

POLITECNICO DI MILANO
SCUOLA DI INGEGNERIA CIVILE, AMBIENTALE E TERRITORIALE



POLO TERRITORIALE DI COMO

Master of Science in
Environmental and Land Planning Engineering

EMERGING ORGANIC CONTAMINANTS
IN DRINKING WATER

Supervisor: PROF. ROBERTO CANZIANI

Master Graduation Thesis by: ALESSANDRO TROMBETTA

Student Id. number: 752639

Academic Year: 2010/11

INDICE

1. Introduzione	1
2. I Microinquinanti organici emergenti.....	3
2.1 Caratterizzazione generale	3
2.2 Effetti sull'ambiente e vie di contaminazione	3
2.3 Caratterizzazione specifica: gli Interferenti Endocrini (IE)	5
2.3.1 Ormoni naturali.....	5
2.3.2 Ormoni sintetici.....	10
2.3.3 Bisfenolo A	12
2.3.4 Alchilfenoli (AF).....	14
2.4 Caratterizzazione specifica: Farmaci di largo consumo	18
2.4.1 Carbamazepina	18
2.4.2 Diclofenac.....	20
2.5 Caratterizzazione specifica: Acidi perfluorurati.....	23
2.6 Caratterizzazione specifica: fitofarmaci	27
2.6.1 Bentazone	27
2.6.2 Glifosate.....	29
2.6.3 AMPA (Acido Amino - Metil - Fosfonico).....	31
3. I trattamenti di potabilizzazione	33
3.1 Chiari - flocculazione e Sedimentazione (CFS)	33
3.2 La Filtrazione a sabbia.....	37
3.3 L'ossidazione chimica	39
3.3.1 La clorazione con Ipoclorito di Sodio	40
3.3.2 Il Biossido di Cloro	41
3.3.3 L'ozonazione.....	42
3.4 La disinfezione a raggi ultravioletti	43
3.5 I processi di ossidazione avanzata	45
3.6 Adsorbimento con carbone attivo	46
3.6.1 Adsorbimento con carbone attivo in polvere.....	49
3.6.2 Adsorbimento con carbone attivo granulare.....	50
3.6.3 Il Bio-adsorbimento	52

3.7	I metodi separativi a membrana.....	52
4.	Efficienza di rimozione dei microinquinanti in traccia con i trattamenti di potabilizzazione.....	55
4.1	Estrogeni naturali e sintetici.....	55
4.1.1	Estradiolo	55
4.1.2	Etinil-estradiolo.....	58
4.1.3	Estrone	60
4.1.4	Estriolo.....	62
4.2	Sostanze ad effetto Estrogenico	64
4.2.1	Bisfenolo A (BPA).....	64
4.2.2	Nonilfenolo (NP).....	65
4.2.3	Otilfenolo	66
4.3	Prodotti farmaceutici.....	68
4.3.1	Carbamazepina	68
4.3.2	Diclofenac.....	74
4.4	Acidi Perfluorurati.....	78
4.5	Fitofarmaci	82
4.5.1	Bentazone.....	82
4.5.2	Glifosate e AMPA	83
5.	Conclusione e Sviluppi	86
5.1	Conclusioni sugli Ormoni.....	86
5.2	Conclusioni su BPA e sugli Alchilfenoli.....	87
5.3	Conclusioni sui Farmaci di largo consumo.....	89
5.4	Conclusioni sugli Acidi perfluorurati.....	90
5.5	Conclusioni sui Fitofarmaci.....	91
5.6	Considerazioni conclusive generali	91
	Bibliografia	94
	Bibliografia Capitolo II:.....	94
	Bibliografia Capitolo III:	98
	Bibliografia Capitolo IV:.....	98

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1: sintesi delle proprietà chimico-fisiche degli ormoni naturali (<i>Schäfer et al., 2011</i>)	6
Tabella 2.2: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per Estradiolo.....	9
Tabella 2.3: standard di qualità (QS) per la salute umana per Estradiolo	9
Tabella 2.4: sintesi delle proprietà chimico-fisiche di Etinil-Estradiolo (<i>Schäfer et al., 2011</i>).....	10
Tabella 2.5: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per Etinil-estradiolo	12
Tabella 2.6: standard di qualità (QS) per la salute umana per Etinil-estradiolo.....	12
Tabella 2.7: sintesi delle proprietà chimico-fisiche del Bisfenolo A (informazioni rintracciabili nello <i>European Union Risk Assessment Report, 2010</i>)	12
Tabella 2.8: standard di qualità (QS) per la salute umana per Bisfenolo A	14
Tabella 2.9: sintesi delle proprietà chimico-fisiche degli Alchilfenoli	15
Tabella 2.10: comparazione del potere estrogeno degli Alchilfenoli rispetto all'Estradiolo	16
Tabella 2.11: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per gli Alchilfenoli	17
Tabella 2.12: sintesi delle proprietà chimico-fisiche della molecola di Carbamazepina (<i>Snyder et al., 2007</i>)	18
Tabella 2.13: standard di qualità (QS) per la salute umana per Carbamazepina	20
Tabella 2.14: sintesi delle proprietà chimico-fisiche della molecola di Diclofenac (<i>Snyder et al., 2007</i>)	20
Tabella 2.15: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per Diclofenac	22
Tabella 2.16: esempi di limiti per PFOS nelle acque potabili nella normativa di alcuni Paesi...	26
Tabella 2.17: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per PFOS	26
Tabella 2.18: standard di qualità (QS) per la salute umana per PFOS.....	26
Tabella 2.19: struttura molecolare e proprietà del Bentazone (<i>Liu et al., 2011</i>)	27
Tabella 2.20: standard di qualità (QS) salute umana - alimenti ed acque potabili	29
Tabella 2.21: struttura molecolare e proprietà del Glifosate (<i>Liu et al., 2011</i>).....	29
Tabella 2.22: standard di qualità (QS) salute umana - alimenti ed acque potabili	31
Tabella 2.23: struttura molecolare e proprietà per AMPA	31
Tabella 3.1: Lista dei prodotti coagulanti e correlati aspetti applicativi	35
Tabella 3.2: principali caratteristiche di un filtro a sabbia.....	37
Tabella 4.1: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione degli ormoni mediante i trattamenti analizzati.....	63
Tabella 4.2: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione di Bisfenolo A e degli Alchilfenoli mediante i trattamenti analizzati.....	67
Tabella 4.3: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione di Carbamazepina e Diclofenac mediante i trattamenti analizzati.....	77
Tabella 4.4: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione degli Acidi perfluorurati mediante i trattamenti analizzati.....	81
Tabella 4.5: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione di Bentazone mediante i trattamenti analizzati.....	83
Tabella 4.6: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione di Glifosate e AMPA mediante i trattamenti analizzati.....	85

INDICE DELLE FIGURE

Figura 2.1: fonti di contaminazione ambientale dei microinquinanti in traccia	4
Figura 2.2: contributo dei differenti gruppi della popolazione olandese sul totale degli ormoni naturali e sintetici escreti; tale grafico è riportato dalla ricerca di <i>de Mes et al.</i> , (2005) e fa riferimento ad un'analisi condotta nel 2001.	7
Figura 2.3: struttura di PFOS (1) e PFOA (2) – (<i>Gazzotti et al.</i> , 2007).....	23
Figura 3.1: Schema a blocchi del processo di chiari-flocculazione.....	34
Figura 3.2: risultati della prova di sedimentazione in colonna (<i>Bonomo</i> , 2008)	36
Figura 3.3: schematizzazione del funzionamento di un filtro a sabbia a flusso discendente. Andamento delle perdite di carico e della concentrazione di SS nel tempo (<i>Bonomo</i> , 2008)	38
Figura 3.4: curva di clorazione (immagine tratta da <i>Bonomo</i> , 2008).....	40
Figura 3.5: i grandi banchi di lampade dei canali dell'impianto di Manukau in Nuova Zelanda	44
Figura 3.6: isoterme di Freundlich nella forma originaria e in un piano logaritmico (<i>Bonomo</i> , 2008)	48
Figura 3.7: curva di break-through per una colonna di adsorbimento con flusso discendente (<i>Bonomo</i> , 2008).....	50
Figura 3.8: andamento della concentrazione di inquinanti in una colonna a flusso discendente in corrispondenza del break-through, riferito ad inquinanti ad alta (sinistra) e bassa (destra) adsorbibilità (<i>Bonomo</i> , 2008).....	51
Figura 3.9: confronto tra i metodi di rimozione operati con una tradizionale unità filtrante e con l'innovativo sistema separativo a membrane (<i>Pizzichini et al.</i> , 2009)	53
Figura 4.1: confronto delle cinetiche di reazione di quattro ossidanti selettivi con la molecola di Carbamazepina e la notevole reattività del radicale ossidrilico (rielaborazione grafica da <i>Lee e von Gunten</i> , 2010).....	69
Figura 4.2: confronto tra concentrazioni iniziali e finali in presenza e in assenza delle fasi di ozonazione (rielaborazione grafica da <i>Hua et al.</i> , 2006).	70
Figura 4.3: confronto tra alcune modalità di ossidazione con raggi UV (dati da <i>Benotti et al.</i> , 2009).	71
Figura 4.4: curva di perforazione di Diclofenac rimosso con colonne di GAC: differenti masse di carbone attivo per letto ($C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $Q_{in} = 3 \text{ ml/min}$; <i>Sotelo et al.</i> , 2011).	76
Figura 4.5: risultati di rimozione di PFOS e PFOA per differenti trattamenti adottati in un impianto di potabilizzazione delle acque. Estrapolazione e rielaborazione dati dallo studio condotto da <i>Thompson et al.</i> (2011).....	78
Figura 4.6: effetti di ozonazione ed AOPs su PFOS. Triangolo: O_3 ; quadrato: O_3/UV ; Rombo: O_3/H_2O_2 ; Cerchio: H_2O_2/Fe^{2+} ; adattamento grafico da <i>Schröder et Meesters</i> (2005).....	80
Figura 4.7: le concentrazioni di PFOA, PFHpA (perfluoropentanoic acid) e PFHxA (perfluorohexanoic acid) durante l'irradiazione a 254 nm. (a) Acido fulvico ($15 \text{ mg carbonio L}^{-1}$); (b) $Fe(III)$ (2.79 mg L^{-1}); (c) NO_3^- ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$); (d) acqua pura. Rielaborazione grafica dalla ricerca di <i>Vaalgamaa et al.</i> (2011).....	80

1. Introduzione

Negli ultimi anni i mezzi di comunicazione ci hanno abituato ad una massiccia pressione mediatica in merito alle problematiche che angustiano l'ambiente suscitando molto spesso un senso di allarme quasi soffocante, poiché sollevato senza un adeguato livello di dettaglio sulle questioni che invero andrebbero scandagliate per dare trasparenza agli argomenti trattati.

Le tematiche di maggiore discussione sono strettamente correlate al clamore che potrebbero provocare sull'opinione pubblica: questioni quali l'inquinamento atmosferico - prodotto dalle combustioni fisse civili - industriali e dalle emissioni mobili - e la gestione dei rifiuti solidi urbani, spesso risultata inadeguata, hanno ricevuto una tale attenzione da parte dei media da suscitare un profondo quanto inconsapevole scandalo.

Il presente elaborato ha la finalità di dare rilevanza ad una tematica di inquinamento spesso negletta, senza soffermarsi sui sensazionalismi, ma approfondendo con rigore scientifico gli aspetti che rendono tale problematica degna di essere affrontata e discussa.

