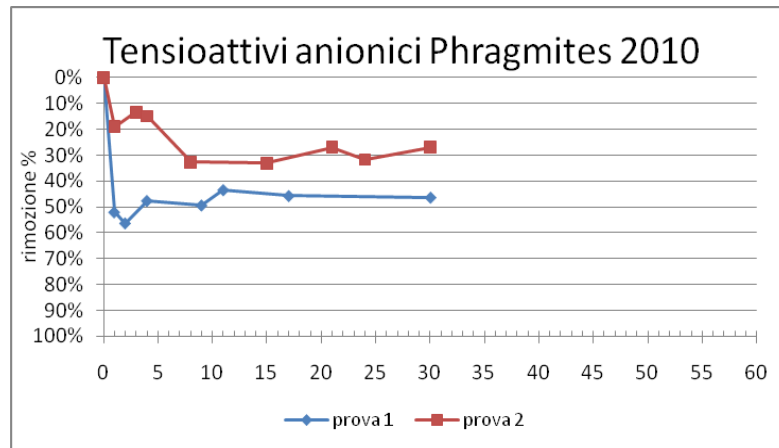


(b)

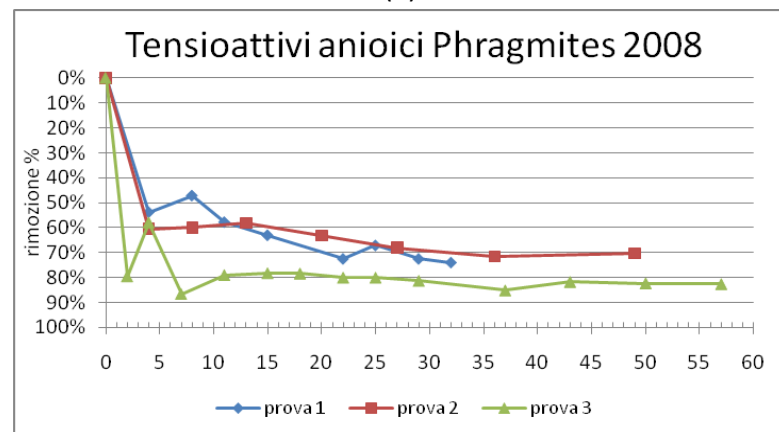
**Figura 4.43:** Rendimenti di rimozione dei tensioattivi anionici nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di controllo(a)2010, (b) 2008.

Come si può vedere dai grafici si è verificato un peggioramento nei rendimenti di rimozione dei tensioattivi anionici in vasca di controllo tra la prova del 2008 e la prova del 2010. Confrontando la tabella 4.16 con la tabella 4.17 si può inoltre osservare che, pur partendo da concentrazioni maggiori, le prove effettuate nel 2008 raggiungono concentrazioni di equilibrio minori, rispetto alla prova 1 del 2010. Questo può voler dire che i meccanismi fisici come l'associazione ai solidi sospesi seguita da sedimentazione e filtrazione oppure

l'adsorbimento al mezzo poroso, sono diminuiti di intensità, infatti con l'avanzare del tempo il letto dovrebbe progressivamente saturarsi. Per quanto riguarda la prova 2 del 2010 non si osservano rilevanti rendimenti di rimozione a causa della concentrazione d'inquinante già molto bassa in ingresso (0,29 mg/l) (inferiore di quelle all'equilibrio rilevate nelle altre prove).



(a)

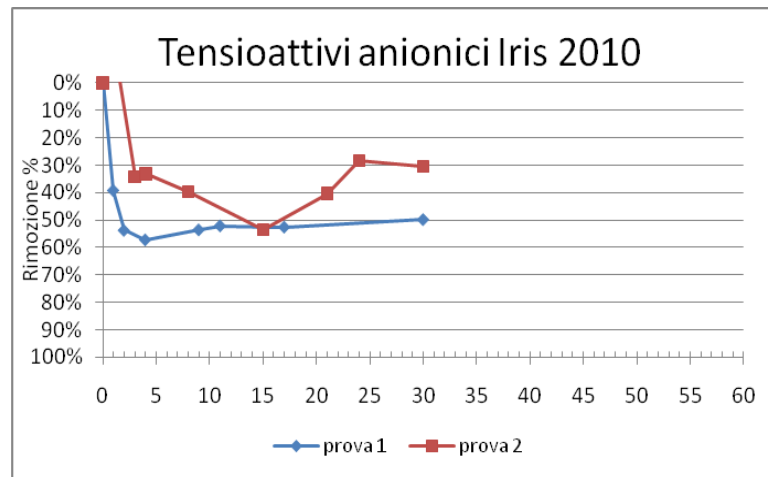


(b)

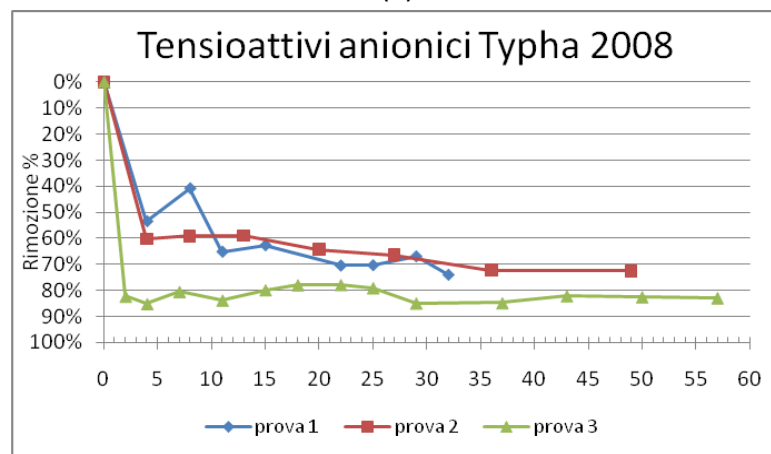
**Figura 4.44:** Rendimenti di rimozione dei tensioattivi anionici nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Phragmites (a)2010, (b) 2008.

Anche in vasca di Phragmites per le prove del 2010 la capacità del letto di rimuovere i tensioattivi anionici è diminuita rispetto a quelle che si erano riscontrate nel 2008.

Si possono osservare miglioramenti nelle prestazioni depurative rispetto alla vasca di controllo nella seconda prova del 2010, in cui sono ottenuti picchi nei rendimenti di rimozione superiori al 30%, contro un rendimento di rimozione sempre inferiore al 10% in vasca di controllo. Miglioramenti nei rendimenti di rimozione da parte della vasca di Phragmites si sono anche osservati per la prova 3 del 2008, in cui si è evidenziata un'accelerazione della cinetica di rimozione rispetto alla vasca di controllo



(a)



(b)

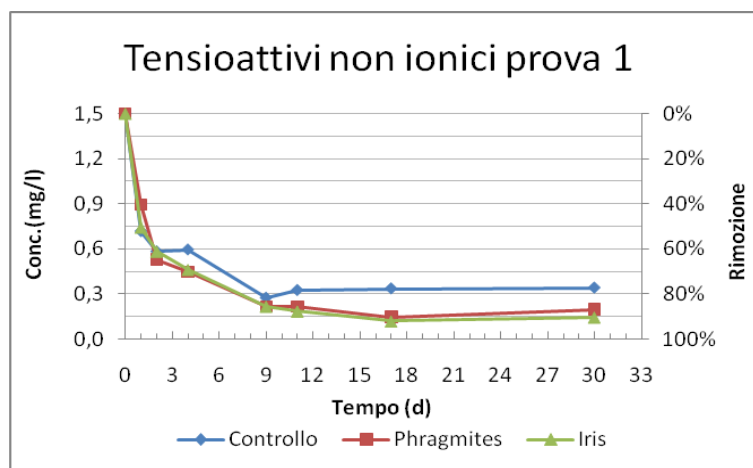
**Figura 4.45:** Rendimenti di rimozione dei tensioattivi anionici nelle diverse fasi delle due sperimentazione in vasca di Iris 2010 (a) e Typha 2008 (b).

Le considerazioni effettuate in precedenza sulla diminuzione delle attività di rimozione di tipo chimico-fisico dal 2008 al 2010 valgono anche per le prove effettuate nella vasca di Iris – Typha. In questo caso però si può osservare un ulteriore aumento della rimozione di tale inquinante rispetto alla vasca di controllo sia in prova 2 del 2010 che in prova 3 del 2008. Complessivamente si può dire che la saturazione del mezzo poroso ha portato a peggioramenti nei rendimenti di rimozione nella sperimentazione del 2010. Si sono inoltre osservati miglioramenti di rimozione da parte delle vasche piantumate, più evidenti in prova 2 del 2010 ed in prova 3 del 2008, con un'azione migliore da parte di Iris e Typha, rispetto alle Phragmites. E' da notare che la prova due del 2010 è stata caratterizzata dalle temperature medie maggiori (11,7°C contro i 6,5°C della prova 1), che potrebbero avere portato ad effetti benefici sul metabolismo batterico e sulla produzione di enzimi da parte dei vegetali.

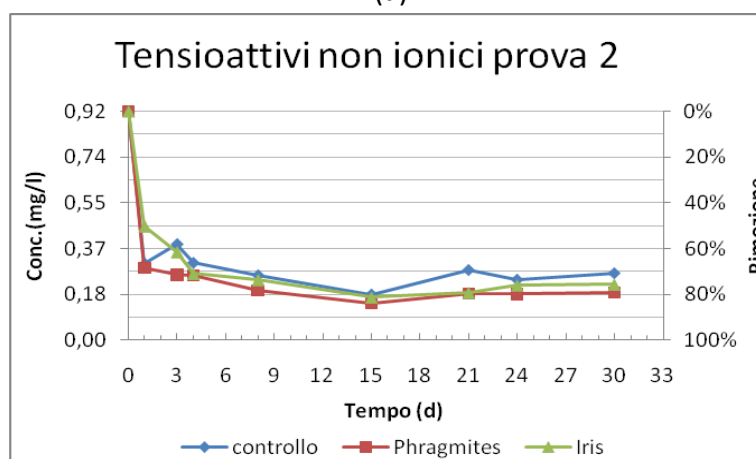
Dal confronto tra tabella 4.17 e 4.18 si può dire che, per concentrazioni in ingresso confrontabili, le concentrazioni di equilibrio erano leggermente inferiori nel 2008, con differenze dell'ordine di 0,2-0,3 mg/l.

### 4.1.7 Tensioattivi non ionici

L'andamento delle concentrazioni nel tempo dei tensioattivi non ionici è mostrato in figura 4.46.



(a)



**Figura 4.46:** Andamenti temporali dei tensioattivi non ionici e percentuali di rimozione conseguite durante la prima prova (a) e la seconda prova (b) della presente sperimentazione.

In tabella 4.19 sono mostrati i rendimenti di rimozione e le concentrazioni corrispondenti ad un HRT pari a 4 ed i valori delle concentrazioni e dei rendimenti di equilibrio ottenuti.

**Tabella 4.19:** percentuali di rimozione dei tensioattivi non ionici, concentrazioni rilevate per un HRT pari a 4 e concentrazioni e rendimenti di equilibrio ottenuti.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione tensioattivi non ionici			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
Prova 1	1,5	4	60,4	70,2	69,2	0,58	0,44	0,45
		Eq.	81,3	87,3	89,3	0,28	0,19	0,16
Prova 2	0,92	4	66,1	71,8	70,9	0,31	0,26	0,27
		Eq.	72,8	80,4	77,2	0,25	0,18	0,21

Come si può vedere l'andamento delle concentrazioni è simile in tutte e due le prove, con cinetiche di rimozione veloci, caratterizzate da bruschi abbassamenti della concentrazione nei primi due giorni di sperimentazione, ed una continua e lieve caduta della concentrazione che dura ancora per alcuni giorni. Per un HRT pari a 4 giorni sono ottenuti rendimenti di rimozione superiori al 60%, e le concentrazioni di equilibrio sono raggiunte dopo 4-8 giorni.

La prima prova è stata caratterizzata da una concentrazione in ingresso superiore rispetto alla seconda, ed il decadimento molto veloce della concentrazione dell'inquinante nei primi giorni può essere attribuito all'associazione dei tensioattivi ai solidi sospesi, con una conseguente separazione dal refluo per filtrazione e sedimentazione. Dopo il secondo giorno si osserva una migliore rimozione dell'inquinante all'interno delle vasche vegetate, per cui anche in questo caso la produzione di enzimi da parte dell'apparato radicale della vegetazione, associato al metabolismo batterico stimolato dallo scambio di ossigeno in rizosfera, potrebbe aver contribuito alla degradazione dell'inquinante. Il rendimento di rimozione per concentrazioni di equilibrio, in vasca di controllo, è pari all'81,3%, mentre per le altre due vasche si ottengono rendimenti di rimozione rispettivamente pari a 90 e il 89,3%.