Gli ambienti acquatici, sfruttati come risorsa idrica per le esigenze industriali e per i fabbisogni civili, sono sottoposti a molteplici fonti di contaminazione: tra le sostanze riconosciute come potenzialmente pericolose per l'ambiente e per la salute dell'uomo, spiccano per rilevanza un gruppo di composti denominati "*microinquinanti organici emergenti*". Il termine deriva dalla combinazione dei due aspetti chiave che accomunano un numero assai ampio e diversificato di sostanze: in primo luogo le ridottissime concentrazioni tanto nelle acque reflue, quanto in quelle primarie classificano questi composti come *micro-inquinanti*; secondariamente la scarsità di prove scientifiche in merito agli effetti avversi prodotti sugli organismi viventi rende tali sostanze difficilmente inquadrabili in un appropriato contesto normativo, necessario per tutelare la salute dei cittadini dai pericoli *emergenti*.

I moderni metodi di depurazione dei reflui si dimostrano inadeguati ad un contenimento di tali inquinanti, che oltrepassando con minime riduzioni i diversi stadi di trattamento, pervengono negli ambienti acquatici con concentrazioni di poco inferiori a quelle riscontrate in ingresso agli impianti; la persistenza dei contaminanti emergenti nelle acque primarie impone una specifica attività di purificazione, orientata ad una rimozione spinta di tali composti sino ai limiti tecnici offerti dalle moderne tecnologie.

Il seguente progetto di tesi si prefigge lo scopo di illustrare con quale efficienza i metodi convenzionali ed avanzati, adottati negli impianti di potabilizzazione, conseguono la rimozione dei microinquinanti organici emergenti.

I risultati esposti sono frutto di una minuziosa ricerca condotta a livello bibliografico e si configurano come uno schema di riferimento per evidenziare i vantaggi o i demeriti dei trattamenti adottati in ambito potabile, in modo da comprendere quale metodologia - o combinazione di processi - meglio si adatti alla rimozione di questa nuova classe di composti inquinanti.

La tesi è così strutturata: nel *secondo capitolo* si cercherà di fare chiarezza sulle caratteristiche dei contaminanti emergenti, definendone le proprietà chimico-fisiche, la presenza nel comparto acquatico, gli effetti sull'ambiente e sulla salute, ed evidenziandone, laddove possibile, gli standard di qualità suggeriti.

Nel *terzo capitolo* verranno illustrati i diversi trattamenti di potabilizzazione, cercando di fornire alcuni ragguagli sulle dinamiche e sulle principali variabili di processo, mentre nel *quarto capitolo* sarà possibile visionare i risultati di rimozione in riferimento ad esperimenti condotti in scala reale, pilota o di laboratorio.

Infine, nel *quinto capitolo* verranno sommariamente riassunte le potenzialità di rimozione dei microinquinanti organici emergenti in riferimento alle concentrazioni rilevate in ambiente e verrà valutata una soluzione impiantistica altamente performante, la nanofiltrazione, e le considerazioni in merito alla correlata problematica di smaltimento dei retentati.

2. I Microinquinanti organici emergenti

2.1 Caratterizzazione generale

La crescente preoccupazione in merito alle tematiche di inquinamento degli ambienti acquatici ha promosso negli ultimi decenni una più approfondita indagine di alcune categorie di microinquinanti per lungo tempo non considerate poiché presenti nelle acque con concentrazioni inferiori alle soglie di rilevabilità dei metodi analitici disponibili.

Il perfezionamento e lo sviluppo dei metodi e dei mezzi di indagine ha consentito di accrescere la precisione delle misure di concentrazione di questi composti, variabili nelle acque da alcuni ng L⁻¹, sino a pochi µg L⁻¹ (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2007 e 2009).

La concomitante presenza di differenti microinquinanti nelle acque superficiali e profonde ha pertanto richiamato l'attenzione della comunità scientifica internazionale, promuovendo nuove ricerche, orientate a classificare e quantificare le reali potenzialità tossicologiche dei "microinquinanti organici emergenti" (noti come EOCs – Emerging Organic Compounds).

Si tratta di un numero assai rilevante di sostanze e prodotti chimici, molto spesso non ancora inseriti in un appropriato quadro normativo. Nel presente lavoro non è stato possibile esaminare tutto l'ampio spettro di questi inquinanti, ma ci si è limitati a quattro classi di maggiore rilevanza sia per la diffusione pressoché ubiquitaria, sia per la rilevanza tossicologica, cercando di riassumerne brevemente le indicazioni fondamentali, le caratteristiche chimico-fisiche e le correlate implicazioni sull'ambiente e sulla salute.

Sono stati quindi presi in considerazione: 1) gli interferenti endocrini (EDCs – Endocrine Disrupting Compounds); 2) i farmaci e i prodotti per la cura e l'igiene personale (PPCPs – Pharmaceuticals and Personal Care Products); 3) gli acidi perfluorurati (PFCs – Perfluorinated Compounds) e 4) i fitofarmaci.

2.2 Effetti sull'ambiente e vie di contaminazione

L'allarme dovuto alla presenza di inquinanti persistenti nelle acque deriva principalmente dalla rapidità e facilità con cui tali sostanze raggiungono le risorse idriche e, da queste, pervengono a contatto con l'uomo attraverso il consumo di acqua potabile. La presenza seppur minima di microinquinanti emergenti a valle dei processi di potabilizzazione ha sollevato negli ultimi anni un crescente allarme in merito al potenziale di tossicità di tali composti, con effetti mutagenici, cancerogeni e in particolare di "interferenza endocrina" nei confronti degli esseri viventi e delle correlate capacità riproduttive.

Recenti osservazioni su animali selvatici hanno rilevato disfunzioni della tiroide (uccelli e pesci), diminuzione della fertilità, fenomeni teratogenici, anomalie metaboliche (per pesci, uccelli e mammiferi), fenomeni di demascolinizzazione e femminilizzazione (pesci e uccelli) e di compromissione del sistema immunitario (in uccelli e mammiferi). Tali informazioni devono essere naturalmente correlate al livello di contaminazione a cui la fauna è esposta, tuttavia la rilevanza tossicologica degli effetti prodotti sugli animali costituisce un pericolo potenziale anche per gli esseri umani. Nelle ultime decadi si è registrato un aumento dell'incidenza di alterazioni e tumori dell'apparato riproduttivo umano (cancro della mammella, prostata e testicolo) ed una diminuzione della fertilità maschile (AMGA, 2011).

Le sostanze considerate nel seguente studio rappresentano un variegato insieme di prodotti eterogenei per caratteristiche chimiche e fisiche, ma accumulate da un'ubiquità di presenza in ambiente e dal grande potenziale di migrazione tra i comparti ambientali: alcuni microinquinanti raggiungono le risorse idriche per effetto del dilavamento superficiale dei terreni agricoli o a causa di sorgenti puntuali di scarico di reflui civili e industriali, trattati dagli impianti di depurazione, spesso con modalità insufficienti a conseguire una specifica eliminazione. La recalcitranza di alcuni composti ai processi fotolitici e biologici di auto-depurazione dei corsi d'acqua si traduce in una diretta persistenza di tali sostanze nelle fonti di approvvigionamento, con relativa presenza nelle acque potabili, seppur con concentrazioni assai limitate (Kleywegt et al., 2011). La presenza nelle acque di falda è principalmente riconducibile allo spandimento dei fanghi di depurazione in agricoltura (pratica in via di scomparsa per una più rigorosa e stringente normativa in merito alla caratterizzazione e all'uso dei fanghi), all'infiltrazione nel sottosuolo dei percolati di discariche non controllate ed eventuali altre dispersioni nel sottosuolo dovute all'uso di fosse settiche, vasche Imhoff e pozzi assorbenti per piccole comunità.

L'insieme delle possibili vie di contaminazione con cui i microinquinanti raggiungono le fonti di approvvigionamento è schematizzato in **figura 2.1**.

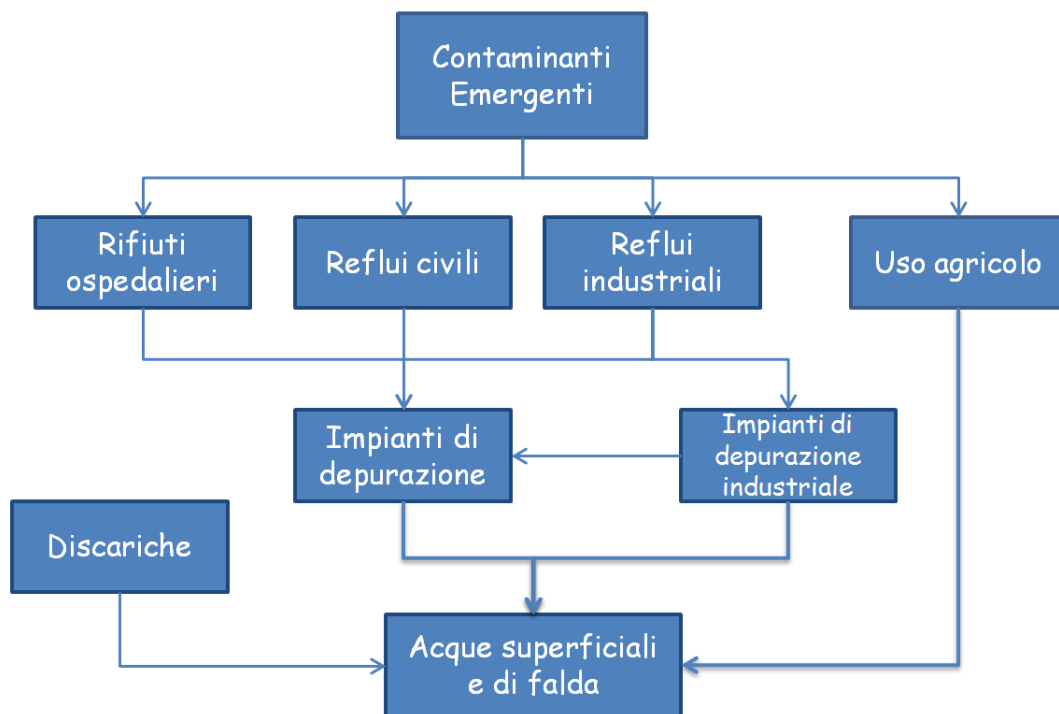


Figura 2.1: fonti di contaminazione ambientale dei microinquinanti in traccia

2.3 Caratterizzazione specifica: gli Interferenti Endocrini (IE)

Come premessa alle trattazioni di questo paragrafo è doveroso richiamare l'attenzione sulla definizione generale di Interferente Endocrino (IE): in occasione del "European Workshop on the Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife", tenutosi a Weybridge, in Inghilterra nel 1996, la comunità scientifica internazionale ha classificato come IE ogni "sostanza che alteri il sistema endocrino o una miscela esogena che agisce sulle funzioni del sistema endocrino, provocando di conseguenza effetti negativi per la salute di un organismo intatto, della sua progenie o delle (sotto)popolazioni".

Gli Interferenti Endocrini possono agire con diverse modalità, influenzando i meccanismi di omeostasi o dando luogo a processi non previsti (in quel momento) nel ciclo vitale.

Tali composti possono imitare l'attività biologica di un ormone legandosi ad un recettore cellulare, provocando un effetto imprevisto che induce la cellula a rispondere allo stimolo ricevuto al momento sbagliato o in grado eccessivo (*effetto agonistico*), oppure associandosi al recettore senza attivarlo, sostituendosi all'ormone naturale eventualmente presente (*effetto antagonistico*). Possono inoltre combinarsi con le proteine di trasporto nel sangue, modificando i livelli di ormoni normalmente presenti ed interferendo con i processi metabolici dell'organismo, influenzando la sintesi o la degradazione degli ormoni naturali (AMGA, 2011). Rientrano in questa classe composti di origine naturale o di sintesi antropica di dissimile natura, tra cui gli ormoni naturali (Estrogeni, il Progesterone e il Testosterone), i fitoestrogeni (presenti nella soia o nei legumi), gli ormoni sintetici (utilizzati come contraccettivi orali), oltre a composti utilizzati per usi industriali nella produzione dei plastificanti (Bisfenolo A) e dei tensioattivi ed emulsionanti (Alchilfenoli).

Nel seguente paragrafo analizzeremo con specifico dettaglio la classe degli estrogeni, suddivisi per ormoni naturali (**17 β -Estradiolo, Estrone ed Estriolo**) e sintetici (**17 α -Ethinil-estradiolo**), ed un secondo gruppo di composti chiamati "xeno-estrogeni" (*de Mes et al., 2005*), sostanze non steroidee con acclarato potenziale estrogenico (**Bisfenolo A, Nonilfenolo e Ottilfenolo**).

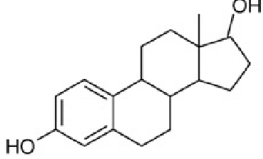
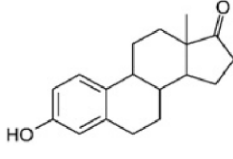
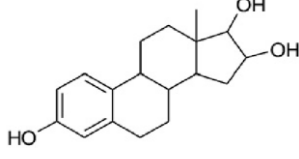
Nei successivi paragrafi verranno invece approfondite altre tre categorie di composti (Farmaci, Acidi Perfluorurati e Fitofarmaci) non direttamente associabili a queste prime: considerando la mancanza di conferme scientifiche che attestino con sicurezza l'estrogenicità di tali sostanze si è preferito affrontarne la descrizione in modo indipendente.

2.3.1 Ormoni naturali

Caratteristiche chimico-fisiche

La struttura molecolare e le altre caratteristiche degli estrogeni sono riassunte in **tabella 2.1**. Il valore pK_a corrisponde alla costante di dissociazione acida e rivela il range di pH (da 10.2 a 10.5) per cui gli ormoni naturali si dissociano, perdendo un atomo di idrogeno dal gruppo fenolico e caricandosi negativamente. Le costanti di ripartizione acqua - ottanolo (Log K_{ow}), superiori a 2.5 e i ridotti valori di solubilità, sono indicatori di una probabile idrofobicità degli estrogeni considerati.

Tabella 2.1: sintesi delle proprietà chimico-fisiche degli ormoni naturali (Schäfer et al., 2011)

	17β-Estradiolo	Estrone	Estriolo
Struttura			
Formula Chimica	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	C ₁₈ H ₂₄ O ₃
MW [g mol⁻¹]	272	270	288
Solubilità [mg L⁻¹]	3.6	13	13
Log Kow	3.94 ¹	3.43 ¹	2.60
pK_a	10.23	10.34	13.44

Origine e utilizzazione

Gli estrogeni sono prodotti dalle ghiandole umane, principalmente da ovaie e testicoli e sono escreti dall'organismo mediante i processi fisiologici. Tali ormoni influenzano la crescita, lo sviluppo, la differenziazione e la funzione dei tessuti periferici dei sistemi riproduttivi femminili e maschili, quali le ghiandole mammarie, l'utero, la vagina, le ovaie, i testicoli, e la prostata. Assumono un importante ruolo nel mantenimento della massa ossea, del sistema cardiovascolare e di quello nervoso centrale (Shimada et al. 2001).

La presenza in ambiente degli estrogeni naturali dipende quasi esclusivamente dalle escrezioni umane ed animali oltre a un utilizzo in ambito medico. L'Estradiolo è difatti un agente comune in terapie di sostituzione ormonale: la quantità di tale ormone commercializzata in prodotti farmaceutici è stata di 2238 kg in Europa nel 2009², con cambiamenti non significativi di produzione negli ultimi tre anni.

In un modello di calcolo per l'acqua potabile negli Stati Uniti, Caldwell et al. (2010) hanno stimato che il 6-10% delle concentrazioni di Estradiolo pervenute nelle risorse idriche sono riconducibili ad un'assimilazione su prescrizione medica.

La quantità di estrogeni naturali, compreso l'Estradiolo (sia in forma libera che coniugata), escretata con le urine o le feci di un individuo, dipende da una serie di fattori quali il sesso, la razza, lo stato ormonale, lo stadio del ciclo mestruale e la gravidanza: in particolare si sono osservati cambiamenti significativi della concentrazione di estrogeni nelle urine durante il ciclo mestruale e la gravidanza.

Alcune prove hanno dimostrato che il bestiame (soprattutto bovini e suini) può contribuire in modo rilevante ad incrementare le concentrazioni di estrogeni nelle acque superficiali (Blok e Wösten, 2000).

Sul totale degli ingressi degli impianti di trattamento delle acque reflue, le donne incinte espellono di gran lunga la maggior quantità di estrogeni naturali, seguita dalle donne in pre-

¹ Fonte: Lai et al., 2000

² Fonte: IMS MIDAS, <http://www.imshealth.com>

menopausa, dagli uomini e dalle donne in menopausa, ed infine dai bambini, che ne espellono un minimo quantitativo (Young et al., 2004).

In **figura 2.2** si riporta una schematizzazione grafica dei rilasci di ormoni naturali e sintetici (17 β -Etinil-estradiolo) suddivisi per fascia d'età e di sesso.

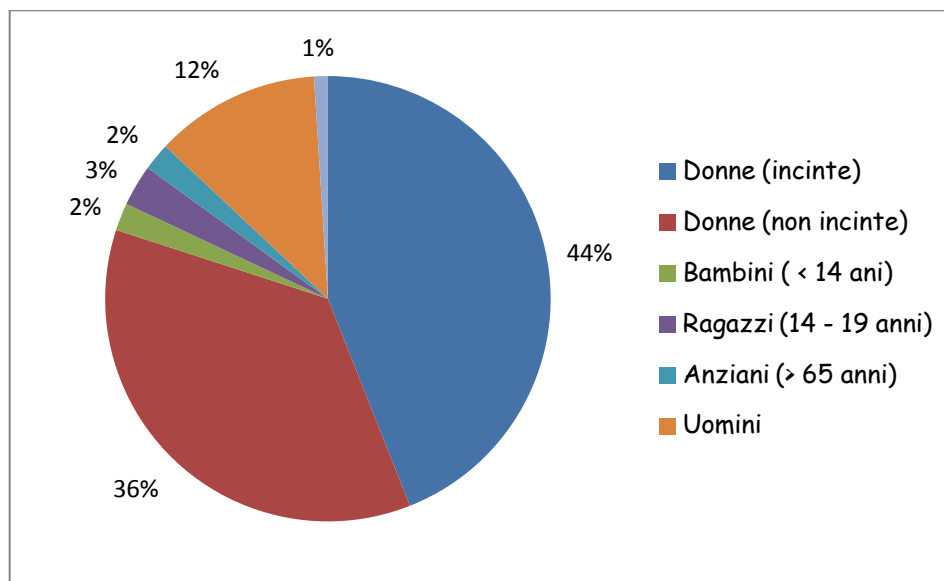


Figura 2.2: contributo dei differenti gruppi della popolazione olandese sul totale degli ormoni naturali e sintetici escreti; tale grafico è riportato dalla ricerca di *de Mes et al.*, (2005) e fa riferimento ad un'analisi condotta nel 2001.

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

L'Estradiolo, l'Estrone e l'Estriolo sono molecole endogene prodotte ed escrete dagli organismi e da sempre presenti in ambiente, tuttavia, il crescente utilizzo di tali composti negli allevamenti e nelle terapie ormonali o contraccettive, ne ha causato un aumento delle concentrazioni e un correlato incremento del rischio ambientale dovuto all'azione estrogenica degli stessi.

In *Metcalfe et al.* (2001) è documentata una classificazione degli ormoni ponendo come riferimento l'Estradiolo a cui è associato il valore di massima potenzialità estrogenica:

17 β -Estradiolo	1
Estrone	0.14
Estriolo	0.037

Dallo studio di *Seki et al.* (2005) sono rintracciabili le soglie NOEL (No Observed Effect Level) per gli ormoni naturali, espresse in ng L⁻¹:

	NOEL
17 β -Estradiolo	0.4
Estrone	< 8
Estriolo	75

Nel caso di **Estradiolo**, la molecola con il massimo effetto estrogenico, il confronto tra i valori di NOEL e le concentrazioni ambientali misurate manifestano un rischio potenziale di esposizione cronica ad agenti che possono causare disfunzioni nell'apparato riproduttivo. La presenza in ambiente di Estradiolo, talvolta maggiore a 1 ng L^{-1} , supera la soglia NOEL, imposta come riferimento per valutare l'assenza di esposizione ad effetti avversi sulla salute dell'uomo. Concentrazioni prossime alle soglie di rilevabilità degli strumenti di indagine ($0.1 - 1 \text{ ng L}^{-1}$) non consentono tuttavia di effettuare uno studio efficace di esposizione cronica.

Una ripetuta e prolungata esposizione ad **Estrone** potrebbe causare effetti cancerogeni, teratogeni e danni al sistema riproduttivo maschile e femminile, in aggiunta ai rischi di interferenza endocrina con gli organi obiettivo (tiroide, ghiandole surrenali ed apparati riproduttivi). Si deve osservare che le concentrazioni riscontrate nelle acque potabili sono generalmente inferiori a 10 ng L^{-1} , pertanto il rischio potenziale di esposizione cronica ad agenti che possono causare disfunzioni nell'apparato riproduttivo è limitato. Ovviamente l'organismo è esposto all'insieme delle molecole ad effetto estrogenico, la cui azione può sommarsi in modo additivo o persino sinergico.

Come ogni altro ormone ad effetto estrogenico una significativa, ripetuta e prolungata esposizione ad **Estriolo** potrebbe danneggiare gli organi obiettivo, tuttavia, il contenuto effetto estrogenico della sostanza, assommato alle ridotte concentrazioni in ambiente (generalmente inferiori a 75 ng L^{-1}), dimostrano per tale molecola un contenuto rischio di potenziali disfunzioni dell'apparato riproduttivo. La contestuale presenza di altri ormoni o composti ad effetto estrogenico potrebbe potenziare in modo sinergico gli effetti avversi cagionati all'organismo.

Rintracciabilità ambientale

Una costante presenza di estrogeni nei rifiuti liquidi ne comporta una presenza negli ambienti acquatici con concentrazioni solitamente modeste, variabili da decimi di ng L^{-1} sino a punte massime di alcune decine di ng L^{-1} . Gli ormoni steroidei vengono eliminati per vie urinarie dagli organismi viventi principalmente come estrogeni coniugati (estrone-3-sulfato) e solo in minima parte in forma "libera", mediante escrezione fecale (*Desbrow, 1998*).

Molti studi dimostrerebbero invece che nell'ambiente acquatico i composti liberi sono presenti a livelli più elevati rispetto alle forme complementari coniugate: la giustificazione risiede nella degradazione dei composti coniugati a liberi, sia durante il trattamento delle acque reflue, sia nei corpi idrici recettori per effetto dei processi di idrolisi enzimatica dei microrganismi presenti (*Rodriguez-Mozaz, 2004*).

Studi condotti sulla qualità delle acque superficiali in Belgio, in Germania, in Olanda e nel Regno Unito hanno osservato concentrazioni di ormoni naturali inferiori al limite di rilevabilità, (minori a 0.1 ng L^{-1}), tuttavia in due casi in Germania le concentrazioni di **Estradiolo** hanno raggiunto valori massimi di 21 ng L^{-1} . Nel fiume Tevere, a un chilometro dalla foce, a valle di piccoli agglomerati urbani (senza o con modesti impianti di trattamento dei liquami), sono stati riscontrati livelli di **Estradiolo** pari a 0.11 ng L^{-1} , di **Estrone** pari a 1.5 ng L^{-1} e di **Estriolo** pari a 0.33 ng L^{-1} (*Baronti, 2000*). Nelle acque del Tamigi l'**Estrone** è stato rilevato a livelli compresi fra 0.2 e 17 ng L^{-1} (*Xiao, 2001*). In 15 corsi d'acqua tedeschi (*Ternes,*

1999) le concentrazioni di **Estrone** variavano fra 0.7 e 1.6 ng L⁻¹, mentre altri estrogeni ricercati (tra cui l'**Estradiolo**) risultano inferiori ai limiti di rilevabilità.