Anche nella seconda prova sembra che si verifichino gli stessi meccanismi di rimozione accorsi nella prima prova, con il raggiungimento di concentrazioni di equilibrio molto simili. Si assiste però ad una differenza meno netta nell'abbattimento dell'inquinante tra le vasche vegetate e la vasca di controllo. I rendimenti di rimozione finali risultano inferiori di quelli della prima prova, di circa 10 punti percentuali, soltanto per il fatto che le concentrazioni in ingresso al sistema sono inferiori, siccome all'equilibrio sono raggiunte concentrazioni molto simili nelle due prove.

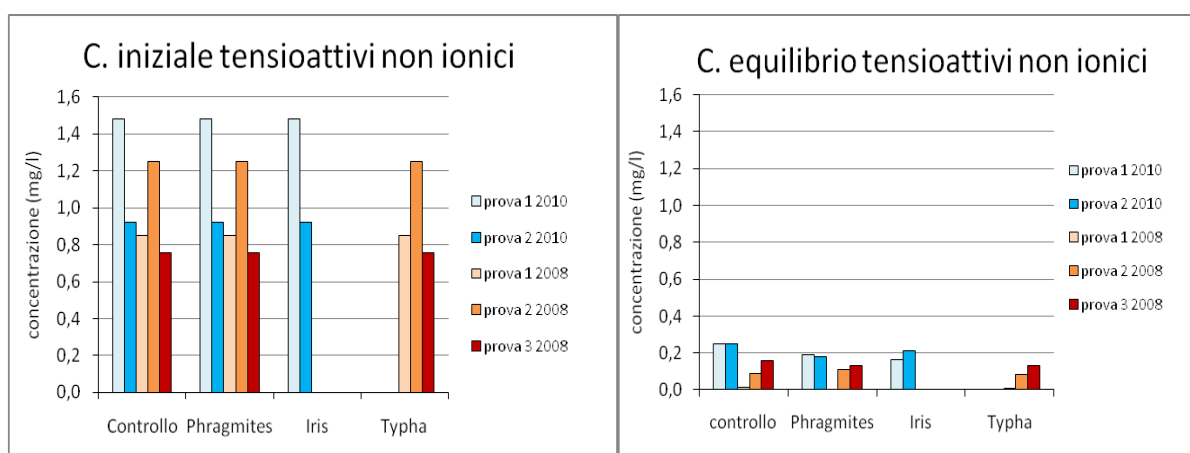
## CONFRONTO CON LA SPERIMENTAZIONE BOTTARINI-GIRARDI

In tabella 4.20 sono mostrate le concentrazioni iniziali, le percentuali di rimozione e le concentrazioni dei tensioattivi non-ionici rilevati per un HRT pari a 4 giorni, ed i valori delle concentrazioni e dei rendimenti di equilibrio ottenuti.

**Tabella 4.20:** percentuali di rimozione dei tensioattivi non ionici e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi per un HRT pari a 4 giorni, e valori delle concentrazioni e dei rendimenti di equilibrio ottenuti.

	C iniziale (mg/l)	HRT (d)	% rimozione tensioattivi non ionici			C out (mg/l)		
			controllo	Phragmites	Typha	controllo	Phragmites	Typha
			<i>Prova 1</i>	0,85	4	81,1	78,5	81,6
		Eq.	98,5	100	99,7	0,012	0	0,002
<i>Prova 2</i>	1,25	4	85,6	81,9	85,8	0,18	0,23	0,18
		Eq.	92,8	91,2	93,2	0,09	0,11	0,085
<i>Prova 3</i>	0,76	4	76,5	79,5	78,5	0,177	0,155	0,162
		Eq.	78,9	76	76	0,16	0,13	0,13

In figura 4.47 sono mostrati i confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio di tensioattivi non ionici ottenute nelle diverse prove effettuate nel 2008 e nel 2010.

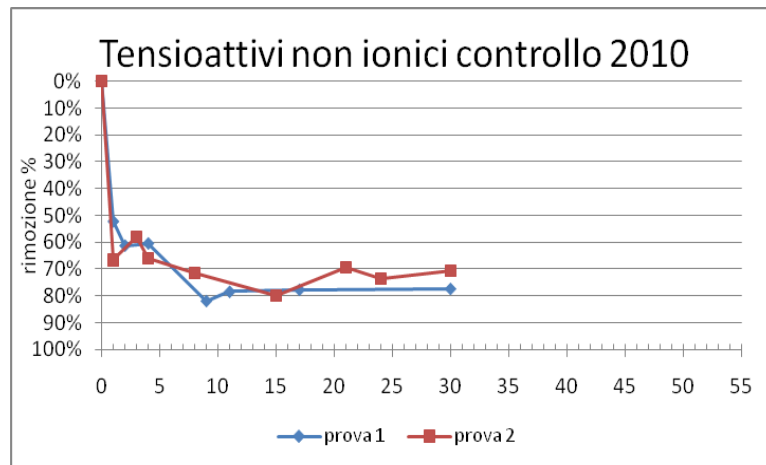


**Figura 4.47:** confronti tra le concentrazioni iniziali e le concentrazioni di equilibrio dei tensioattivi non ionici raggiunte nelle diverse prove.

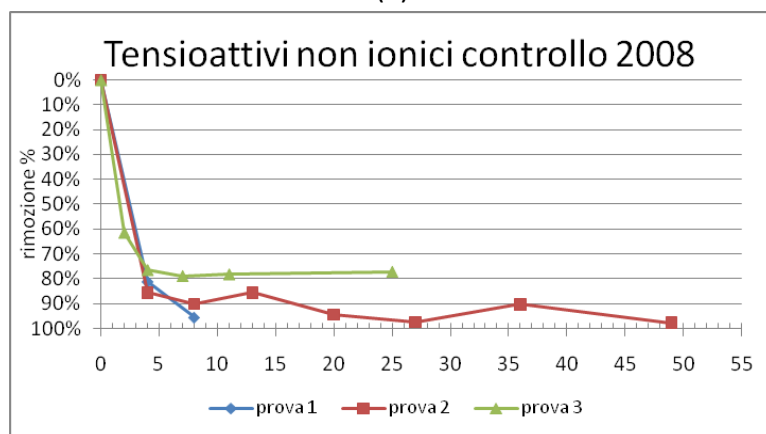
Come si può vedere da figura 4.47, le concentrazioni di equilibrio più basse sono state ottenute nelle prove del 2008. I rendimenti di rimozione tra le due prove sono ad ogni modo

simili, in quanto per le prove del 2010 (soprattutto la prova 1), si sono registrate concentrazioni iniziali maggiori. Si può notare una crescita delle concentrazioni di equilibrio con l'avanzare del numero di prove e di sperimentazioni. Questo fatto sta a significare che si è verificata un progressivo peggioramento della rimozione negli anni. Inoltre si può osservare una migliore rimozione di tensioattivi non ionici nelle vasche piantumate, rispetto a quelle di controllo, più evidente per le prove del 2010 rispetto alle prove del 2008. Non si evidenziano però differenze di rimozione tra le varie specie.

Nelle figure 4.48, 4.49 e 4.50 sono mostrati i rendimenti di rimozione dei tensioattivi anionici in funzione del tempo, registrati durante le prove a ricircolo del 2008 e della presente sperimentazione.



(a)



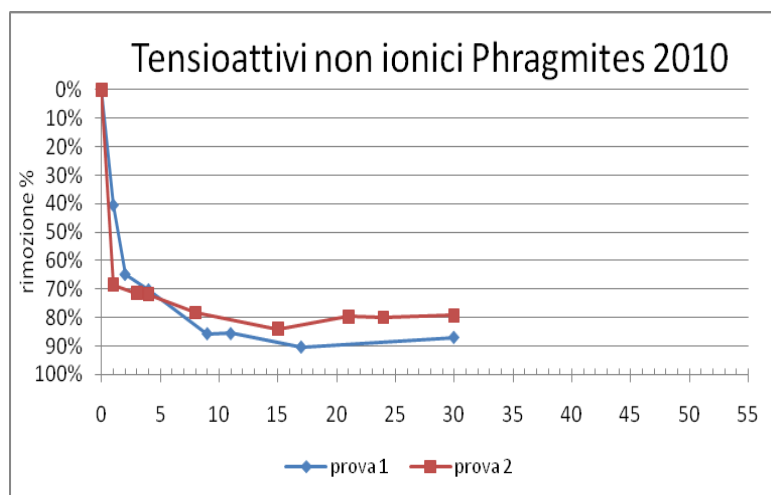
(b)

**Figura 4.48:** Rendimenti di rimozione dei tensioattivi non ionici registrati in vasca di controllo nelle diverse fasi delle due sperimentazione (a)2010, (b) 2008.

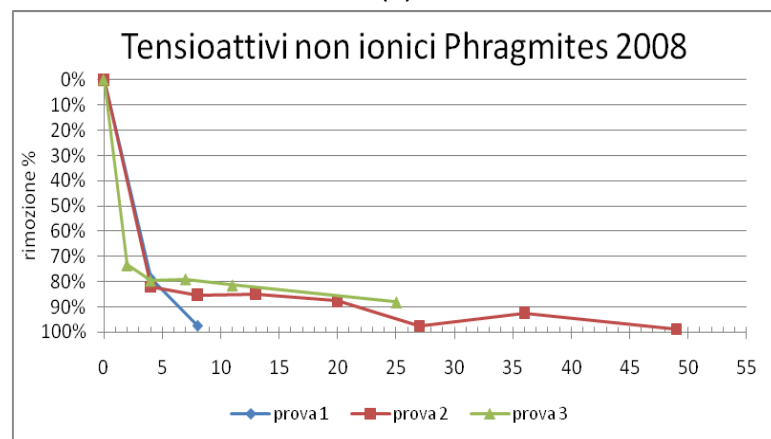
Le cinetiche di rimozione caratterizzanti le diverse prove sono risultate molto veloci. Per entrambe le prove si può osservare che si sono ottenuti rendimenti di rimozione prossimi a quelli di fine sperimentazione dopo i primi giorni.



Si può inoltre riscontrare come tra le prove effettuate nel 2008 e le prove effettuate nel 2010 vi sia stata un'evoluzione in negativo della capacità di rimozione del sistema, con un progressivo esaurirsi dei meccanismi di tipo chimico-fisico nel tempo o una minore azione delle piante. Tale peggioramento è risultato evidente anche all'interno delle stesse prove del 2008, mentre i rendimenti di rimozione tra le due prove del 2010 in vasca di controllo sono risultati piuttosto simili nel tempo.



(a)

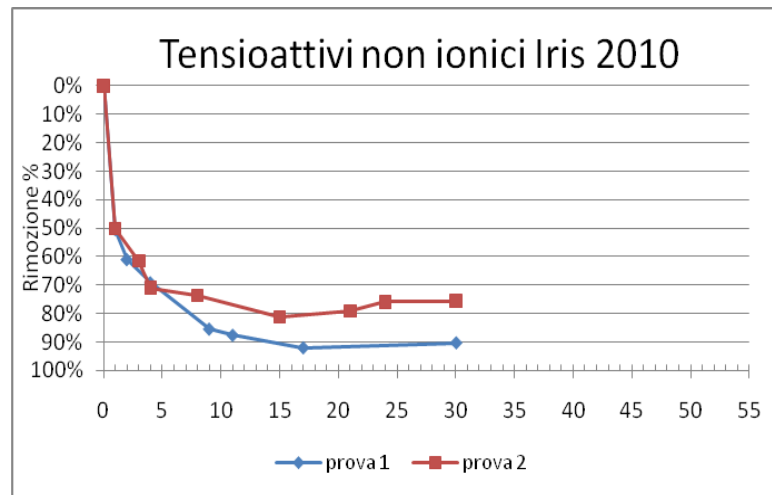


(b)

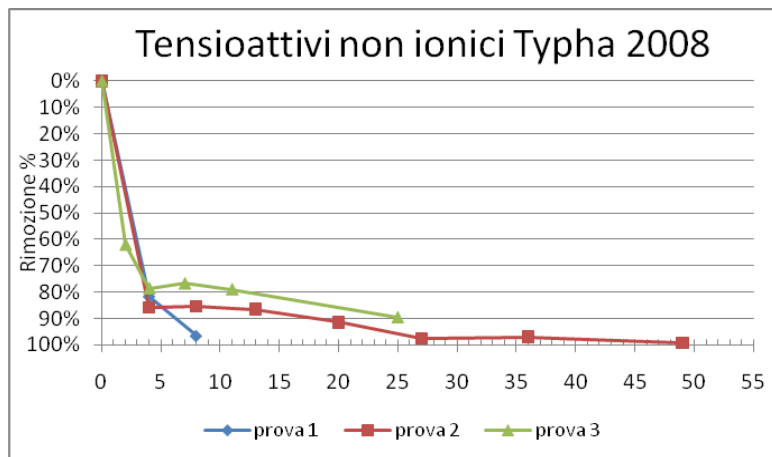
**Figura 4.49:** Rendimenti di rimozione dei tensioattivi non ionici registrati in vasca Phragmites nelle diverse fasi delle due sperimentazione (a)2010, (b) 2008.