Da quanto reperito in bibliografia sembrerebbe che di tutti gli estrogeni l'**Estrone** sia il composto più frequentemente rilevato e a maggiori concentrazioni nelle acque superficiali. La parziale ossidazione biochimica dell'Estradiolo e la rottura dei legami dei composti coniugati dell'Estrone e dell'Estradiolo potrebbe spiegare la scarsa presenza di questi composti nelle acque (AMGA, 2011).

La sola presenza in tracce di **Estradiolo**, **Estrone** ed **Estriolo** nelle acque profonde è giustificata dalla natura adsorbibile e biodegradabile degli ormoni considerati. La rimozione per trasferimento in fase solida nel suolo e successiva trasformazione biologica, abbatte nel tempo le concentrazioni degli ormoni, determinandone una quasi completa assenza dagli acquiferi, come confermato da un recente monitoraggio sulla qualità delle acque profonde europee, dove il solo **Estrone** viene rilevato con una frequenza dello 0.6% e con concentrazioni massime di 4 ng L⁻¹ (Loos *et al.*, 2010).

I residui di **Estradiolo** e dei suoi metaboliti possono essere adeguatamente ridotti dagli impianti di trattamento dei reflui: un esempio è documentato dallo studio di Adler *et al.* (2001) in cui la concentrazione media di **Estradiolo** in ingresso agli impianti di trattamento in Germania, è risultata di 1 - 2 ng L⁻¹ e di 0.2 - 0.7 ng L⁻¹ in uscita. Risultati simili in Belfroid *et al.* (1999): dalla ricerca emerge un dato di concentrazione media di **Estradiolo** negli effluenti di un depuratore olandese di 0.9 ng L⁻¹.

Limiti normativi

In **tabella 2.2** sono riportati gli standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per **Estradiolo** (SCHER, 2011a), mentre a seguire (**Tabella 2.3**) sono indicati i valori relativi agli standard di qualità per la salute umana, riferiti all'ingestione di alimenti e al consumo di acqua potabile.

Tabella 2.2: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per Estradiolo

EQS proposto in acque superficiali	0.4 ng L ⁻¹ (acque superficiali) 0.04 ng L ⁻¹ (acque marino-costiere)
MAC-EQS proposto in acque superficiali MAC-EQS proposto in acque marino-costiere	Non indicati

Tabella 2.3: standard di qualità (QS) per la salute umana per Estradiolo

Obiettivo da proteggere	Unità	Valore
Salute umana per il consumo di prodotti della pesca	[µg kg ⁻¹ biota ww]	3.04 µg kg ⁻¹
	[µg L ⁻¹]	Non calcolabile per l'incertezza dei dati
Salute umana per il consumo di acqua	[µg L ⁻¹]	Non disponibile

Non sono disponibili standard di qualità ambientale o per la salute umana per **Estrone ed Estriolo**.

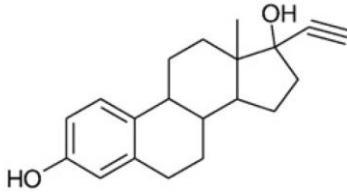
Gli **ormoni naturali** non sono attualmente inclusi né nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001) né nelle linee guida WHO per acque potabili. L'USEPA ha inserito tali sostanze nella terza lista dei contaminanti candidati (CCL3) alla fissazione di valori guida.

2.3.2 Ormoni sintetici

Caratteristiche chimico-fisiche

Valgono per tale estrogeno le stesse indicazioni riportate nel precedente paragrafo sugli ormoni naturali. La struttura molecolare e le altre caratteristiche dell'Etinil-estradiolo sono riassunte in **tabella 2.4**.

Tabella 2.4: sintesi delle proprietà chimico-fisiche di Etinil-Estradiolo (Schäfer et al., 2011)

	17β-Estradiolo
Struttura	
Formula Chimica	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
MW [g mol⁻¹]	296
Solubilità [mg L⁻¹]	4.8
Log Kow	4.15 ³
pK_a	10.25

Origine e utilizzazione

L'Etinil-estradiolo è uno steroide sintetico frequentemente utilizzato come componente nei contraccettivi orali con concentrazioni variabili dai 20 ai 50 mg in ogni pillola. Altre pratiche mediche contemplano l'uso di tale ormone per alleviare i sintomi in menopausa e post-menopausa, nel trattamento dell'ipogonadismo nelle femmine, come metodo palliativo nei neoplasmi maligni del seno e della prostata, nel trattamento di alcune donne con acne e per la sindrome di Turner (HSDB, 2010).

Nel 2000, approssimativamente 100 milioni di donne nel mondo erano abituali utilizzatrici di contraccettivi ormonali combinati (IARC, 2007). L'uso totale di Etinil-estradiolo in Europa nel 2009 è stato di 262 kg⁴, mentre stime dettagliate di vendita per sei paesi europei (Belgio,

³ Fonte: Lai et al., 2000

⁴ Fonte: IMS MIDAS, Database: ESTRO, Q4/2009

Francia, Germania, Italia, Olanda e Regno Unito) sono rintracciabili nello studio di *Hannah et al.* (2009).

Nei Paesi Bassi si stima che circa 1.4 milioni di donne usino la pillola contraccettiva, sulla base di questo è stata calcolata un'emissione giornaliera di 50 grammi (*Vethaak et al.*, 2002).

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

Da *Metcalf et al.*, (2001) è dimostrato un confronto tra i potenziali di estrogenicità di Estradiolo ed Etilnil-estradiolo:

17 β -Estradiolo	1
17 α -Etilnil-Estradiolo	0.38

In *Seki et al.* (2005) è rintracciabile la soglia NOEL (No Observed Effect Level) per l'Etilnil-estradiolo, la cui misura espressa in ng L⁻¹ è < di 0.03

La presenza di ormoni sintetici in aggiunta a quelli naturali nelle fonti di approvvigionamento ha spinto numerosi comitati scientifici ad avanzare l'ipotesi di un potenziale aumento degli effetti avversi che in sinergia queste sostanze potrebbero avere sugli organismi, correlando l'aumento delle concentrazioni ambientali di estrogeni ad una diminuzione della fertilità e un aumento del rischio di cancro in tessuti endocrini sensibili, quali ghiandole mammarie, prostata e testicoli. Sebbene non vi siano conferme scientifiche dei nessi causali di avversità verso gli esseri umani (*Safe 2000*) sussistono in ambiente correlazioni dirette tra concentrazioni di ormoni ed anomalie genetiche e comportamentali nella fauna ittica dei corpi idrici a valle dei punti di scarico dei depuratori. In *Vethaak et al.* (2002) sono documentati casi di femminilizzazione di pesci maschi ed un incremento del fenotipo femminile nel rapporto tra i sessi per esposizione ad estrogeni in soggetti di età prematura. Concentrazioni di 0.5 ng L⁻¹ di Etilnil-estradiolo inducono la produzione di vitellogenina (una proteina responsabile della formazione di ovociti) in trote di sesso maschile dopo un'esposizione di 10 giorni (*Hansen et al.*, 1998). Secondo uno studio condotto nel 2002 dall'Agenzia internazionale per l'Ambiente (EA) la soglia predetta di concentrazioni di Etilnil-estradiolo per cui non si verificano effetti avversi è fissata a 0.1 ng L⁻¹.

Rintracciabilità ambientale

In un recente studio (*Hannah et al.*, 2009) è stata effettuata una valutazione delle concentrazioni predette di Etilnil-estradiolo in acque superficiali: sulla base dei modelli tali valori sono rispettivamente di 0.2 e 0.3 ng L⁻¹ per gli Stati Uniti e per l'Europa. Questi livelli rappresentano stime conservative per l'esposizione a lungo termine.

La sola presenza in tracce di Etilnil-estradiolo nelle acque profonde è giustificata dalla natura adsorbibile e biodegradabile degli ormoni considerati. La rimozione per trasferimento in fase solida nel suolo e successiva trasformazione biologica, abbatte nel tempo le concentrazioni degli ormoni, determinandone una quasi completa assenza dagli acquiferi, come confermato dal recente monitoraggio di *Loos et al.* (2010).

Limiti normativi

In **tabella 2.5** sono riportati gli standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per Etilil-estradiolo (SCHER, 2011b) mentre a seguire (**Tabella 2.6**) sono indicati i valori relativi agli standard di qualità per la salute umana, riferiti all'ingestione di alimenti e al consumo di acqua potabile.

Tabella 2.5: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per Etilil-estradiolo

EQS proposto in [acque superficiali]	0,035 ng L ⁻¹ (acque interne) 0,0035 ng L ⁻¹ (acque marino-costiere)
MAC-EQS proposto in [acque superficiali] MAC-EQS proposto in [acque marino-costiere]	Non derivato

Tabella 2.6: standard di qualità (QS) per la salute umana per Etilil-estradiolo

Obiettivo da proteggere	Unità	Valore
Salute umana per il consumo di prodotti della pesca	[$\mu\text{g kg}^{-1}\text{biota ww}$]	0,0609
	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	0,0009 (acque superficiali e marino-costiere)
Salute umana per il consumo di acqua	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	Non disponibili

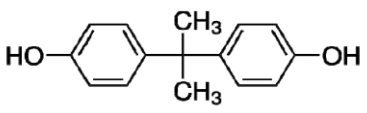
La sostanza non è attualmente inclusa né nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001), né nelle linee guida WHO per acque potabili. L'USEPA ha inserito l'Etilil-estradiolo nella terza lista dei contaminanti candidati (CCL3) alla fissazione di valori guida

2.3.3 Bisfenolo A

Caratteristiche chimico-fisiche

La struttura molecolare e le altre caratteristiche della molecola di Bisfenolo A (BPA) sono riassunte in **tabella 2.7**.

Tabella 2.7: sintesi delle proprietà chimico-fisiche del Bisfenolo A (informazioni rintracciabili nello *European Union Risk Assessment Report, 2010*)

Bisfenolo A	
Struttura	
Formula Chimica	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
MW [g mol ⁻¹]	228,3
Solubilità [mg L ⁻¹]	300
Log Kow	3.4

Origine e utilizzazione

Il Bisfenolo A è una sostanza chimica usata prevalentemente in associazione con altri composti chimici per produrre plastiche e resine. Ad esempio il BPA è usato nel policarbonato, un tipo di plastica rigida e trasparente, a sua volta utilizzata per produrre recipienti in ambito alimentare come le bottiglie per bibite con il sistema del vuoto a rendere, i biberon, le stoviglie di plastica (piatti e tazze) e i recipienti.

Il Bisfenolo A è presente in alcuni processi industriali come monomero intermedio della produzione di resine epossidiche, fenoplastiche e dei poliesteri (*Staples et al., 1998*).

Viene inoltre utilizzato come stabilizzatore o antiossidante per molte categorie di plastica quali il PVC (*Ash and Ash, 1995*). Il BPA può migrare in piccole quantità nei cibi e nelle bevande conservati in materiali che lo contengono.

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

In analogia a quanto esposto nei paragrafi precedenti, dallo studio di *Metcalfe et al. (2001)* è documentato il confronto tra Bisfenolo A ed ormoni naturali e sintetici in funzione del potenziale di estrogenicità. Posto pari a 1 il potenziale della molecola di 17β -Estradiolo, il potere estrogeno del Bisfenolo A è di $2 \cdot 10^{-6}$.

Il ridottissimo potenziale di interferenza endocrina del Bisfenolo A parrebbe escludere il composto dalle discussioni in merito a eventuali rischi per la salute, tuttavia le concentrazioni delle sostanze xeno-estrogene, fino a tre o quattro ordini di grandezza superiori a quelle degli ormoni steroidei, potrebbero condurre ad implicazioni tossicologicamente rilevanti.

Nelle analisi condotte da *Seki et al. (2005)* la soglia NOEL (No Observed Effect Level) per la molecola di Bisfenolo A è stata fissata a 5900 ng L^{-1} .

Sebbene tale molecola eserciti un potenziale estrogenico sugli organismi acquatici decisamente inferiore rispetto agli ormoni naturali, alcuni studi hanno accertato fenomeni di femminilizzazione in varie specie animali (*Metcalfe et al., 2001 e Lindhost et al., 2000*).

Alcune campagne di controllo statunitensi sulla tossicità del Bisfenolo A hanno osservato, da sperimentazione su cavie di laboratorio, un rischio connesso all'esposizione fetale ed infantile con possibili alterazioni cerebrali e comportamentali.

Rintracciabilità ambientale

La contaminazione da Bisfenolo A degli ambienti acquatici si caratterizza di concentrazioni assai variabili con valori minimi nell'ordine delle decine di ng L^{-1} , sino a decimi di mg L^{-1} . La presenza del Bisfenolo A è stata confermata in alcuni fiumi in Austria, Belgio, Svizzera, Germania ed Olanda con concentrazioni fino a 776 ng L^{-1} . In alcuni casi nel Reno e nella Mosa si sono riscontrati valori molto più elevati, senza poter tuttavia risalire alle cause di tale contaminazione (*AMGA, 2011*).

Nello studio di *Boyd et al. (2003)* è documentata la presenza di Bisfenolo A con livelli prossimi al limite di rilevabilità (0.1 ng L^{-1}) sia nelle acque del fiume Detroit (Canada) che in quelle del

lago Pontchartrain, e nel fiume Mississippi (U.S.A.), mentre *Barnes* (2002) ha riscontrato concentrazioni, sempre nel fiume Mississippi, pari a 60 ng L⁻¹.

In merito alla presenza di BPA nelle acque potabili si può osservare quanto segue: i processi di purificazione adottati sono generalmente in grado di operare una rimozione del composto adeguata al conseguimento degli standard di qualità previsti dalla normativa, tuttavia è da osservare come tale contaminante possa essere pervenuto a valle degli stessi trattamenti o in uscita all'impianto per cessione da materiali (tubi in plastica) con cui l'acqua entra a contatto (AMGA, 2011).

Limiti normativi

L'uso del Bisfenolo A nei materiali a contatto con gli alimenti è autorizzato nell'Unione europea ai sensi del Regolamento (UE) 10/2011, riguardante i materiali e gli oggetti di materia plastica in probabile contatto con i prodotti alimentari. La Direttiva 2011/8 proibisce nell'Unione Europea la produzione di biberon per l'infanzia che contengano BPA e vieta la commercializzazione e l'importazione di tali prodotti entro i confini della comunità.

Nel 2010 La Commissione Europea per l'Ambiente ha rilasciato un report di valutazione del rischio connesso a tale composto⁵.

Il Bisfenolo A è inoltre incluso in Annex III (Directive 2008/105/EC) come sostanza soggetta a revisione per una possibile identificazione di pericolo.

In **tabella 2.8** sono riportati gli standard di qualità per la salute umana, riferiti all'ingestione di alimenti e al consumo di acqua potabile.

Tabella 2.8: standard di qualità (QS) per la salute umana per Bisfenolo A

Obiettivo da proteggere	Unità	Valore
Salute umana per il consumo di prodotti della pesca.	[$\mu\text{g kg}^{-1}\text{biota ww}$]	50
	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	40.2
Salute umana per il consumo di acqua	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	Non disponibile

La sostanza non è attualmente inclusa né nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001), né nelle linee guida WHO per acque potabili o in quelle USEPA.

2.3.4 Alchilfenoli (AF)

Caratteristiche chimico-fisiche

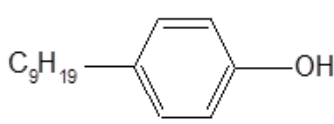
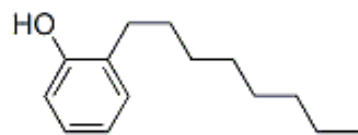
Gli Alchilfenoli (AF) sono composti fenolici con catene alchiliche di varia lunghezza: sono composti idrofobici e sono caratterizzati da elevata persistenza ambientale. Vengono

⁵ Fonte: esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/ADDENDUM/bisphenola_add_325.pdf

considerati microinquinanti ubiquitari dell'ambiente acquatico, ove tendono ad associarsi al particolato e ai sedimenti (Ferrara et al., 2011).

La struttura molecolare e le altre caratteristiche degli Alchilfenoli sono riassunte in **tabella 2.9**.

Tabella 2.9: sintesi delle proprietà chimico-fisiche degli Alchilfenoli

	Nonilfenolo	Ottilfenolo
Struttura		
Formula Chimica	C ₁₅ H ₂₄ O	C ₁₄ H ₂₂ O
MW [g mol⁻¹]	220.3	206.3
Solubilità [mg L⁻¹]	6.23	4.8
Log K_{ow}	4 ⁶	4.6 ⁶
pKa	10.7	10.3

Origine e utilizzazione

Il **Nonilfenolo** è utilizzato come monomero intermedio nella produzione di resine fenoliche ed epossidiche e di stabilizzanti plastici. E' inoltre impiegato nella realizzazione degli Alchilfenoli Poli-Etossilati (APE), in particolare nella forma di Nonilfenolo Poli-Etossilato (NPE). Il NPE è un tensioattivo non-ionico, largamente utilizzato nei detergenti delle industrie tessili e conciari, nelle vernici, nei pesticidi ad uso agricolo e domestico e come emulsionante di diversi prodotti per l'igiene e l'uso personale.

Il **Nonilfenolo** è di gran lunga il composto più importante commercialmente tra gli Alchilfenoli. La presenza di Alchilfenoli (soprattutto NF, in parte minore Ottilfenolo) nei corpi idrici è dovuta ai processi degradativi degli APE che si verificano in essi o negli impianti di depurazione.

L'**Ottilfenolo** è usato nella produzione degli Ottilfenoli etossilati, i quali rappresentano solo il 6% della domanda globale di Alchilfenoli etossilati.

Gli Alchilfenoli vengono inoltre impiegati come agenti antiossidanti anche nella produzione delle plastiche trasparenti utilizzate nell'industria alimentare, al fine di ritardarne l'ingiallimento o l'opacamento: le bevande e gli alimenti che ne vengono a contatto possono risultare contaminati (Ferrara et al., 2001).

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

In *Nimrod e Benson* (1996) è riportata una scala di potenzialità estrogenica, ponendo come riferimento l'Estradiolo, che è il composto dotato dei maggiori effetti in ambiente (**Tabella 2.10**).

⁶ Fonte: Ferrara et al., 2001

Tabella 2.10: comparazione del potere estrogeno degli Alchilfenoli rispetto all'Estradiolo

Composti	Potere estrogenico
17 β -estradiolo	1
NP9EO	0.0000002
NP2EO	0.0000060
NP1EC	0.0000063
NP	0.00009
OP	0.000037

Per quanto concerne il **Nonilfenolo**, sostanza classificata da WFD (Water Framework Directive) come prioritaria e pericolosa, è previsto il bando totale entro due decenni: in questi ultimi anni per effetto di azioni di eliminazione dalle produzioni è stata registrata una forte riduzione delle concentrazioni dagli scarichi.

L'**Ottifenolo** è una sostanza classificata da WFD (Water Framework Directive) come prioritaria, ma non pericolosa. La tossicità acuta è riscontrata per concentrazioni nell'ordine dei mg L⁻¹, mentre quella cronica, con un debole effetto estrogenico, per livelli di decine o centinaia di $\mu\text{g L}^{-1}$.

Si può concludere, come riportato anche in *Wenzel et al. (2003)*, che le acque potabili diano un contributo limitato di esposizione a **Nonilfenolo** e a **Ottifenolo**: in funzione delle concentrazioni nelle acque, la quota assunta dagli organismi non è in grado di generare effetti avversi, anche di carattere estrogenico. Per una valutazione più sicura sono però necessari studi tossicologici di esposizione cronica umana e campagne di misura nelle acque potabili più approfondite.

Rintracciabilità ambientale

Nel complesso il **Nonilfenolo** e loro derivati sono spesso presenti in concentrazioni sino a centinaia di ng L⁻¹ (valori massimi di qualche $\mu\text{g L}^{-1}$). L'**Ottifenolo** e derivati sono presenti a livelli confrontabili con il rispettivo limite di rilevabilità (generalmente 5 ng L⁻¹).

I pochi dati a disposizione non consentono tuttavia, di trarre conclusioni a livello europeo: durante l'ultimo decennio le concentrazioni del Nonilfenolo e relativi derivati, riscontrati nelle acque superficiali di gran parte dei paesi dell'Europa occidentale hanno subito una significativa diminuzione, a seguito delle severe normative imposte alle industrie in merito a un loro impiego nelle formulazioni di detersivi e altri prodotti per uso domestico.

In Austria, Belgio, Germania, Olanda emerge che il **Nonilfenolo** raggiunge livelli maggiori dell'**Ottifenolo** nelle acque superficiali: da 2.72 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 4.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ il primo, da 0.24 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0.27 $\mu\text{g L}^{-1}$ il secondo. Questi due composti sono presenti frequentemente, sia pure a livelli assai inferiori a quelli sopra indicati.

Per quanto riguarda l'acqua destinata al consumo umano, i dati ottenuti dallo studio Europeo di *Wenzel et al. (2003)* riportano concentrazioni di **Nonilfenolo** dai 20 ai 60 ng L⁻¹ e di

Ottifenolo da 1,2 a 4 ng L⁻¹ nelle acque grezze di tre dei quattro acquedotti scelti come casi studio; Nessuna traccia di tali composti è invece risultata presente nelle acque in uscita agli impianti e addotta alla rete acquedottistica.

Ulteriori riferimenti di acque trattate e destinate al consumo umano riportano concentrazioni di **Nonilfenolo** di 15 ng L⁻¹ in Germania e di 85 ng L⁻¹ in Spagna (AMGA, 2011).

Limiti normativi

Gli Alchilfenoli sono inclusi in Annex I (Directive 2008/105/EC): in **tabella 2.11** sono riportati i correlati standard di qualità ambientale (EQS) per sostanze con priorità.

Tabella 2.11: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per gli Alchilfenoli

	Nonilfenolo	Ottifenolo
AA-EQS	0,3 ng L ⁻¹ (acque superficiali) 0,3 ng L ⁻¹ (acque marino - costiere)	0,1 ng L ⁻¹ (acque superficiali) 0,01 ng L ⁻¹ (acque marino - costiere)
MAC-EQS	2,0 ng L ⁻¹ (acque superficiali) 2,0 ng L ⁻¹ (acque marino - costiere)	Non applicabile né per acque superficiali né marino - costiere

Gli Alchilfenoli non sono attualmente inclusi né nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001), né nelle linee guida WHO e USEPA per acque potabili.

2.4 Caratterizzazione specifica: Farmaci di largo consumo

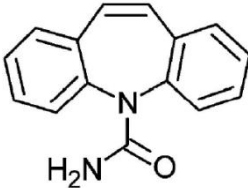
2.4.1 Carbamazepina

Caratteristiche chimico-fisiche

La Carbamazepina (5H-dibenzo[b,f]azepina-5-carbossammide) è una molecola solubile in acqua, molto stabile ai processi fotolitici e scarsamente biodegradabile. Possiede un valore di Log Kow pari a 2.45 (indice di una mediocre adsorbibilità su fase solida) e tende a presentarsi in forma prevalentemente indissociata nei comparti acquatici (pKa di 0.37).

La struttura molecolare e le altre caratteristiche della molecola di Carbamazepina sono riassunte nella seguente **tabella 2.12**.

Tabella 2.12: sintesi delle proprietà chimico-fisiche della molecola di Carbamazepina (*Snyder et al., 2007*)

	Carbamazepina
Struttura	
Formula Chimica	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
MW [g mol⁻¹]	236.3
Solubilità [mg L⁻¹]	18
Log Kow	2.45
pKa	0.37

Origine e utilizzazione

Commercializzata a partire dagli anni Sessanta la Carbamazepina è un analgesico anticonvulsivante e specifico per nevralgia del trigemino. Tale principio attivo è utilizzato come agente terapeutico per il trattamento di epilessia, nevralgia del trigemino, depressione bipolare, psicosi e manie.