Il medesimo discorso effettuato per le vasche di controllo, su un'evidente evoluzione in negativo dei rendimenti di rimozione con il progredire delle prove, è valido anche per le vasche di Phragmites. Si può inoltre osservare che nelle prove del 2010 si è verificato un miglioramento dei rendimenti di rimozione rispetto alle vasche di controllo, che si era verificato in maniera meno evidente per le prove del 2008, con picchi di rimozione pari al 90% in prova 1 contro le rimozioni prossime all'80% in vasca di controllo, ed aumenti dei

rendimenti di rimozione di 10 punti percentuali in prova 2. Gli incrementi maggiori delle prestazioni verificati in corrispondenza della prima prova del 2010, sono risultati molto simili a quelli registrati nella prova 2 del medesimo anno, anche se le temperature medie tra le due prove sono state differenti (6,5°C contro 11,7°C) perciò sembra che per tali differenze di temperatura il metabolismo batterico in prossimità dell'apparato radicale non abbia subito variazioni.



(a)



(b)

**Figura 4.50:** Rendimenti di rimozione dei tensioattivi non ionici registrati in vasca Iris e Typha nelle diverse fasi delle due sperimentazione (a)2010, (b) 2008.

Il comportamento che si è osservato all'interno delle vasche contenenti Iris e Typha è stato il medesimo di quello osservato all'interno delle vasche di Phragmites, per cui valgono le stesse considerazioni.

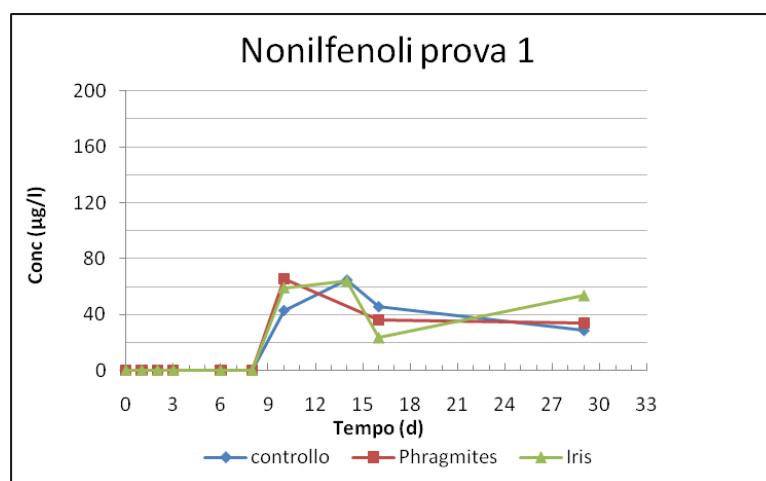
Complessivamente si può dire che le cinetiche di rimozione osservate per le prove del 2010 e del 2008 sono risultate molto simili, con il raggiungimento di concentrazioni di equilibrio dopo 4-8 giorni. I risultati migliori in termini di rendimenti di rimozione sono stati ottenuti

durante le prove effettuate nel 2008, per una probabile migliore azione di trattenimento dell'inquinante attraverso meccanismi di tipo chimico-fisico. Miglioramenti nei rendimenti di rimozione da parte delle vasche piantumate rispetto alla vasca di controllo sono stati osservati solamente nelle prove del 2010, senza distinzione tra le due specie. I miglioramenti non possono però essere imputabili alle condizioni climatiche, siccome quelli più evidenti sono stati ottenuti in corrispondenza della prova a temperatura media più bassa (6,5°C).

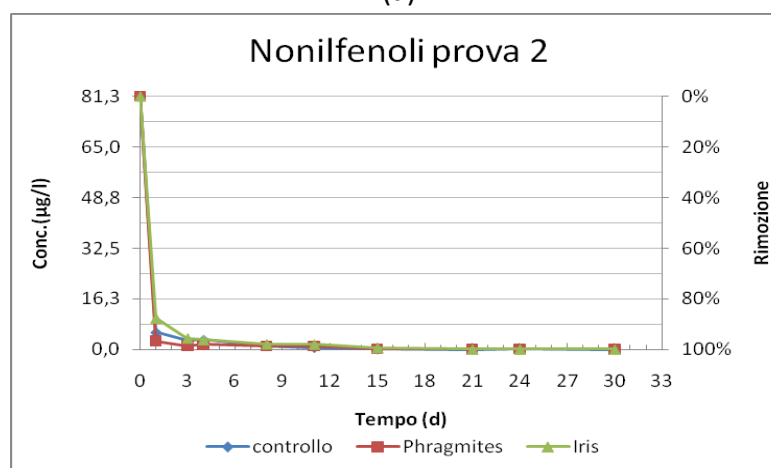
## 4.1.8 Nonilfenoli

In figura 4.51 sono mostrati gli andamenti delle concentrazioni di nonilfenoli rilevati nel corso delle due prove della presente sperimentazione.

Si ricordano le modalità di effettuazione di queste prove: aggiunta di solo nonilfenolo 9 etossilato pari a 1,5 mg/l nella prima prova, e di 500 µg/l di nonilfenolo semplice nella seconda prova.



(a)



(b)

**Figura 4.51:** Andamenti temporali dei nonilfenoli registrati durante la prima prova (a) e la seconda prova (b) della presente sperimentazione.

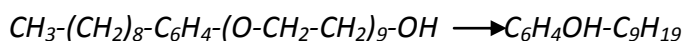
In tabella 4.21 sono mostrate, per la prova 1, le concentrazioni di picco dei nonilfenoli ottenute al giorno 14 dalla degradazione degli etossilati, e le concentrazioni di equilibrio ottenute. Per la prova 2 sono mostrate le concentrazioni ed i rendimenti di rimozione corrispondenti al giorno 1 al giorno 4 e al giorno 11, e le concentrazioni di equilibrio ottenute.

**Tabella 4.21:** concentrazioni dei nonilfenoli rilevate al giorno 14 e al giorno 30 della prova 1; percentuali di rimozione e concentrazioni rilevate al giorno 1, al giorno 4 e al giorno 11 ed alla fine della prova 2.

	C iniziale (µg/l)	HRT (d)	% rimozione nonilfenoli			C out (µg/l)		
			controllo	Phragmites	Iris	controllo	Phragmites	Iris
Prova 1	1500*	14	/	/	/	64,54	/	63,73
		30	/	/	/	28,7	34	53,44
		1	93,2	96,6	87,6	5,51	2,74	10,11
Prova 2	81,3	4	96,2	98,0	96,1	3,10	1,61	3,13
		11	99,2	98,6	97,9	0,66	1,10	1,70
		30	99,9	99,9	99,8	0,07	0,08	0,10

\*concentrazione di nonifenolo 9 etossilato (concentrazione teorica dosata)

La prima prova è stata caratterizzata da un dosaggio di una miscela di NPEO in modo da ottenere una concentrazione teorica, pari a 1,5 mg/l. Bisogna però precisare che tale concentrazione potrebbe essersi ridotta per fenomeni di adesione dell'inquinante all'interno delle pareti del serbatoio, o di associazione e successiva sedimentazione dei solidi sospesi all'interno del contenitore. La quantità di NP9EO (1,5 mg/l), porta comunque, al termine delle reazioni chimiche di degradazione ed ipotizzando che esso si trasformi interamente in NP, ad una concentrazione di NP pari a 0,535 µg/l:



Quindi essendo  $PM_{NP}=220$  g/mol ed il  $PM_{NP9EO}=616$  g/mol; vale:

$$concentrazione\ NP = 1,5 [g/m^3] \cdot (220 [g/mol] / 616 [g/mol]) = 0,535 g/m^3$$

Come si può vedere da grafico il nonilfenolo si presenta dopo 8 giorni dall'inizio della sperimentazione. Questi sono stati quindi i giorni necessari per le trasformazioni parziali dei gruppi etossilati fino alla formazione del prodotto finale di degradazione primaria, il nonilfenolo. Il picco di degradazione dei NPEO si raggiunge in prossimità del quattordicesimo giorno ed è pari a 64,54 µg/l in vasca di controllo e a 63,73 µg/l in vasca Iris. Per quanto

riguarda la vasca di Phragmites il dato riferito al giorno 14 è mancante, ma si può vedere come al giorno undici siano state raggiunte concentrazioni pari a 65,6 µg/l. Successivamente al picco si assiste ad un calo della concentrazione, fino al raggiungimento di concentrazioni di fine prova pari a 28,7 e 34,0 µg/l per la vasca di controllo e la vasca di Phragmites, mentre si assiste ad un incremento di concentrazione dal giorno 16 al giorno 29 nella vasca dell'Iris, fino ad una concentrazione di 53,44 µg/l. Questa discrepanza è probabilmente dovuta ad errori nelle misurazioni o nella fase di estrazione dei nonilfenoli, siccome nelle altre vasche e nelle precedenti sperimentazioni non si è mai assistito ad un andamento di questo tipo. Ad ogni modo non si verificano miglioramenti nella degradazione all'interno delle vasche vegetate in quanto gli aumenti di concentrazione sono visibili a partire dal medesimo giorno. La seconda fase di sperimentazione è stata caratterizzata da un'aggiunta di solo nonilfenolo semplice, calcolata per avere una concentrazione iniziale pari a 500 µg/l. La concentrazione iniziale rilevata è stata però decisamente inferiore (81,3 µg/l) per fenomeni di dispersione all'interno del contenitore in cui è avvenuto il dosaggio o di volatilizzazione al momento della miscelazione. La maggior parte della rimozione è avvenuta durante il primo giorno, in cui sono stati raggiunti rendimenti di rimozione pari al 93,2% , 96,6% e 87,6% rispettivamente in vasca di controllo, Phragmites ed Iris.

I meccanismi intervenuti in un così rapido decadimento del nonilfenolo possono essere dovuti a fenomeni di adsorbimento sul mezzo di riempimento e sui solidi sospesi con successiva sedimentazione, anche se le precedenti sperimentazioni, che in teoria dovevano essere caratterizzate da meccanismi di tipo chimico fisico di maggiore intensità, per una minore saturazione del letto, non avevano mai riportato decadimenti di tale intensità nei primi giorni di sperimentazione. Ciò potrebbe essere dovuto alle minori concentrazioni in ingresso, ma lascia però qualche dubbio sull'effettiva validità delle misurazioni effettuate.

Dopo il primo giorno si assiste comunque ad un lentissimo e progressivo calo della concentrazione dei nonilfenoli per tutto l'arco della durata della prova, con concentrazioni ottenute all'interno delle tre vasche a fine sperimentazione inferiori agli 0,1 µg/l. Le concentrazioni di equilibrio sono raggiunte dopo più di 15 giorni. Non si osserva peraltro una distinzione tra vasche vegetate e vasca di controllo.

## CONFRONTO CON LA SPERIMENTAZIONE BOTTARINI-GIRARDI

Le tre prove effettuate nella sperimentazione Bottarini- Girardi sono state caratterizzare dalle seguenti introduzioni di nonilfenoli nel refluo di partenza:

- prova 1: aggiunta di nonilfenolo per avere una concentrazione teorica pari a 10 µg/l;
- prova 2: aggiunta di nonilfenolo per avere una concentrazione teorica pari a 500 µg/l;
- prova 3: aggiunta di nonilfenolo e di nonilfenolo 9 etossilato per avere una concentrazione teorica rispettivamente pari a 500 µg/l e 1,4 mg/l.

In tabella 4.22 sono mostrate le concentrazioni iniziali, le percentuali di rimozione e le concentrazioni dei nonilfenoli rilevati per un HRT pari a 4 giorni ed un HRT di fine prova. Per la prova 3 sono mostrati anche i rendimenti di rimozione e le concentrazioni misurate in corrispondenza del giorno 7, in cui si è avuta la formazione del picco massimo di nonilfenoli in vasca di controllo, generata dalla degradazione degli etossilati dosati.

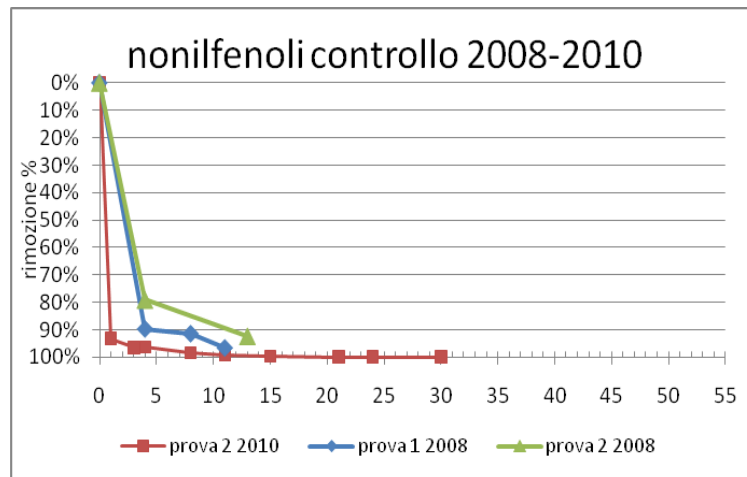
**Tabella 4.22:** percentuali di rimozione dei nonilfenoli e concentrazioni rilevate nel corso della sperimentazione Bottarini-Girardi al giorno 4 ed alla fine delle tre prove.

	C iniziale (µg/l)	HRT (d)	% rimozione nonilfenoli			C out (µg/l)		
			controllo	Phragmites	Typha	controllo	Phragmites	Typha
Prova 1	5,8	4	89,7	81,0	89,6	0,6	1,1	0,6
		11	96,5	/	/	0,2	/	
Prova 2	181	4	79,0	83,4	80,1	38	30	36
		13	92,2	91,7	92,2	14	13	14
Prova 3	383+1400*	4	84,10	/	55,10	61	/	172
		7	74,9	/	90	96		7
		29	91,4	/	96,4	33	/	3,5

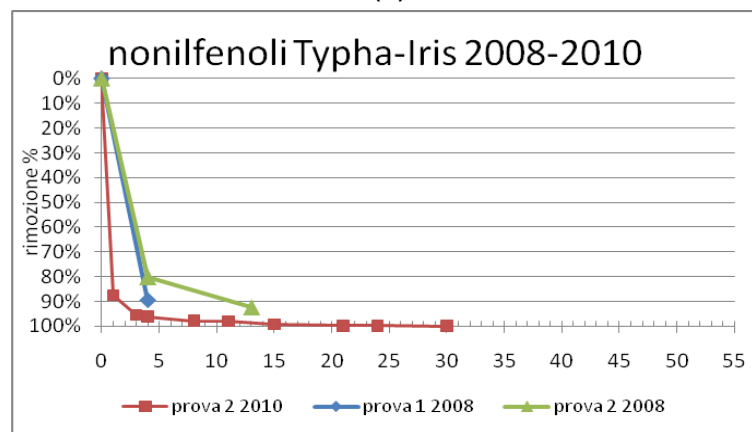
\*concentrazione di nonilfenolo 9 etossilato (contrazione teorica dosata)

Come si può vedere anche per queste 3 prove si sono avute dispersioni delle quantità di nonilfenolo dosate, che hanno portato a concentrazioni iniziali ridotte rispetto a quelle effettivamente dosate.

Gli andamenti temporali dei valori dei nonilfenoli semplici in funzione dei rendimenti di rimozione, si possono osservare in figura 4.53 , in cui sono confrontati i valori relativi alle prove in cui è stato dosato nonilfenolo semplice a inizio prova (prova 2 del 2010 e prove 1,2,3 del 2008). Non sono stati effettuati confronti per la vasca di Phragmites per insufficienza di dati registrati nel 2008 per tale vasca.



(a)



(b)

**Figura 4.52:** Rendimenti di rimozione dei tensioattivi non ionici registrati in vasca Iris e Typha nelle diverse fasi delle due sperimentazione (a)2010, (b) 2008.

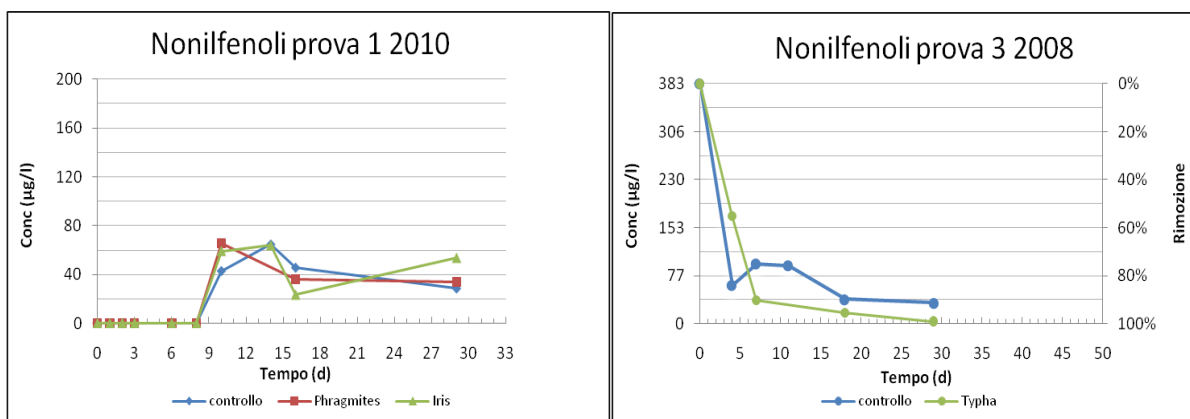
E' evidente che non vi siano state evoluzioni nei meccanismi di rimozione di questo inquinante nel corso della prima sperimentazione. Per la prova 2 del 2010 si è invece osservato un aumento della velocità di rimozione. Si può vedere infatti come al giorno 4 i rendimenti di rimozione sono maggiori di quelli ottenuti nelle prove del 2008 e si mantengono molto bassi fino a fine prova. Sarebbe stato invece più logico aspettarsi un peggioramento nei rendimenti di rimozione dovuto ad una progressiva saturazione del mezzo di riempimento che si dovrebbe verificare nel corso del tempo, (come si era verificato nel caso dei tensioattivi non ionici).

Anche in vasca Typha nel 2008 le concentrazioni nelle prime due prove diminuiscono in maniera analoga, mentre in vasca Iris nel 2010 si conferma la degradazione più veloce che si era verificata anche in vasca di controllo.

In figura 4.53 è mostrato il confronto tra l'andamento delle concentrazioni degli NP registrato in prova 1 del 2010, ed in prova 3 del 2008, in cui a inizio prova sono state



aggiunte concentrazioni di nonilfenolo9,10etossilato rispettivamente pari a 1,5 mg/l e 1,4 mg/l.



**Figura 4.53:** Confronto tra gli andamenti temporali delle concentrazioni di nonilfenoli in prova 1 del 2010 ed in prova 3 del 2008.

Dalla figura 4.53 si può osservare la formazione dei nonilfenoli semplici a partire dalla rimozione dei gruppi etossilati ad opera della biomassa batterica presente in vasca, per le tre vasche nella prova del 2010, e per la vasca di controllo nella prova del 2008, caratterizzata da una crescita di concentrazione da 61 µg/l, fino a 96 µg/l. I valori della prova del 2010 non mostrano differenza nella degradazione degli etossilati tra vasca di controllo e vasche piantumate, contraddicendo quanto era stato ipotizzato per la prova 3 del 2008. In tal caso era stato ipotizzato che la presenza delle piante avesse aumentato la capacità della biomassa batterica di diminuire il grado di etossilazione degli NPEO portando ad una più rapida produzione di NP semplici rispetto alla vasca di controllo ( con un picco compreso tra il giorno 4 ed il giorno 5, non evidenziato dalla mancanza di dati sperimentali).

Dalla figura 4.53 si può inoltre osservare come il picco massimo di concentrazione di nonilfenoli prodotti dalla degradazione degli etossilati nelle tre vasche della prova del 2010 si è presentato in ritardato rispetto a quello rilevato in vasca di controllo della prova del 2008 (tra il giorno 11 e il giorno 14 nel 2010 ; tra il giorno 7 ed il giorno 11 nel 2008).

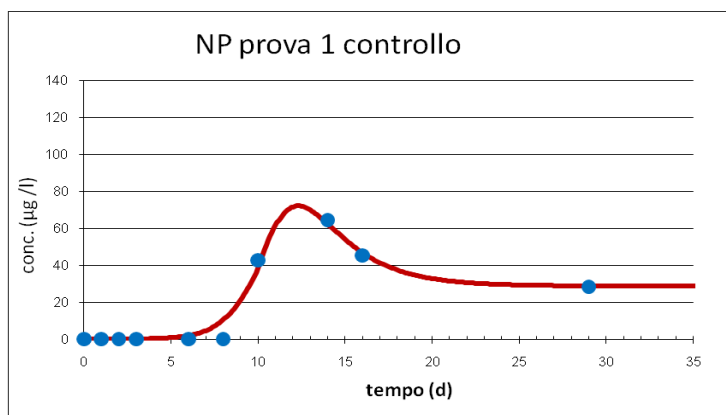
In conclusione è stato evidenziato che la degradazione batterica degli NPEO è avvenuta più lentamente nelle prove del 2010 rispetto alle prove del 2008, anche se le temperature medie sono state molto simili (rispettivamente 6,5 e 7,8°C). Nella prova del 2008 si è peraltro ipotizzata una distinzione tra vasca di controllo e vasca vegetata da Typha (bisogna precisare che tale ipotesi non è stata effettuata sulla base di dati sperimentali, quanto invece da deduzioni in merito alla maggiore lentezza di degradazione verificata nei primi 5 giorni

rispetto alla vasca di controllo). Tale ipotesi non è stata confermata dai dati rilevati sperimentalmente nella prova 1 del 2010.

## 4.2 Determinazione delle cinetiche di rimozione dei nonilfenoli

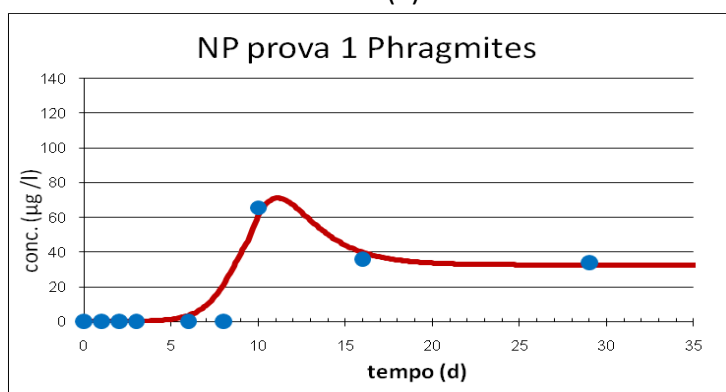
Per l'interpolazione degli andamenti dei nonilfenoli nella prima prova, è stato utilizzato il modello illustrato nel capitolo 3.4.

Gli andamenti dei nonilfenoli interpolati con tale modello sono illustrati in figura 4.54, a destra sono riportati i valori delle costanti cinetiche.



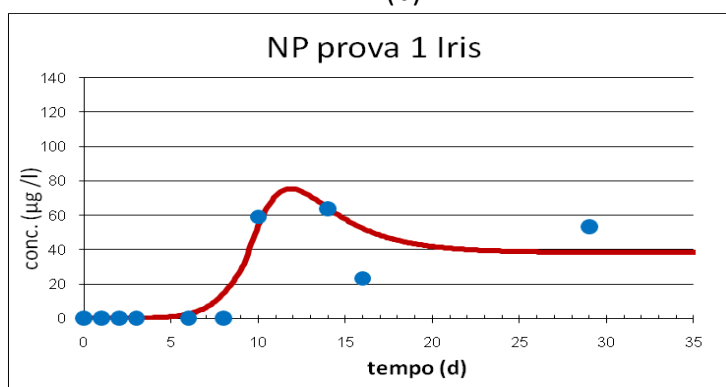
(a)

$K_{NPEO}$	1,98
$K_{NP}$	0,38
$C_{eq}$	28,7
$R^2$	0,9894



(b)

$K_{NPEO}$	1,94
$K_{NP}$	0,46
$C_{eq}$	32,6
$R^2$	0,9516



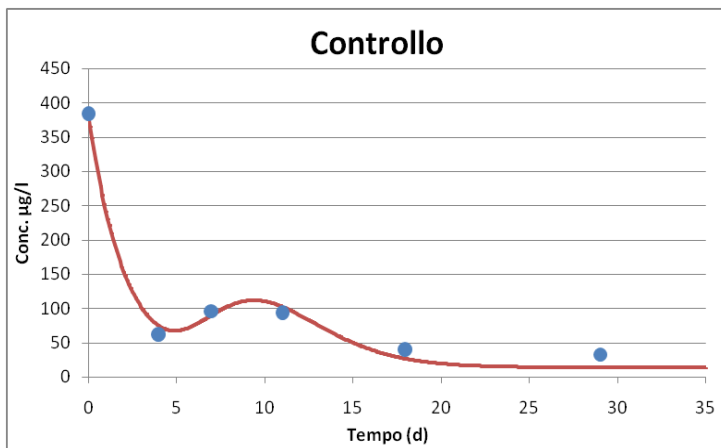
(c)

$K_{NPEO}$	1,99
$K_{NP}$	0,34
$C_{eq}$	38,23
$R^2$	0,9074

**Figura 4.54:** Andamento dei nonilfenoli durante la fase 1 della presente sperimentazione : (a) controllo, (b) Phragmites, (c) Typha. A destra sono riportati i valori delle costanti di degradazione dei nonilfenoli etossilati  $K_{NPEO}$  ( $d^{-1}$ ), e dei nonilfenoli  $K$  ( $d^{-1}$ ); le concentrazioni di equilibrio  $C_{eq}$  ( $\mu g/l$ ); il coefficiente di correlazione  $R^2$ .