L'assunzione di Carbamazepina comporta un assorbimento rapido nel sangue dove è strettamente legata alle proteine: le dosi mediche variano tra gli 8 e 10 mg L⁻¹; valori superiori a 12 mg L⁻¹ sono ritenuti tossici. Tale composto viene somministrato singolarmente o in combinazione con altri farmaci antiepilettici: interazioni con altri medicinali, nonché differenze individuali nell'assorbimento e nel metabolismo possono causare risposte molto variabili (*Cunningham et al., 2010*).

Dalle ricerche bibliografiche (2001-2007) di numerose fonti analizzate nello studio di *Zhang et al.* (2008) è riportato un consumo annuo globale di Carbamazepina pari a 1014 tonnellate.

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

Durante le fasi di ricerca e sviluppo di nuovi prodotti farmaceutici, le autorità di regolamentazione verificano mediante un'analisi rischio-beneficio la sicurezza dei medicinali per i pazienti, ammettendo un rischio accettabile (effetti collaterali) in previsione dei benefici terapeutici del trattamento. Sebbene tale approccio possa assumere rilevanza in ambito medico, esso perde di significato per un'esposizione accidentale ai prodotti farmaceutici, ad esempio, attraverso l'acqua potabile o con il consumo di alimenti prelevati da ambienti acquatici contaminati.

Gli effetti indesiderati connessi all'assunzione di Carbamazepina comprendono vertigini, sonnolenza, instabilità, nausea, vomito e atassia. Di tanto in tanto si osservano reazioni cutanee allergiche e orticaria.

Tale composto è inserito nelle *FDA Pregnancy Categories* (come farmaco con evidenza di rischio fetale umano, ma le cui prestazioni in certe situazioni possono consentirne un utilizzo per donne in gravidanza).

La Carbamazepina è non mutagena *in vitro* e *in vivo* in una varietà di test inclusi colture di linfociti, inoltre non presenta rischi cancerogeni e non ha propensioni alla bioaccumulazione negli organismi. Le poche valutazioni di rischio espositivo attraverso l'acqua potabile suggeriscono un valore guida intorno a 200 µg L⁻¹, comunque molto superiore alle concentrazioni riscontrate normalmente nelle acque potabili. Effetti secondari connessi ad un potenziale effetto estrogenico di tale molecola non sono stati ad oggi approfonditi con sufficiente dettaglio dalla comunità scientifica internazionale (*Cunningham et al., 2010*).

Rintracciabilità ambientale

Da un dettagliato rapporto sulla qualità delle acque europee e americane emerge quanto segue: Su un totale di 2046 fonti di acque superficiali le concentrazioni di Carbamazepina in Europa variano da livelli inferiori al limite di rilevabilità (1-30 ng L⁻¹) sino a valori massimi di 11.6 µg L⁻¹, mentre per i corpi idrici di Canada e Stati Uniti si osservano delle variazioni da alcuni ng L⁻¹ sino a 1.5 µg L⁻¹ (*Cunningham et al., 2010*).

Dati sul territorio italiano riportano per le acque del fiume Po livelli di Carbamazepina compresi in un intervallo tra 126 e 182 ng L⁻¹ per lo studio di *Pojana et al.* (2011) e con concentrazioni di 20 ng L⁻¹ in *Loos et al.* (2010).

Negli scarichi dai depuratori delle acque reflue la Carbamazepina varia tra 500 e 3000 ng L⁻¹, mentre in acque superficiali tale intervallo si riduce tra 2 e 500 ng L⁻¹. Rinvenuta anche in acque sotterranee esibisce concentrazioni tra 20 e 135 ng L⁻¹ (*Zhang et al., 2008*).

Nelle acque potabili il farmaco è stato rilevato in un range da 0.8 a 258 ng L⁻¹ (*Cunningham et al., 2010*).

Limiti normativi

La sostanza non è attualmente inclusa né nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001), né nelle linee guida WHO e USEPA per acque potabili.

La **tabella 2.13** riporta gli standard di qualità per la salute umana per Carbamazepina, riferiti all'ingestione di alimenti e al consumo di acqua potabile.

Tabella 2.13: standard di qualità (QS) per la salute umana per Carbamazepina

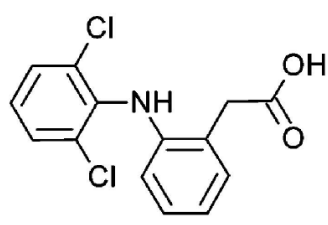
Matrice	Standard di qualità	Fonte
Acqua potabile	Non sono specificati limiti per Carbamazepina in acqua potabile	98/83/EC, D. Lgs. 31/2001
Alimenti	(PNEC ⁷) = 232 µg L ⁻¹ (per bambini) ADI ⁸ = 15.9 µg kg ⁻¹ d ⁻¹	Cunningham, 2010

2.4.2 Diclofenac

Caratteristiche chimico-fisiche

La molecola di Diclofenac è frequentemente riscontrata nelle acque superficiali e sotterranee (**Tabella 2.14**). Essa è caratterizzata da una rapidissima degradazione fotolitica e dati contrastanti sulla rimozione e biodegradazione negli impianti di depurazione. Di controversa natura è la definizione del fattore di ripartizione acqua-ottanolo: sono disponibili in letteratura differenti valori per il parametro Log Kow.

Tabella 2.14: sintesi delle proprietà chimico-fisiche della molecola di Diclofenac (Snyder et al., 2007)

	Diclofenac
Struttura	
Formula Chimica	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
MW [g mol ⁻¹]	296.2
Solubilità [mg L ⁻¹]	23.73
Log Kow	0.7 ⁹ , 1.69 ¹⁰ , 4.6 ¹¹
pKa	4.51

⁷ PNEC – Concentrazione Prevista "Nessun Effetto"

⁸ ADI – Acceptable Daily Intake

⁹ Fonte: Westerhoff et al., 2005 e Snyder et al., 2007

¹⁰ Fonte: Sheyft et al., 2005

¹¹ Fonte: Radjenović et al., 2008

Origine e utilizzazione

Il Diclofenac appartiene alla classe dei Farmaci Antinfiammatori Non Steroidei (FANS), è indicato per malattie reumatiche infiammatorie e degenerative quali: artrite reumatoide, spondilite anchilosante, artrosi, reumatismi non articolari.

Dalle ricerche bibliografiche (2001-2007) analizzate nello studio di *Zhang et al.* (2008) è riportato un consumo annuo globale di Diclofenac pari a 940 tonnellate.

Dati inerenti alla crescita del consumo di farmaci, nello specifico nell'assunzione di Diclofenac, sono rintracciabili in un recente studio condotto da *IMS Health* (2010) sul territorio tedesco: da 67.2 ton anno⁻¹ del 2001 il dato di utilizzazione di tale farmaco ha raggiunto 91.6 ton anno⁻¹ nel 2009, con un significativo incremento durante il biennio 2001-2002.

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

In modo analogo al caso della Carbamazepina, un'esposizione accidentale a Diclofenac attraverso l'acqua potabile o con il consumo di alimenti prelevati da ambienti acquatici contaminati dalla presenza dei principi attivi farmacologici, potrebbero innescare effetti indesiderati in organismi sani, ossia in soggetti per cui tale farmaco non comporterebbe alcun beneficio.

Possibili effetti indesiderati riscontrati riguardano: ulcere peptiche, perforazione o emorragia gastrointestinale, in particolare negli anziani.

Rischi particolari per il consumo umano riguardano principalmente la donna in gravidanza: gli effetti analgesici diminuiscono il livello di prostaglandine, un enzima in grado di sensibilizzare le terminazioni nervose periferiche agli stimoli, in modo da deprimere la trasmissione del dolore. Risultati di studi epidemiologici suggeriscono un aumento del rischio di aborto, di malformazione cardiaca e di gastroschisi dopo l'uso di un inibitore della sintesi delle prostaglandine nelle prime fasi della gravidanza. Il rischio assoluto di malformazioni cardiache aumenta da meno dell'1% fino a circa l'1.5%.

Data la sua diffusione e l'incertezza dovuta alla mancanza di valori guida è necessario un monitoraggio di questa sostanza.

Rintracciabilità ambientale

La molecola di Diclofenac è frequentemente riscontrata nelle acque superficiali e sotterranee. Nelle acque potabili di norma è presente a livello di decine di ng L⁻¹, ma nelle acque superficiali si raggiungono concentrazioni spesso intorno a 1 µg L⁻¹.

In *Zhang et al.* (2008) è documentato il risultato di una ricerca compiuta sugli effluenti di dieci impianti di depurazione delle acque, collocati in cinque differenti paesi dell'Unione Europea: Le concentrazioni rilevate di Diclofenac variano in un intervallo di 140 – 1480 ng L⁻¹, con un valore mediano di 290 ng L⁻¹. Ulteriori studi riportano livelli di contaminazioni di acque superficiali per 25 ng L⁻¹ in Ohio, USA.

Nella ricerca di *Boleda et al.* (2011) le concentrazioni del farmaco nelle acque primarie alimentate ad un impianto di potabilizzazione spagnolo variano in un range di 175 – 292 ng L⁻¹.

Thomas e Hilton (2004) hanno indagato la presenza di Diclofenac in cinque estuari nel Regno Unito e ne hanno riscontrato la presenza con un massimo di 195 ng L⁻¹ ed una media inferiore agli 8 ng L⁻¹. Alla foce del fiume Elba, sul Mare del Nord, è stata rilevata una concentrazione di 6.2 ng L⁻¹.

La scarsa mobilità del Diclofenac potrebbe prevenirne la presenza nelle acque sotterranee, sebbene sia stato rintracciato in alcune campagne di indagine. In sei dei sette pozzi per acque potabili analizzati nel bacino dell'Hérault, nella zona del Mediterraneo, tale farmaco è stato identificato con livelli di circa 2 ng L⁻¹. La concentrazione massima in acque sotterranee è risultata di 380 ng L⁻¹ nel bacino di utenza di un impianto di acqua potabile a Berlino (Zhang et al., 2008).

Limiti normativi

Il composto farmaceutico indicato è regolato dalla Direttiva 2001/83/CE, emanata allo scopo di definire i requisiti generali per la valutazione dei potenziali rischi ambientali indotti dai prodotti medicinali.

In **tabella 2.15** sono riportati gli standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per la molecola di Diclofenac.

Tabella 2.15: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per Diclofenac

EQS proposto in [acque superficiali]	100 ng L ⁻¹ (acque superficiali) 10 ng L ⁻¹ (acque marino-costiere)
MAC-EQS proposto in [acque superficiali]	75 µg L ⁻¹ (acque superficiali)
MAC-EQS proposto in [acque marino-costiere]	7.5 µg L ⁻¹ (acque marino-costiere)

E' stato inoltre proposto un EQS per la protezione dei consumatori secondari di 7 ng L⁻¹, calcolato con fattore di sicurezza pari a 1000, utilizzando un valore BCF (BioConcentration Factor - Fattore di BioConcentrazione) estrapolato per pesci di 147. L'elevato fattore di sicurezza è giustificato dalla mancanza di dati di tossicità cronica per gli uccelli che si nutrono di prede acquatiche.

Per quanto riguarda gli standard di qualità specifici per la salute umana e per le acque potabili non è specificato alcun valore.

La sostanza non è attualmente inclusa né nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001), né nelle linee guida WHO e USEPA per acque potabili.