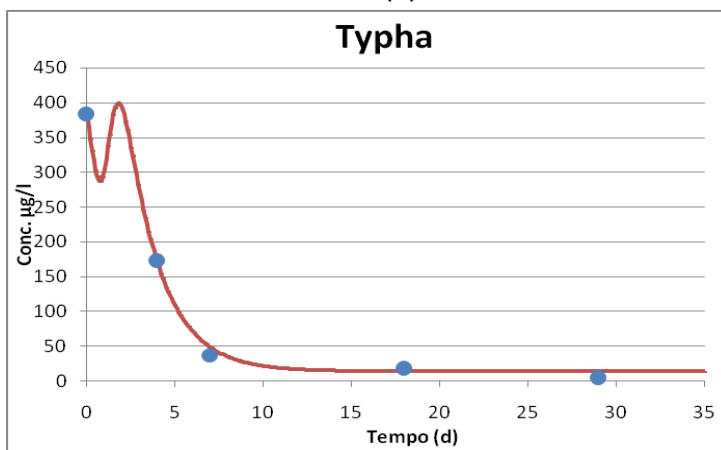
Come si può vedere in figura 4.54 la degradazione dei nonilfenoli etossilati avviene con velocità molto simili nelle tre vasche. La costante di degradazione  $K_{NPEO}$  è infatti sostanzialmente identica in tutte e tre le vasche. Il picco di concentrazione di NP, dovuto alla degradazione degli NPEO, avviene il giorno 12 in vasca di controllo ed in vasca Iris, mentre in vasca Phragmites avviene al giorno 11.

Le cinetiche osservate da Bottarini e Girardi nella prova 3 della loro sperimentazione, per la vasca di controllo e di Typha, avevano invece mostrato gli andamenti di figura 4.55.



(a)

$K_{NPEO}$	1,026
$K_{NP}$	0,48
$C_{eq}$	13,85
$R^2$	0,9959



(b)

$K_{NPEO}$	6,392
$K_{NP}$	0,50
$C_{eq}$	13,76
$R^2$	0,9992

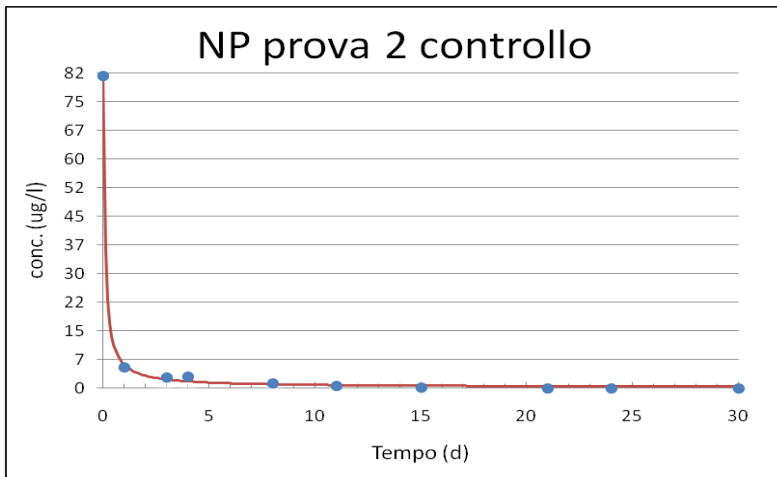
**Figura 4.55:** Andamento dei nonilfenoli durante la fase 3 della sperimentazione Bottarini-Girardi: (a) controllo, (b) Typha. A destra sono riportati i valori delle costanti di degradazione dei nonilfenoli etossilati  $K_{NPEO}$  ( $d^{-1}$ ), e dei nonilfenoli  $K$  ( $d^{-1}$ ); le concentrazioni di equilibrio  $C_{eq}$  ( $\mu g/l$ ); il coefficiente di correlazione  $R^2$ .

Come si può vedere, il picco di concentrazione di NP, dovuto alla degradazione degli NPEO, è stato ipotizzato apparire al terzo giorno in vasca Typha, mentre invece è stato rilevato da dati sperimentali tra il nono e il decimo giorno in vasca di controllo. Era perciò stata ipotizzata una cinetica di degradazione degli etossilati in nonilfenoli semplici notevolmente accelerata in vasca Typha rispetto alla vasca di controllo (con valori delle  $K_{NPEO}$  rispettivamente pari a 6,392 ed  $1,026 \text{ d}^{-1}$ ). Bisogna però precisare, come specificato in precedenza, che tale considerazione non è stata effettuata sulla base di dati sperimentali, siccome il picco rilevato in vasca Typha è stato ipotizzato sulla base dell'andamento della concentrazione nei primi 5 giorni.

Confrontando le costanti cinetiche in vasca di controllo per le due sperimentazioni, si può vedere come la  $k_{NPEO}$  sia più alta nel 2010, mentre la  $K_{NP}$  sia leggermente minore nel 2010. La concentrazione di equilibrio nel 2010 è doppia rispetto a quella del 2008, il cui valore ottenuto dal modello è però al di sotto di quello osservato dai valori reali.

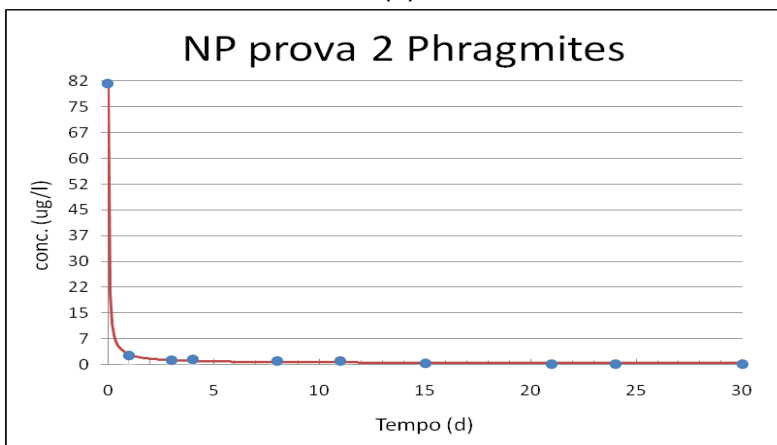
Confrontando le costanti cinetiche rilevate nelle vasche piantumate (Phragmites ed Iris nel 2010, e Typha nel 2008), si può vedere come i valori supposti nel 2008 non sono stati confermati nel 2010, in quanto in tale sperimentazione le costanti cinetiche e le concentrazioni di equilibrio relative alle vasche piantumate sono del tutto simili a quelle della vasca di controllo. Nel 2010 si osserva però una maggiore concentrazione di equilibrio.

In figura 4.56 sono mostrati gli andamenti dei nonilfenoli per le tre vasche durante la seconda fase della presente sperimentazione, interpolati con una cinetica di secondo ordine con valore di fondo.



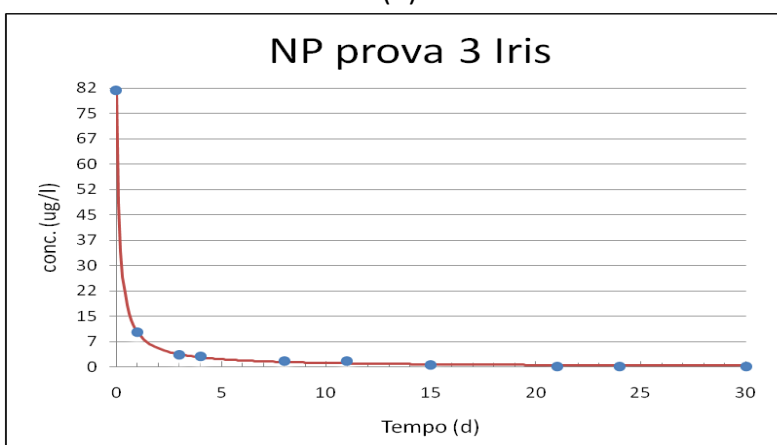
(a)

K	0,159
$C_{eq}$	0,206
$R^2$	0,999



(b)

K	0,366
$C_{eq}$	0,376
$R^2$	0,999



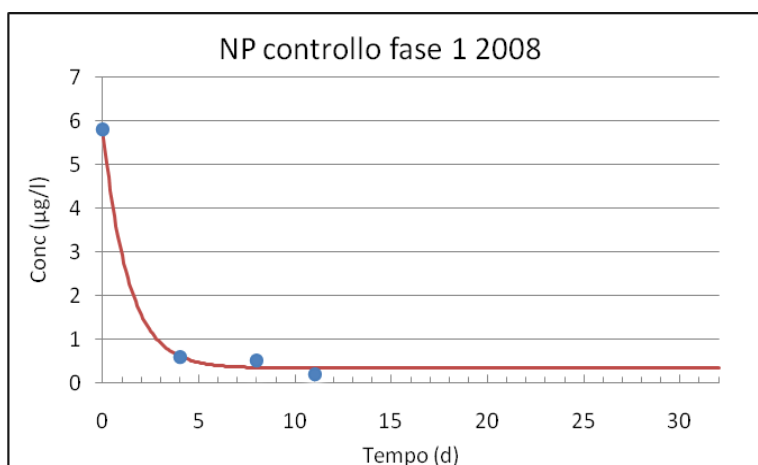
(c)

K	0,085
$C_{eq}$	0,00
$R^2$	0,999

**Figura 4.56:** Andamento dei nonilfenoli durante la fase 2 della presente sperimentazione : (a) controllo, (b) Phragmites, (c) Typha. A destra sono riportati i valori delle costanti di degradazione dei nonilfenoli  $K$  ( $d^{-1}$ ); le concentrazioni di equilibrio  $C_{eq}$  ( $\mu g/l$ ); il coefficiente di correlazione  $R^2$ .

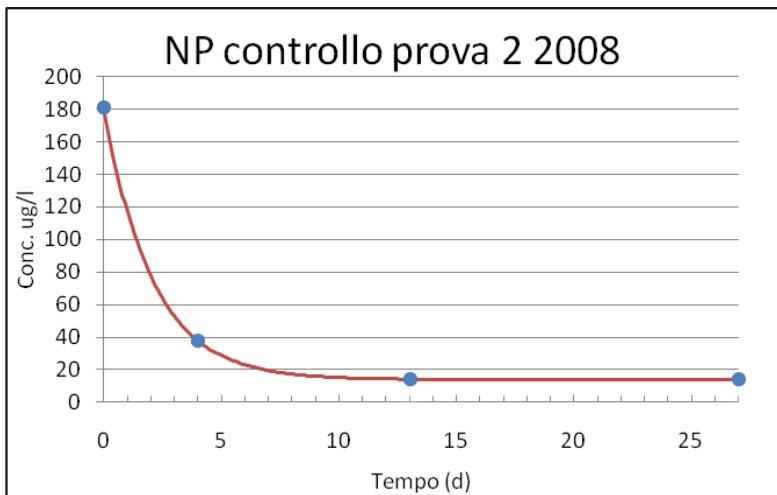
La fase due della presente sperimentazione era stata caratterizzata da un'aggiunta iniziale di nonilfenolo pari a 500  $\mu\text{g/l}$ , ma l'effettiva concentrazione iniziale rilevata è stata di 82  $\mu\text{g/l}$ . Come si può vedere dalla figura 4.56 la degradazione è stata molto veloce con la gran parte della rimozione dei nonilfenoli dopo il primo giorno di sperimentazione. Successivamente la concentrazione è continuata a diminuire lentamente con il raggiungimento di concentrazioni di equilibrio molto basse (0,206 , 0,376 e 0,0  $\mu\text{g/l}$  rispettivamente in vasca di controllo, Phragmites ed Iris) per HRT superiori ai 15 giorni. I valori delle costanti cinetiche non mostrano un miglioramento nella velocità di rimozione da parte delle vasche vegetate (la degradazione con il valore di  $k$  più basso è avvenuta in vasca dell'Iris). Ad ogni modo degradazioni così veloci a distanza di un giorno non sono imputabili a metabolismo batterico, quanto invece a meccanismi di rimozione di tipo chimico fisico da parte del mezzo di riempimento.

Tale velocità di degradazione non si era avuta per le prove effettuate nel 2008. Nelle figure 4.57 e 4.58 sono mostrati gli andamenti dei nonilfenoli in prova 1 e 2 del 2008, interpolati con una cinetica di ordine uno con valore di fondo.