2.5 Caratterizzazione specifica: Acidi perfluorurati

Caratteristiche chimico-fisiche

I prodotti chimici perfluorurati (PFCs – Perfluorinated Compounds) sono composti alogenati consistenti di uno scheletro di carbonio in cui tutti gli atomi di idrogeno sono sostituiti da atomi di fluoro. Gli acidi perfluorurati sono un ampio e complesso gruppo di sostanze che comprendono acidi carbossilici, sulfonati, sulfonamidi, in cui la catena carboniosa può essere di differente lunghezza (C4, C8, C9, C12, etc.) lineare o ramificata. Tra i numerosi composti perfluorurati, il **perfluorottanosolfonato (PFOS)** e l'acido **perfluorottanoico (PFOA)**, conosciuto anche come "C8", sono i due composti più noti e più studiati in letteratura (*de Voogt et al., 2006*).

A causa delle loro proprietà chimico-fisiche, i composti perfluorurati sono resistenti all'idrolisi, alla fotolisi, alla biodegradazione e non vengono metabolizzati: al limite i polimeri si degradano dando luogo a PFC di peso molecolare inferiore, come il **PFOS**. In particolare tale sostanza non viene metabolizzata né chimicamente, né biologicamente e l'unico modo attualmente conosciuto per degradarla è per incenerimento ad alte temperature (*Swedish Chemicals Inspectorate, 2005*).

L'abbondanza di atomi di fluoro nella struttura molecolare (vedi **Figura 2.3**) rende i PFC resistenti al calore, agli acidi e ad altre forze che tipicamente degradano i microinquinanti: il legame carbonio-fluoro ha un'energia di legame molto forte che contribuisce alla stabilità e all'inerzia chimica e termica di questi composti. Tali sostanze hanno un basso punto di ebollizione e una debole tensione superficiale, perciò sono sostanze chimiche estremamente resistenti, che solubilizzano difficilmente nell'acqua e nel grasso.

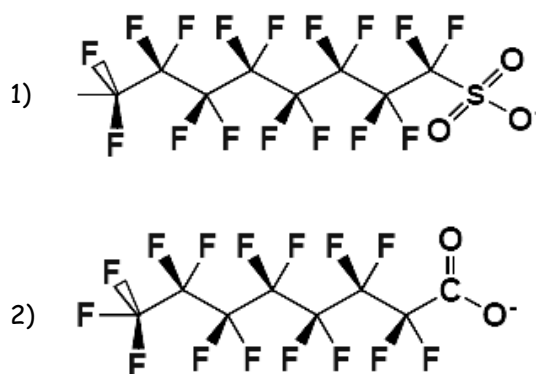


Figura 2.3: struttura di PFOS (1) e PFOA (2) – (*Gazzotti et al., 2007*)

Origine e utilizzazione

I PFC non sono naturalmente presenti in ambiente, tuttavia possono essere rintracciati nella forma semplificata di composti organici monofluorurati, prodotti da alcune specie di piante e funghi oppure rilasciati in tracce durante le attività vulcaniche ed altri processi geochimici. La maggioranza dei composti perfluorurati riscontrati nell'ambiente hanno dunque un'origine antropica (*Gazzotti et al., 2007*).

Prodotti commercialmente a partire dagli anni Cinquanta, **PFOS** e **PFOA** vennero usati per le peculiari qualità idrofobiche e lipofobiche in ambito industriale nella creazione di liquidi inerti a bassa tensione superficiale e superfici solide antiaderenti. Usati come emulsionanti e surfattanti vennero introdotti nella lavorazione di superfici repellenti all'acqua e all'olio per imballaggi e tessuti, la produzione di tensioattivi e di schiume antincendio, di materiali isolanti per le telecomunicazioni e di cosmetici (*Prevedouros et al., 2006*).

I PFC vennero impiegati nei processi di lavorazione di rivestimenti resistenti alle macchie per pelli, tappeti e tappezzerie, come componenti inerti nei pesticidi, nei contenitori per cibo o nella produzione di padelle antiaderenti (il **PFOA** viene a tutt'oggi utilizzato nella lavorazione del politetrafluoroetilene - PTFE, meglio noto con il nome commerciale di Teflon®), nelle pellicole fotografiche, negli shampoo e nelle chiusure lampo (*Comitato economico e sociale europeo, 2006*).

In tutto il mondo, negli anni precedenti al 2000, in particolare negli Stati Uniti, in Europa e in Giappone, vennero prodotte circa 4500 tonnellate annue di **PFOS** e sostanze correlate. Nel 2000 in uno studio condotto dall'OECD, le emissioni annue stimate riportavano una produzione di circa 174 tonnellate, mentre nel 2004 dopo una netta riduzione del loro utilizzo su scala mondiale, diminuirono a 10 tonnellate. Nel 2002 l'azienda 3M, la maggior produttrice a livello mondiale di questi composti, ha volontariamente messo al bando tali sostanze dalle produzioni industriali (*Comitato economico e sociale europeo, 2006*).

Sebbene la produzione di **PFOS** e **PFOA** sia stata messa al bando durante il biennio 2000-2002 negli USA e in Europa (*OECD, 2002*), la presenza di tale composto chimico è tuttora confermata, giacché largamente applicata nella lavorazione dei fluoro-polimeri.

Una complicata e graduale eliminazione dell'uso di **PFOA** è prevista per il 2015 (*USEPA, 2009*).

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

Il Comitato Scientifico dei Rischi Sanitari ed Ambientali Europeo (SCHER) ha concluso che il **PFOS** risponde ai criteri per poter essere classificato come altamente persistente, con un'elevata tendenza al bioaccumulo e molto tossico. Il **PFOS** presenta inoltre un potenziale di propagazione a lunga distanza nell'ambiente e soddisfa quindi tutti i criteri per poter essere considerato come inquinante organico persistente (POP) ai sensi della Convenzione di Stoccolma, come risulta da uno studio condotto nel 2002 dall'OECD.

Studi recenti hanno dimostrato la diffusione globale delle sostanze perfluorate: differenti PFC sono stati ritrovati da numerosi studiosi in acque superficiali, acque potabili, pesci, molluschi, uccelli e mammiferi in varie zone geografiche. Concentrazioni allarmanti di **PFOS** e di sostanze correlate sono state rinvenute in zone molto distanti dalle fonti antropogeniche, come negli oceani e negli animali delle zone artiche (*Swedish Chemicals Inspectorate, 2005*).

L'esposizione dell'uomo ai PFC non è ancora completamente nota: potenziali vie sono l'aria, l'acqua, la polvere e gli alimenti. In particolare il pesce sembra essere un'importante fonte di esposizione a **PFOA** e **PFOS** per l'uomo: la concentrazione del composto accumulato nel fegato di questo alimento raggiunge concentrazioni significative, con un fattore di bioconcentrazione cinetica compreso tra 1000 e 4000. (*EFSA, 2008*).

Recenti studi epidemiologici hanno dimostrato la presenza di **PFOA** e **PFOS** non solo nel siero di lavoratori addetti alla produzione di sostanze fluorochimiche, ma anche nel siero della popolazione americana, con valori di positività al di sopra del 90% (*Begley et al., 2005; Calafat et al., 2007*).

Anche la tossicità di tali composti, soprattutto nei confronti dell'uomo, non è ancora chiara e nota. Alcuni studi hanno valutato che l'esposizione a ripetute dosi di **PFOS** si manifesta con epatotossicità e mortalità in ratti e scimmie: effetti significativi includono la tossicità nello sviluppo ed alterazioni degli ormoni tiroidei e dei livelli delle lipoproteine ad alta densità (HDL). Dati epidemiologici hanno sottolineato un'associazione tra l'esposizione al **PFOS** e l'incidenza di cancro alla vescica nell'uomo (*OECD, 2002*).

Tale sostanza ha inoltre dimostrato, in seguito a somministrazioni ripetute a basse concentrazioni, una tossicità sub-cronica verso i mammiferi e una riduzione della sopravvivenza neonatale, probabilmente dovuta all'inibizione dello sviluppo polmonare. Il **PFOS** è inoltre tossico per gli organismi acquatici (*Swedish Chemicals Inspectorate, 2005*).

Il **PFOA** presenta una moderata tossicità acuta: dagli studi di tossicità sub-acuta e cronica risulta che tale composto sia principalmente tossico per il fegato e che possa causare danni sullo sviluppo e sulla riproduzione anche a dosaggi relativamente bassi negli animali di laboratorio. Gli studi epidemiologici nei lavoratori esposti a **PFOA** non sembrano indicare un maggiore rischio di cancro. Alcune indagini hanno evidenziato una connessione tra esposizione a **PFOA** ed elevati livelli di colesterolo e trigliceridi, oppure variazioni degli ormoni tiroidei, ma nel complesso non emerge una tendenza chiara e costante nel tipo di alterazioni (*EFSA, 2008*).

Rintracciabilità ambientale

Le concentrazioni misurate di **PFOS** nelle acque potabili italiane sono nell'ordine dei ng L⁻¹, assai inferiori ai limiti fissati per le acque potabili che sono dell'ordine di 100-500 ng L⁻¹. Per quanto riguarda la molecola di **PFOA**, le concentrazioni massime misurate nelle acque potabili sono nell'ordine di alcune decine di ng L⁻¹, specie in bacini assai coinvolti da fenomeni di scarico diretto di industrie produttrici. Questi valori sono inferiori, ma solo di un ordine di grandezza, ai limiti normativi fissati per le acque potabili, che sono dell'ordine di 500 ng L⁻¹. Vi è però ancora una notevole incertezza nella determinazione di questi limiti, poiché sono necessari ulteriori approfondimenti per verificare gli effetti a lungo termine in studi epidemiologici umani.

Limiti normativi

In seguito alla crescente attenzione verso i PFC, anche la Comunità Europea si sta attivando per regolare la produzione e l'utilizzo di tali sostanze, con l'intento di diminuirne l'emissione in ambiente. Nel Dicembre del 2006 è stata pubblicata la prima Direttiva europea relativa alle restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso del **PFOS** (Direttiva 2006/122/CE), in cui viene anche considerata l'opportunità di valutare analoghe restrizioni nei confronti del **PFOA**. D'altra parte, l'utilizzo di sostanze chimiche fluorurate per materiali destinati al

contatto con alimenti, quali ad esempio il PTFE, è consentito in molti paesi tra cui l'Europa (Tabella 2.16, Begley et al., 2005).

Tabella 2.16: esempi di limiti per PFOS nelle acque potabili nella normativa di alcuni Paesi

0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$	USA
0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$	UK
0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$	Germania
0.53 $\mu\text{g L}^{-1}$	Paesi Bassi

In merito alla molecola di **PFOS** si riportano in **tabella 2.17** gli standard di qualità in ambiente (EQS) e in **tabella 2.18** gli standard per la salute umana (QS), riferiti all'ingestione di alimenti e al consumo di acqua potabile.

Tabella 2.17: standard di qualità in ambiente (EQS) proposti per PFOS

EQS	0,65 ng L^{-1} (acque interne) 0,13 ng L^{-1} (acque marino-costiere)
MAC-EQS	36 $\mu\text{g L}^{-1}$ (acque interne) 7,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (acque marino-costiere)

Tabella 2.18: standard di qualità (QS) per la salute umana per PFOS

Obiettivo da proteggere	Unità	Valore
Salute umana per il consumo di prodotti della pesca.	$[\mu\text{g kg}^{-1}\text{biota ww}]$	9.1
	$[\text{ng L}^{-1}]$	0,065 ng L^{-1} (acque superficiali) 0,013 ng L^{-1} (acque marine-costiere)
Salute umana per il consumo di acqua	$[\mu\text{g L}^{-1}]$	0,1-0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$

La sostanza non è attualmente inclusa né nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001), né nelle linee guida WHO per acque potabili.

In merito alle normative per il controllo delle concentrazioni di **PFOA** non è a tutt'oggi disponibile alcuno standard di qualità ambientale. La sostanza non è attualmente inclusa né nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D.lgs 31/2001), né nelle linee guida WHO per acque potabili.

2.6 Caratterizzazione specifica: fitofarmaci

2.6.1 Bentazone

Caratteristiche chimico-fisiche

La contaminazione da pesticidi delle acque superficiali e profonde sta attraendo una crescente preoccupazione globale: in questa categoria rientrano numerose sostanze e composti dalla natura chimica piuttosto eterogenea, accumulati dallo scopo per cui vengono prodotti.