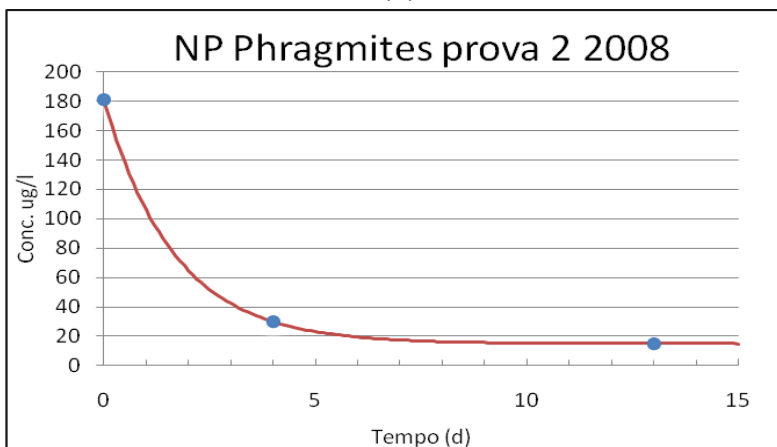
$K$	0,74
$C_{eq}$	0,34
$R^2$	0,99

**Figura 4.57:** Andamento dei nonilfenoli durante la prima fase di sperimentazione del 2008 in vasca di controllo. A destra sono riportati i parametri  $K(d^{-1})$  e  $C_{eq} (\mu\text{g/l})$ .



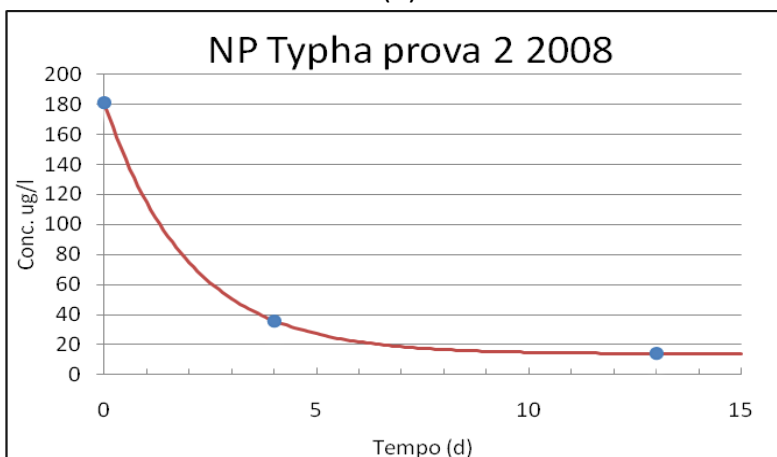
(a)

K	0,48
$C_{eq}$	13,68
$R^2$	1,00



(b)

K	0,60
$C_{eq}$	14,93
$R^2$	1,00



(c)

K	0,50
$C_{eq}$	13,76
$R^2$	1,00

**Figura 4.58:** Andamento dei nonilfenoli durante la fase 2 della sperimentazione del 2008 : (a) controllo, (b) Phragmites, (c) Typha. A destra sono riportati i valori delle costanti di degradazione dei nonilfenoli  $K$  ( $d^{-1}$ ); le concentrazioni di equilibrio  $C_{eq}$  ( $\mu g/l$ ); il coefficiente di correlazione  $R^2$ .



Nella prima prova le concentrazioni di equilibrio sono risultate pari a 0,34 µg/l. Tale prova era però stata caratterizzata dall'introduzione a inizio fase di una concentrazione di NP molto bassa (pari a 10 µg/l).

Nella seconda prova del 2008 è stata invece introdotta la stessa concentrazione di nonilfenolo semplice effettuata all'inizio della fase 2 del 2010. Le concentrazioni di equilibrio raggiunte sono risultate pari a 13,68 , 14,93 , e 13,76 µg/l , rispettivamente in vasca di controllo, Phragmites e Typha , perciò prossime alle concentrazioni rilevate in prova 3 del 2008, e minori di quelle riscontrate in prova 1 del 2010, com'era possibile aspettarsi per l'esaurimento dei meccanismi di rimozione di tipo chimo-fisico nel tempo.

La cinetica di rimozione ed i valori delle costanti cinetiche rilevati per la prova 2 del 2010 sono perciò risultati unici e di difficile spiegazione se confrontati con quelli rilevati nelle altre prove.

## 5 Conclusioni

Il presente elaborato rappresenta la fase conclusiva di una serie di sperimentazioni effettuate a partire dal 2007 su di un impianto pilota di fitodepurazione situato presso l'impianto di depurazione Livescia di Fino Mornasco.

Lo scopo preposto è stato quello di svolgere delle repliche di prove già svolte in precedenza per confermare ed approfondire quanto emerso. Le valutazioni e confronti sono state effettuate sull'efficienza nella rimozione di inquinanti tradizionali (SST, COD, fosforo, sostanze azotate) e tipici del settore tessile (coloranti, tensioattivi anionici e non ionici e nonilfenoli). E' da precisare che durante la prima sperimentazione furono utilizzate le macrofite *Phragmites australis* e *Typha latifolia*, mentre nella presente sperimentazione anziché *Typha latifolia* è stata utilizzata la macrofita *Iris pseudacorus*.

Entrambe le sperimentazioni, la prima effettuata tra ottobre 2007 e febbraio 2008, e la presente effettuata tra dicembre 2009 ed aprile 2010, sono state caratterizzate da condizioni di temperatura critica in cui l'attività biologica delle macrofite e della biomassa batterica è stata sicuramente inibita. Le variazioni delle temperature medie delle diverse prove, comprese tra un minimo di 5,6 °C e da un massimo di 11,7°C, non ha comunque determinato differenze evidenti nei processi biologici di rimozione degli inquinanti.

Dai risultati è emerso che ove si sia osservata una maggiore rimozione di inquinanti in presenza di macrofite, le *Typha* e *Iris* hanno mostrato risultati migliori rispetto alle *Phragmites*, a discapito di quanto riportato in letteratura. Per la prima sperimentazione ciò è avvenuto perché le *Phragmites* hanno avuto maggiori difficoltà di attecchimento, risultando numericamente inferiori rispetto alle *Typha*, e radicate in misura minore. Per la presente sperimentazione invece si è verificato tale fenomeno per il fatto le *Phragmites* sono perse in condizioni vegetative peggiori rispetto agli *Iris*. Tali discrepanze nello sviluppo e nello stato vegetativo delle macrofite, hanno sicuramente influenzato le capacità di degradazione o assunzione degli inquinanti, facendo risultare il confronto tra le specie non del tutto obiettivo.

Un ultimo fattore importante che è emerso dal confronto tra le due sperimentazioni, è che a prescindere dalle concentrazioni in ingresso, le concentrazioni di equilibrio raggiunte per la presente sperimentazione sono risultate molto spesso lievemente superiori di quelle ottenute nella sperimentazione del 2008, a causa di una diminuzione nel tempo dei

meccanismi di rimozione di tipo fisico-chimico, come adsorbimento, sedimentazione e filtrazione, dovuta da una progressiva saturazione del mezzo di riempimento costituente i letti di fitodepurazione.

Tale aspetto è risultato particolarmente evidente per inquinanti come Fosforo, tensioattivi anionici e non ionici, e nonilfenoli.

Per quanto riguarda il Fosforo nella presente sperimentazione sono infatti state raggiunte concentrazioni di equilibrio comprese tra 0,65 e 1,3 mg/l (rendimenti di rimozione tra il 35 ed il 55%), contro le concentrazioni di equilibrio comprese tra 0,15 e 0,6 mg/l per le prove effettuate nella sperimentazione del 2008 (rendimenti di rimozione superiori al 90%), senza distinzioni rilevanti tra rimozione ottenuta in vasca di controllo e vasche piantumate in entrambe le sperimentazioni.

Per quanto riguarda i tensioattivi anionici tra le diverse prove si sono riscontrate concentrazioni in ingresso molto differenti, confrontando però le prove delle due sperimentazioni caratterizzate da concentrazioni iniziali simili è emerso come nelle vasche di controllo della prova 3 del 2008 sono stati raggiunti rendimenti di rimozione di equilibrio prossimi all'80%, contro il 45% nella prova 1 del 2010. Per la rimozione di tale inquinante si sono inoltre registrati miglioramenti nelle prestazioni da parte delle vasche vegetate, soprattutto da parte di Iris nella prova 2 del 2010, con incrementi di rimozione rispetto alla vasca di controllo che hanno raggiunto il 40% ( per la vasca di Phragmites si sono registrati incrementi prossimi al 25%), e per la prova 3 del 2008, che ha evidenziato un'accelerazione nelle cinetiche di rimozione da parte della Typha.

Per quanto riguarda i tensioattivi non ionici vale il medesimo discorso effettuato per i tensioattivi anionici e, confrontando due prove delle due sperimentazioni aventi concentrazioni iniziali simili, è emerso come in vasca di controllo nella prova 1 del 2010 sono stati raggiunti rendimenti di rimozione di poco superiori all'80%, mentre in prova 2 del 2008 sono stati raggiunti rendimenti di rimozione superiori al 90%. Per la prima prova del 2010 è inoltre emerso un aumento nei rendimenti di rimozione nelle vasche vegetate rispetto alla vasca di controllo del 6% per la vasca di Phragmites e dell' 8 % per la vasca Iris, evidenziando il fatto che possono essere intervenuti processi di degradazione biologica. Tale differenziazione non si era invece verificata nelle prove del 2008.

Per quanto riguarda i nonilfenoli le concentrazioni di equilibrio maggiori sono state ottenute in prova 1 del 2010, comprese tra i 28 ed i 38 µg/l, mentre le prove del 2008 sono state

caratterizzate da concentrazioni all'equilibrio prossime ai 13 µg/l, facendo pensare anche in tal caso ad una progressiva saturazione del letto. Per quanto riguarda la degradazione dell'NP semplice non si è inoltre verificata una differenza nei rendimenti di rimozione tra vasche di controllo e vegetate in nessuna delle prove delle due sperimentazioni. L'unico dubbio permane sui valori delle costanti di equilibrio e dell'andamento delle concentrazioni in prova 2 del 2010, che non sembra essere concorde con le cinetiche e gli andamenti verificati nelle altre prove delle due sperimentazioni, essendo stata caratterizzata da una cinetica di secondo ordine, da rendimenti di rimozione superiori al 90% dopo solo un giorno, e da concentrazioni di equilibrio prossime agli 0 µg/l (la cinetica di rimozione applicata per le altre prove è stata rigorosamente del primo ordine) raggiunte per tempi superiori ai 20 giorni (contro i 4-8 giorni per le altre prove caratterizzate dall'aggiunta di soli nonilfenoli semplici). Per quanto riguarda la degradazione dei nonilfenoli etossilati, nelle prove del 2010 non è stata confermata l'ipotesi effettuata per le prove del 2008, su di una possibile accelerazione della velocità di degradazione delle catene etossiliche nelle vasche piantumate, con il raggiungimento delle condizioni di equilibrio entro circa 10-15 giorni dall'inizio della prova, contro i 20-25 giorni necessari per la vasca di controllo. Nella presente sperimentazione è stato infatti rilevato che il picco di formazione dei nonilfenoli semplici si è verificato nei medesimi giorni per la vasca di controllo e le vasche piantumate, con il raggiungimento di una concentrazione di equilibrio dopo 20-25 giorni.

Anche per quanto riguarda il colore sono emerse capacità di rimozione di tipo fisico-chimico maggiori per le prove del 2008. Infatti, per il colore con assorbanza per lunghezza d'onda pari a 426 nm, nelle vasche di controllo delle prime prove del 2008 e del 2010, si sono registrati valori iniziali rispettivamente pari a 44 e 67 e, nonostante tale differenza, i valori di equilibrio sono risultati rispettivamente pari a 30 e 26,5, con andamenti analoghi anche per le assorbanze per le altre due lunghezze d'onda (558 e 660 nm). E' inoltre emerso il fatto che le specie vegetali influiscono in maniera minima o nulla sulla rimozione del colore 426 nm, caratteristico della colorazione giallo-rossa del refluo in ingresso ma presente leggermente anche a fine sperimentazione, mentre risultano più attive per quelli a 558 e 660 nm. Per entrambe le sperimentazioni si sono ottenuti incrementi di rimozione rispetto alla vasca di controllo, prossimi al 10 % per la vasca di Phragmites e prossimi al 15% in vasca Iris.

Per quanto riguarda il COD invece, le concentrazioni di equilibrio sono risultate molto simili tra le due sperimentazioni (comprese tra 30 e 45 mg/l), come anche le cinetiche di

rimozione, mostrando la presenza di una concentrazione di fondo costituita da una frazione meno biodegradabile delle sostanze inquinanti presenti nel refluo. I rendimenti di rimozione maggiori conseguiti nelle prove del 2008 rispetto alle prove del 2010 (rispettivamente compresi tra il 70 e 90% ed il 60 e 70%) sono semplicemente dovuti dalle concentrazioni di COD maggiori registrate durante le prove del 2008, che hanno portato peraltro al raggiungimento di concentrazioni di equilibrio in tempi superiori. Non è apparsa inoltre una differenza tra vasche di controllo e vasche vegetate, dimostrando come le temperature possono avere inibito l'attività biologica delle macrofite e del biofilm batterico.

Per quanto riguarda l'azoto infine, è emerso che nelle prove del 2010 l'Iris è risultato maggiormente efficace, mentre le Phragmites hanno riportato scarsi contributi alla rimozione rispetto alla vasca di controllo, com'era anche successo per le prove del 2008, in cui le Typha sono risultate la specie più attiva per quanto riguarda la rimozione di tale inquinante. Durante la presente sperimentazione, non si sono però verificati fenomeni di denitrificazione in vasca di controllo e di Phragmites, diversamente dalle prove 2 e 3 della sperimentazione del 2008, in cui data la rimozione dei nitrati in tutte e tre le vasche si pensa si fossero sviluppate popolazioni microbiche dal metabolismo anossico. Si può ipotizzare perciò che nel corso degli anni e delle sperimentazioni si sia riscontrata una ridistribuzione del materiale del letto, ed una non omogenea distribuzione del flusso idrico, consentendo il mantenimento di condizioni aerate nelle due vasche di fitodepurazione.

Per concludere si può dire che a prescindere dall'attività biologica promossa dalla vegetazione o dall'azione diretta della vegetazione, a distanza di due anni dalla prima sperimentazione, si conferma il fatto che possono essere ottenute elevate prestazioni anche per basse temperature. Sono comunque stati riscontrati effetti delle piante sulla rimozione del fosforo (solo da parte dell'Iris), colore a 558 e 660 nm e sui tensioattivi (con rendimenti superiori sui non ionici rispetto agli anionici per simili concentrazioni iniziali). Per quanto riguarda la rimozione dell'azoto, le situazioni sono variabili, ma sempre caratterizzate da un'ottima rimozione di  $\text{NH}_4$  e nitriti, e da un contributo maggiore da parte dell'Iris rispetto alle Phragmites.

Questi sistemi possono perciò svolgere una funzione di trattamento di affinamento a basso costo per la rimozione degli inquinanti residui provenienti dagli scarichi tessili presenti in uscita dagli impianti di depurazione.

## Bibliografia

Ahel M, Giger W. (1993) Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic-solvents. *Chemosphere*, 26; pp. 1471–1478.

Ahel M., Giger W., Koch M. (1994a). Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research*, 28; pp. 1131–1142.

Ahel M, Giger W, Schaffner C. (1994b). Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment 2. Occurrence and transformation in rivers. *Water Research*, 28; pp. 1143–52

Ahel M, Hrsak D, Giger W. (1994). Aerobic transformation of shortchain alkylphenol polyethoxylates by mixed bacterial cultures. *Arch Environ Contam Toxicol*, 26; pp. 540–548.

Ahel M., Schaffner C., Giger W. (1996). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment—III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. *Water Research*, 30(1); pp. 37–46.

Belmont M.A., Metcalfe C. (2004). Water contamination in Rio Texcoco watershed. *Integrated Management of Human Settlements within Watersheds*. Abya-Yala, Quito, Ecuador; pp 273–282.

Belmont M.A., Ikononou M., Metcalfe C. (2006). Presence of nonylphenol ethoxylate surfactants in a watershed in central Mexico and removal from domestic sewage in a treatment wetland. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 25, No. 1; pp. 29–35.

Bennie D.T., Sullivan C.A., Lee H-B., Peart T.E., Maguire R.J. (1997). Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *Science Total Environment*, 193; pp. 263–275.

Bottarini e Girardi (2008). Sperimentazione a scala pilota di fitodepurazione di reflui tessili contenenti nonilfenoli ed altri inquinanti caratteristici del settore.

Brix H., (1993) *Wastewater treatment in constructed wetlands: system design, removal processes, and treatment performance in Constructed wetlands for water quality improvement*. Moshiri, G.A. (Ed.), Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 9-22.

Brunner, P. H., Capri S., Marcomini A., Giger, W. (1988). Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Water Research*, 22(12); pp. 1465–1472.

Buol S. W., Hole F.D., McCracken R.J. (1980). *Soil genesis and classification*. 2nd Edition. Ames, IA: The Iowa State University Press.

Bulc G. , Ojstrsek A. (2008). The use of constructed wetland for dye-rich textile wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 155; pp 76–82.

Burkhard L. (2000). Estimating dissolved organic carbon partition coefficients for nonionic organic chemicals. *Environ Sci Technol* 34; pp. 4663–4668.

Corvini P. F. X., Schaeffer A., Schlosser, D. (2006). Microbial degradation of Nonylphenol and other alkylphenols—Our evolving view. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72 (2); pp. 223–243.

Cheng C.Y., Wu C.Y., Wang, C.H., Ding, W.H. (2006). Determination and distribution characteristics of degradation products of nonylphenol polyethoxylates in the rivers of Taiwan. *Chemosphere*, 65(11), 2275–2281.

Colborn, C.; vom Saal, F. S.; Soto, A. M. (1993). *Environ Health Perspect*; 101;378.

Davies L.C. , Cabrita G.J.M., Ferreira R.A., Carias C.C., Novais J.M., Martins-Dias S. (2009). Integrated study of the role of *Phragmites australis* in azo-dye treatment in a constructed wetland: From pilot to molecular scale, *ecological engineering* 35; pp 961-970.

Fountoulakis M.S., Terzakis S., Kalogerakis N., Manios T. (2009). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and linear alkylbenzene sulfonates from domestic wastewater in pilot constructed wetlands and a gravel filter, *Ecological Engineering* 35; pp. 1702-1709.

Giger, W., Brunner P. H., Schaffner C. (1984). 4-nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. *Science*, 225; pp. 623–625.

Heemken O.P., Reincke H., Stachel B., Theobald N. (2001) The occurrence of xenoestrogens in the Elbe River and the North Sea. *Chemosphere* 45; pp.245–259.

Huang Y., Latorre A., Barceló D., García J., Aguirre P., Mujeriego R., Bayona J.M., (2004). Factors affecting linear alkylbenzene sulfonates removal in subsurface flow constructed wetlands. *Environ. Sci. Technol.* 38; pp. 2657–2663.

Hseu, Z.-Y. (2006). Response of microbial activities in two contrasting soils to 4-nonylphenol treated with biosolids. *Chemosphere*, 64(10); pp. 1769–1776.

Jianping Luo, Mei Ma, Cao Liu, Jinmiao Zha , Zijian Wang, (2009). Impacts of particulate organic carbon and dissolved organic carbon on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, and nonylphenols in a wetland. *J Soils Sediments*; pp:180–187.

Johnson A. C., Aerni H. R., Gerritsen A., Gibert M., Giger, W., Hylland K., et al. (2005). Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. *Water Research*, 39(1); pp. 47–58.

John D.M., House W.A., White G.F,(2000). Environmental fate of nonylphenol ethoxylates: differential adsorption of homologs to components of river sediment. *Environ Toxicol Chem*, 19 ; pp. 293–300.

Kadlec and Knight, (1996). *Treatment wetland*. McGraw Hill.

Kravetz L., Chung H., Guin K.F., Shebs W.T., Smith L.S. (1983). Primary and ultimate biodegradation of an alcohol ethoxylate and a nonylphenol ethoxylate under average winter conditions in the USA. *J Am Oil Chem Soc*,60; pp.731–2.

Langford K.H., Lester J.N. ,(2002). Fate and behaviour of endocrine disrupters in wastewater treatment processes. In: Brikett JW, Lester JN, editors. *Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes*. Boca Raton, USA: CRC Press Inc.

Lewis MA. (1991). Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: A review and risk assessment. *Water Res*, 25; pp. 101–113.

Macro A., Esplugas S., Saum G., (1997) . How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment, *Water Sci. Technol.* 35 ; pp. 321–327.

Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M. (1999). The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water. *Water Res*, 33; pp. 2593–600.

Navarro A, Endo S, Gocht T, Barth JAC, Lacorte S, Barcelo D, Grathwohl P (2009). Sorption of alkylphenols on Ebro River sediments: comparing isotherms with field observations in river water and sediments. *Environ Poll* 157; pp.698–703.

Naylor C. G. (1995). Environmental fate and safety of nonylphenol ethoxylates. *Textile Chemist and Colorist*, 27; pp. 29–33.

Ong S.A., Toorisaka E., Hirata M., Hano T., (2005) . Decolorization of azo dye (Orange II) in a sequential UASB–SBR system, *Sep. Purif. Technol.* 42 (3); pp. 297–302.

Ong. Soon-An , Uchiyama Katsuhiko , Inadama Daisuke, Yamagiwa Kazuaki, (2009). Simultaneous removal of color, organic compounds and nutrients in azo dye-containing wastewater using up-flow constructed wetland, *Journal of Hazardous Materials* 165; pp. 696-703.

Pagter M., Bragato C., Brix H. (2005). Tolerance and physiological responses of *Phragmites australis* to water deficit, *Aquatic Botany* 81; pp. 285–299.

Pergetti M. (1995). Criteri progettuali e costruttivi di un sistema a flusso subsuperficiale per piccole comunità. Azienda Gas Consorziale AGAC, Reggio Emilia.

Platzer C. (1996). Enhanced nitrogen elimination in subsurface flow artificial wetlands – A multistage concept. Atti della “5th International conference on wetland systems for water pollution control”, Vienna.



Reed S.C., Middlebrooks E.J., Crites R.W. (1988). Natural system for waste management and treatment. McGraw-Hill Book Company.

Sandler, S.I., (1996). Infinite dilution activity coefficients in chemical, environmental and biochemical engineering. *Fluid Phase Equilib.* 116; pp. 343–353.

Servos MR. (1999). Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Water Qual Res J Can* 34; 123–177.

Sima J., Havelka M. e Holcova V, (2009) Removal of Anionic Surfactants from Wastewater Using a Constructed Wetland. *CHEMISTRY & BIODIVERSITY – Vol. 6*; pp.1350-1362.

Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartnell E., Lester J.N. (2008).Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in waste waters. *Environ Int* 34; pp.1033–1049.

Stachel B.; Ehrhorn U.; Heemken O. P.; Lepom P.; Reincke H.; Sawal, G.; Theobald N. (2003). *Environ Pollution*; pp. 124, 497.

Sponza D.T., Isik M., (2005) . Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequentials, *Process Biochem.* 40 (1); pp. 35–44.

Talmage, S. S. (1994). Environmental and human safety of major surfactants. Vol. 2: Nonionic surfactants, alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. A Report to the Soap and Detergent Association. 475 Park Avenue South, New York, NY.

Vismara R., (1988). *Depurazione biologica*. Editore Ulrico Hoepli, Milano.

Wu Z.B., Zhang Z., Chen S.P., He F., Fu G.P., Liang W. (2007). Nonylphenol and octylphenol in urban eutrophic lakes of subtropical China.

Wershaw R.L., Thorn K.A., Pincney D.J., McCarthy P., Rice J.A., Hemond H.F.(1986). Application of a membrane model to secondary structure of humic materials in peat, in: peat and water, C.H. Fuchsman (Ed.), Elsevier, New York; pp.133-157.

Yuan, S. Y., Yu, C. H., & Chang, B. V. (2004). Biodegradation of nonylphenol in river sediment. *Environmental Pollution*, 127(3); pp. 425–430.

Zhang Xiao-bin, Liu Peng, Yang Yue-suo, Chen Wen-ren (2007). Phytoremediation of urban wastewater by model wetlands with ornamental hydrophytes, *Journal of Environmental Sciences* No.19; pp. 902–909.

## **ALLEGATO 1: METODOLOGIE DI ANALISI DEGLI INQUINANTI**

### **pH, conducibilità elettrica e temperatura**

La determinazione del pH (codice MA.028.1 del Sistema di Gestione Integrato di Lariana Depur SpA) viene effettuata per via potenziometrica utilizzando, come sensore, un elettrodo a vetro collegato con opportuno elettrodo di riferimento. Il metodo è applicabile a campioni di acqua naturali e di scarico nel campo di pH 1-13, utilizzando un elettrodo a basso errore alcalino. L'elettrodo viene immerso nel campione e vi viene mantenuto fino al raggiungimento dell'equilibrio termico. Il valore viene poi letto sul display dello strumento collegato al pHmetro (HACH HQ 40d). Tra un rilevamento ed il rilevamento successivo viene lavato il sensore del pHmetro per evitare di falsare i risultati dei rilevamenti successivi. L'errore di lettura della strumentazione è compreso tra  $\pm 0,05$  pH.

La conducibilità elettrica ( $\mu\text{S}$ ), così come la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), vengono misurate attraverso un altro sensore collegato alla stessa apparecchiatura, mediante la medesima procedura.

### **Colore**

La determinazione del colore (codice MA.017.2 del Sistema di Gestione Integrato di Lariana Depur SpA) viene effettuata attraverso i seguenti processi: innanzitutto vengono filtrati 100 ml per ogni campione attraverso un filtro a pressione, così da eliminare i solidi sospesi che possono generare interferenze nella misurazione. Successivamente i campioni filtrati, vengono distribuiti in apposite cuvette di materiale plastico, per essere inserite assieme al bianco (cuvetta contenente acqua distillata) nelle celle di lettura dello spettrofotometro (Shimadzu UV-1204), che misura l'entità della luce trasmessa dai campioni, alle lunghezze d'onda di 426-558-660 nm (corrispondenti rispettivamente al violetto, al verde ed al rosso).

Nella determinazione del colore possono essere presenti errori di misura legati alla lettura con lo spettrofotometro, pari ad uno scostamento di  $\pm 1$  nm sulla lunghezza d'onda e di  $\pm 0,007$  unità di assorbanza nella lettura del campione.

### **Solidi sospesi totali**

La determinazione dei solidi sospesi totali (codice MA.032.2 del Sistema di Gestione Integrato di Lariana Depur) viene effettuata gravimetricamente, previa separazione dalla fase liquida in cui sono dispersi ed eliminazione dell'acqua residua per essiccamento. Il procedimento consiste nel posizionare ed inumidire la carta da filtro su di un supporto del filtro stesso, che viene avvitato all'estremità dell'apparecchio per la filtrazione sotto

pressione. Il corpo dell'apparecchio per la filtrazione viene poi riempito con 200 ml di campione, che vengono filtrati attraverso la carta da filtro ad una pressione di circa 3 bar. A filtrazione ultimata i filtri vengono essiccati in stufa a 103-105°C fino ad ottenere un peso costante (circa 2-3 ore). Infine vengono raffreddati in essiccatore fino a temperatura ambiente e pesati su bilancia analitica con sensibilità di 0,1 mg.

La concentrazione dei solidi sospesi totali viene poi così ottenuta:

$$SST (mg/l) = (P_2 - P_1) * 1000 / V$$

dove:

V è il volume del campione filtrato (ml), pari a 200 ml;

P<sub>1</sub> è il peso (mg) del filtro pulito dopo essiccamento a 103, 105 °C;

P<sub>2</sub> è il peso (mg) del filtro dopo la filtrazione, l'essiccamento e il raffreddamento;

1000 è il fattore di conversione da ml a l.

## **COD**

La determinazione del COD (codice MA.013.1 del Sistema di Gestione Integrato di Lariana Depur SpA) segue il metodo standard che prevede l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche, presenti in un campione d'acqua, mediante una soluzione di bicromato di potassio in presenza di acido solforico concentrato e di solfato d'argento come catalizzatore dell'ossidazione.

L'eccesso di bicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferro (II) (sale di Mohr). La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili, nelle condizioni del metodo, è proporzionale alla quantità di bicromato di potassio consumato.

I campioni vengono analizzati subito dopo il prelievo ed il trasporto dall'impianto fitodepurazione al laboratorio chimico. Come prima operazione s'introduce 1 ml di soluzione di solfato di mercurio (per complessare tutti i cloruri presenti nel campione) e 20 ml del campione stesso all'interno di provettoni da 250 ml. Dopo l'aggiunta del campione s'inseriscono nei provettoni 10 ml di bicromato di potassio 0,0125 N, alcune palline di vetro e 30 ml di acido solforico addizionato di argento solfato. Si pongono poi i provettoni su piastra riscaldante collocata sotto cappa di aspirazione e si fa bollire per circa due ore. Dopo la fase di ebollizione avviene una fase di raffreddamento a temperatura ambiente, seguita dall'introduzione di 4 gocce di indicatore alla ferroina. Si procede infine con la titolazione dell'eccesso di bicromato con il sale di Mohr. Al punto di equivalenza si ha il viraggio da un

colore verde-azzurro ad un colore rosso mattone. In parallelo viene eseguita una prova in bianco, facendo reagire 20 ml di acqua distillata seguendo la stessa procedura adottata per il campione.

La concentrazione di COD viene poi così ottenuta:

$$COD (mg/l) = (b-a) * N_{red} * 8000 / V$$

dove:

b corrisponde al volume (ml) di sale di Mohr impiegato nella titolazione del bianco;

a corrisponde al volume (ml) di sale di Mohr impiegato nella titolazione del campione;

$N_{red}$  corrisponde alla normalità del titolante (0,0125 N);

8000 è il peso equivalente dell'ossigeno \* 1000 (per riferire il dato al volume di un litro);

V è il volume di campione utilizzato nell'analisi (20 ml).

L'accuratezza è stata determinata sperimentalmente ed è pari al 90-100% per la maggior parte delle sostanze organiche, salvo che per alcune particolarmente stabili, quali ad esempio il toluene e la piridina.

### **Azoto ammoniacale**

La determinazione dell'azoto ammoniacale è ottenuta attraverso il metodo per distillazione (codice MA.005.2 del Sistema di Gestione Integrato di Lariana Depur). Questo metodo prevede innanzitutto la separazione dell'ammoniaca, che è una base debole facilmente volatile, da una soluzione acquosa mediante distillazione ad un pH attorno a 7,4. Il distillato viene poi raccolto in una soluzione di acido borico e titolato con una soluzione di acido solforico 0,02 N.

Le fasi di analisi prevedono l'introduzione di 100 ml di campione all'interno di un provettone da 250 ml e successivamente la distillazione con un distillatore BUCHI, in corrente di vapore. Successivamente si effettua la titolazione dell'ammoniaca del distillato con una soluzione di acido solforico fino al raggiungimento del valore del pH determinato precedentemente con una prova di bianco, ottenuta utilizzando acqua distillata al posto del campione in esame.

Per concentrazioni di ammoniaca comprese tra 5 e 50 mg/l il metodo è molto preciso e presenta una deviazione standard di  $\pm 0,5$  mg/l. Per la sperimentazione in esame però le concentrazioni di azoto ammoniacale rilevate in uscita dall'impianto pilota di fitodepurazione sono risultate sempre inferiori di tale intervallo.

### **Nitrati**

La determinazione dei nitrati è ottenuta attraverso il metodo diretto spettrofotometrico (codice MA.024.2 del Sistema di Gestione Integrato di Lariana Depur). Il procedimento consiste innanzitutto nel versare circa 100 ml di campione in beute per la decolorazione con l'aggiunta di 0,5 g di carbone attivo in polvere. La soluzione viene lasciata reagire per pochi minuti, per evitare l'adsorbimento delle sostanze da analizzare, e quindi filtrata con un filtro da 0,45 µm. Vengono quindi prelevati 5 ml di campione attraverso pipetta e versati in matracci da 50 ml, e si porta a volume con aggiunta di acqua distillata, a dare una soluzione di 1:10. Infine viene addizionato 1 ml di acido cloridrico per ciascun matraccio e viene versato il contenuto dei matracci in cuvette in quarzo per effettuare le misure fotometriche. La lunghezza d'onda utilizzata per la lettura è pari a 220 nm.

### **Nitriti**

La determinazione dei nitriti è ottenuta attraverso il metodo colorimetrico (Alto Seveso) (codice MA.025.1 del Sistema di Gestione Integrato di Lariana Depur). I campioni seguono la stessa procedura di decolorazione utilizzata per i nitrati. Successivamente, mediante pipetta vengono prelevati 5 ml di campione decolorato per essere inseriti in un cilindro graduato da 50 ml. I campioni vengono poi portati a volume con acqua distillata (diluizione 1:10) e vengono aggiunti un ml di soluzione di SA, e dopo 2-3 minuti un ml di soluzione NEDA. Infine si lascia sviluppare il colore per 15 minuti, si introducono i campioni nelle cuvette (riservando una cuvetta per il bianco) e si misura l'assorbanza ad una lunghezza d'onda di 543 nm.

L'analisi dei nitrati può essere caratterizzata da un errore del 10 %.

### **Azoto totale**

La determinazione dell'azoto totale segue il metodo IRSA con autoclave (codice MA.040 del sistema di Gestione Integrato di Lariana Depur). Il metodo si basa su una preliminare trasformazione di tutti i composti dell'azoto, organici ed inorganici, a nitrato, mediante ossidazione con una miscela di perossidi solfato, acido borico e sodio idrossido. Dopo l'ossidazione, il contenuto di nitrato nel campione viene determinato misurando l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 220 nm.

Il metodo consente la determinazione di azoto totale in campioni di acque naturali nell'intervallo 0,1-7,0 mg<sub>N</sub>/l.

Il procedimento consiste nell'inserimento di 50 ml di campione, a cui si aggiungono 7 ml di miscela ossidante e 0,3 g di potassio perossodisolfato, in bottiglie di vetro con tappo a vite. I

campioni imbottigliati vengono posti assieme al bianco (ottenuto sottoponendo a digestione 50 ml di acqua distillata con i reagenti previsti) in autoclave a 120°C per 30 minuti. Al termine della digestione si lasciano raffreddare i campioni all'aria.

Successivamente si inseriscono 10 ml di campione digerito in una beuta da 25 ml e si acidifica con 0,15 ml di acido solforico concentrato, portando a volume con acqua distillata. I campioni (compreso il bianco) vengono infine versati in cuvette di quarzo e si procede con la misura dell'assorbanza a 220 nm.

Nella determinazione dell'azoto totale possono essere presenti errori di misura legati alla lettura con lo spettrofotometro, pari ad uno scostamento di  $\pm 1$  nm sulla lunghezza d'onda e di  $\pm 0,007$  unità di assorbanza nella lettura del campione.

Sottraendo i nitriti e i nitrati all'azoto totale è possibile risalire al valore del TKN. L'azoto organico è invece ricavato dalla differenza tra il TKN e l'azoto ammoniacale.

### **Fosforo totale**

Anche fosforo totale è determinato seguendo il metodo IRSA con autoclave (codice MA.041.0 del Sistema di Gestione Integrato di Lariana Depur). Il metodo si basa su una preliminare trasformazione di tutti i composti del fosforo, organici ed inorganici, ad ortofostato, mediante ossidazione con una miscela di perossidi solfato, acido borico e sodio idrossido. Dopo l'ossidazione, l'ortofosfato si determina con il metodo spettrofotometrico a blu di molibdeno.

La fase di digestione è equivalente a quella dell'azoto totale, con l'unica differenza che i campioni devono essere tenuti in autoclave per 60 minuti.

Dopo il raffreddamento vengono aggiunti 1,35 ml di soluzione riducente (acido ascorbico, EDTA, acido formico, acqua distillata) e, dopo circa 2 minuti, 1,25 ml di miscela di reagenti (antimonio potassio tartrato, acqua distillata, ammonio molibdato, acido solforico concentrato). Dopo 5 minuti si legge l'assorbanza a 882 nm utilizzando cuvette di vetro con cammino ottico di 5 cm.

Il coefficiente di variazione è minore del 6%, e lo scostamento ammesso alla lettura dello spettrofotometro è pari a  $\pm 1$  nm, sulla lunghezza d'onda, e  $\pm 0,007$  unità di assorbanza sulla lettura del campione.

### **Tensioattivi anionici e non-ionici**

La determinazione dei tensioattivi anionici e non-ionici è stata effettuata attraverso l'utilizzo di kit di cuvette, LCK 332 per gli anionici, ed LCK 333 per i non-ionici, con una successiva

lettura attraverso lo spettrofotometro delle concentrazioni ricavate. L'intervallo di lettura attraverso l'utilizzo dello spettrofotometro è compreso tra 0,2 e 2,0 mg/l per quanto riguarda i tensioattivi anionici, e 0,2 e 6,0 mg/l per quanto riguarda i tensioattivi non ionici.

## Ringraziamenti

Al termine del presente elaborato vorrei ringraziare innanzitutto la società Lariana Depur ed in particolar modo Roberto Capra per avermi reso disponibili strutture e laboratori. Si ringraziano inoltre Stefano, Anna e Cristina per quanto riguarda l'assistenza e la disponibilità ed il supporto nel conseguimento delle attività di laboratorio.

Un ringraziamento particolare va anche alla prof.ssa Francesca Malpei per avermi permesso di svolgere quest'attività di sperimentazione e per la disponibilità riservatami.

Si ringraziano inoltre gli ing. Gianluigi Buttiglieri ed Aronne Teli, per il tempo che mi hanno dedicato e le indicazioni che mi hanno fornito per lo svolgimento di questo lavoro.

Vorrei ringraziare la mia famiglia per il supporto morale che mi ha fornito durante tutto lo svolgimento del mio percorso di studio e vorrei infine ringraziare tutti gli amici e compagni che sono stati di grande importanza in questi anni di università, con cui ho condiviso momenti di gioia e con cui ho superato le innumerevoli difficoltà.