I pesticidi sono sostanze chimiche, naturali o di sintesi, utilizzate in agricoltura per l'eliminazione sistematica di determinate specie viventi ritenute nocive per le colture, quali batteri, muffe, funghi, insetti, topi e qualsiasi altra specie ritenuta dannosa.

Il Bentazone (**Tabella 2.19**) è un inquinante organico polare con proprietà idrofiliche, è molto solubile, poco bioaccumulabile e non è soggetto a volatilizzazione dal corpo idrico. Dato il ridotto valore della costante di dissociazione acida pKa pari a 3.3, tale sostanza appare negli ambienti acquatici in forma prevalentemente anionica (*Liu et al., 2011*).

Tabella 2.19: struttura molecolare e proprietà del Bentazone (*Liu et al., 2011*)

	Bentazone
Struttura	
Formula Chimica	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S
MW [g mol⁻¹]	240.28
Solubilità [mg L⁻¹]	500
Log Kow	1.67 ¹²
pK_a	3.3

Origine e utilizzazione

Il composto chimico appartiene al gruppo delle triazine ed è anche noto con il nome commerciale di Basagran, un erbicida selettivo utilizzato come trattamento post-emergenza per molte piante infestanti a foglia larga e Ciperacee (Dicotiledoni). Da uno studio emerge come tale erbicida possa difatti bloccare i processi di fotosintesi delle piante appartenenti alla classe delle Dicotiledoni, mediante l'inibizione del processo di trasporto degli elettroni (*Huber and Otto, 1994*).

Viene impiegato principalmente per il controllo delle graminacee e per molte specie di colture usate come cibo o mangime, quali fagioli, erba medica, mais, arachidi, piselli, asparagi, cereali,

¹² Fonte: Caus et al., 2009

peperoni, menta piperita, riso e sorgo. Il Bentazone è altresì diffusamente utilizzato anche per colture ad uso non alimentare bensì decorativo: prati ornamentali e tappeti erbosi (*Garrido et al., 2009*).

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

Tale sostanza è dannosa se ingerita o assorbita attraverso la pelle, provoca inoltre una moderata irritazione agli occhi: il contatto con gli indumenti e con tali organi deve essere pertanto evitato. Dal database eco-tossicologico sulle sostanze chimiche del Ministero dell'Ambiente il Bentazone risulta inoltre nocivo per gli organismi acquatici, in quanto può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente.

Rintracciabilità ambientale

Gli erbicidi, per effetto di una maggiore solubilità e minor adsorbibilità nel suolo rispetto ai pesticidi, filtrano più facilmente nel sottosuolo. Un recente studio condotto sul monitoraggio della qualità delle acque sotterranee europee ha rintracciato concentrazioni medie di Bentazone pari ad un centinaio di ng L^{-1} ed un valor massimo di $10 \mu\text{g L}^{-1}$, con una frequenza di rintracciabilità nei campioni analizzati del 32% ed un limite di rilevabilità di 0.4 ng L^{-1} (*Loos et al., 2010*). La presenza di tale erbicida sia in acque superficiali che profonde è anche confermato dalla ricerca di *Streat e Horner (2000)*.

Secondo il rapporto ISPRA 114/2010 la contaminazione da Bentazone sul territorio italiano si concentra nelle zone risicole del Piemonte e della Lombardia. Residui sono presenti nel 18% dei punti di controllo delle acque sotterranee, e nel 15.6% dei casi con valori superiori al limite di $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$. I dati dell'indagine presentano campioni con concentrazioni massime fino a $26 \mu\text{g L}^{-1}$, che suggeriscono la necessità di monitorare questa sostanza, anche se i valori guida WHO ($300 \mu\text{g L}^{-1}$) sono nettamente superiori alle concentrazioni ambientali misurate.

In accordo con le informazioni di cui sopra L'ARPA Lombardia (Circolare del 21 maggio 2002) ha individuato il Bentazone come parametro addizionale da monitorare nelle acque sotterranee.

Limiti normativi

La legislazione dell'Unione Europea include la molecola di Bentazone in Annex III (Directive 2008/105/EC) come sostanza soggetta a revisione per una possibile identificazione di pericolo e sancisce con la Direttiva 2006/118/EC gli standard di qualità per le acque sotterranee in merito alle sostanze attive nei pesticidi, includendo i principali metaboliti e prodotti di degradazione e reazione. La sostanza non è attualmente inclusa nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001), tuttavia, è possibile considerare il limite generico di $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, valutato come standard di qualità per acque destinate al consumo umano.

La normativa italiana impone con il D.M. 9 Marzo 2007 delle restrizioni nell'uso del Bentazone in alcuni siti del Piemonte designati come vulnerabili, mentre con il D.M. 14 Aprile 2009 stabilisce per tale composto uno standard di qualità ambientale, espresso come valore medio

annuale per le acque superficiali interne e per altre acque superficiali (rispettivamente di 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$).

La **tabella 2.20** riporta gli standard di qualità per la salute umana, riferiti all'ingestione di alimenti e consumo di acqua potabile:

Tabella 2.20: standard di qualità (QS) salute umana - alimenti ed acque potabili

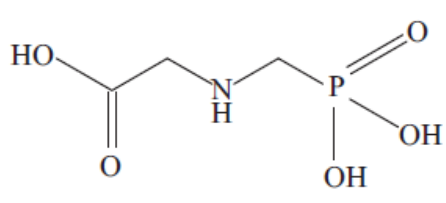
Standard esistenti per acque potabili	0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$	Direttiva 98/83/EC
Altre linee guida	300 $\mu\text{g L}^{-1}$	W.H.O. (2004)
	MCL: 18 $\mu\text{g L}^{-1}$	California (1999)

2.6.2 Glifosate

Caratteristiche chimico-fisiche

Il Glyphosate (**Tabella 2.21**), in italiano Glifosate (N-(fosfonometil)glicina), è un composto estremamente solubile ed è caratterizzato da un coefficiente di ripartizione K_{ow} decisamente basso; è stabile all'idrolisi e si degrada parzialmente per effetto di reazioni fotolitiche o biologiche in ambiente aerobico e anaerobico con susseguente formazione del relativo metabolita (AMPA).

Tabella 2.21: struttura molecolare e proprietà del Glifosate (*Liu et al., 2011*)

Glifosate	
Struttura	
Formula Chimica	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$
MW [g mol⁻¹]	169.1
Solubilità [mg L⁻¹]	$1.2 \cdot 10^4$
Log K_{ow}	-3.2 ¹³
pK_a	0.8, 2.22, 5.44, 10.13

Origine e utilizzazione

Il Glifosate, commercialmente diffuso in qualità di erbicida totale (non selettivo), rappresenta uno dei composti chimici maggiormente utilizzati su scala globale, per il trattamento dei terreni ad uso agricolo (colture arboree ed erbacee) o con differente destinazione d'uso (industriali, civili, argini, scoline, ecc.).

¹³ Fonte: Goss e Hopkinson, 1997

Venne introdotto nei primi anni Settanta dalla compagnia chimica statunitense Monsanto e costituisce il 60% delle vendite mondiali di erbicidi ad "ampio spettro"; negli anni 2000 si stima che la produzione del composto ammontasse a 70000 tonnellate (*Allan T. Woodburn, 2000*).

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

Il composto è velenoso per gli esseri umani e si manifesta con sintomi avversi quali irritazioni alla pelle e agli occhi, nonché dermatiti, eczemi, problemi cardiaci, respiratori e reazioni allergiche.

Una completa rassegna dei numerosi effetti tossici acuti prodotti dal Glifosate sull'uomo è rintracciabile nel lavoro di *Buffin e Topsy (2001)*. Nel recente studio di *Benachour et al. (2009)* emerge che il Glifosate prodotto dalla compagnia Monsanto sia altamente tossico per le cellule umane a concentrazioni ampiamente inferiori a quelle previste come soglia raccomandata in campo agricolo.

Rintracciabilità ambientale

Il diffuso e massiccio utilizzo di Glifosate ha generato nell'ultimo decennio una crescente preoccupazione in merito alle problematiche ambientali che tale composto è in grado di esercitare sull'ambiente e sugli esseri viventi.

Le vie principali di contatto consistono in un'esposizione diretta durante le fasi di lavorazione ed utilizzazione del prodotto ed indirettamente in una contaminazione delle acque per effetto di un dilavamento superficiale dei terreni trattati con erbicidi e successivo scarico del microinquinante nei corpi idrici o in falda per infiltrazione (*Solomon et Thompson, 2003*).

Gli svariati campi e tempi di applicazione della sostanza fanno sì che il Glifosate possa potenzialmente raggiungere le acque superficiali attraverso diverse vie, quali il trasporto degli spray, il dilavamento delle superfici agricole ed il run-off urbano.

Un'indagine europea condotta nel 2009 sulle acque superficiali e profonde ha riportato i seguenti risultati: la presenza di Glifosate è stata ricercata in 50000 campioni prelevati da acque superficiali di oltre 3800 siti (1993-2009), rintracciata nel 30% dei casi e nel 23% delle analisi con concentrazioni superiori a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$.

La presenza di tale erbicida nelle acque profonde, su un campione di 36000 prelievi provenienti da 9000 siti, differenti (1993-2009) è confermata nell'1.3% dei casi e nello 0.7% con concentrazioni superiori a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$.

La situazione italiana (nel periodo 2005-2007) rivela una contaminazione delle acque superficiali con concentrazioni di Glifosate nel 20% dei casi superiori a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, nell'1.8% con valori maggiori di $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e con un massimo di $11 \mu\text{g L}^{-1}$. La qualità delle acque profonde risulta insoddisfacente solo per 5 campioni (1.2% delle analisi), dove il Glifosate supera il limite di $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, registrando un massimo di $1.2 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Horth and Karen, 2009*).

Limiti normativi

La sostanza non è attualmente inclusa nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001), che prevede il limite generico di $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ per gli antiparassitari singoli e $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ per antiparassitari totali. Non sono stabiliti valori guida poiché le concentrazioni sono molto inferiori a quelle considerate a rischio per la salute.

Glifosate è incluso in Annex III (Directive 2008/105/EC) come sostanza soggetta a revisione per una possibile identificazione di pericolo.

La **tabella 2.22** riporta gli standard di qualità per la salute umana, riferiti all'ingestione di alimenti e al consumo di acqua potabile:

Tabella 2.22: standard di qualità (QS) salute umana - alimenti ed acque potabili

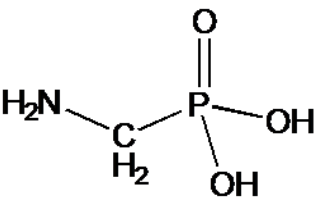
Standard per acque potabili	$0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (pesticidi)	Direttiva 98/83/EC
Altre linee guida	$900 \mu\text{g L}^{-1}$ (WHO health standard basato su una soglia ADI di $0.3 \text{mg kg}^{-1} \text{BW d}^{-1}$)	WHO (2011)

2.6.3 AMPA (Acido Amino - Metil - Fosfonico)

Caratteristiche chimico-fisiche

AMPA (**Tabella 2.23**) è il più semplice elemento di un esteso gruppo di composti chimici contenenti un gruppo chimico $\text{N-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$, meglio conosciuti come amino-metilen-fosfonati.

Tabella 2.23: struttura molecolare e proprietà per AMPA

AMPA	
Struttura	
Formula Chimica	$\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$
MW [g mol⁻¹]	111

Origine e utilizzazione

Tale sostanza è usata come additivo nei detersivi e come agente sequestrante per la prevenzione dei depositi in caldaie o sistemi di raffreddamento.

Il Glifosate si degrada per effetto dei microrganismi presenti nel suolo e nell'acqua a biossido di carbonio e altri prodotti naturali. AMPA è l'unico metabolita che viene prodotto in quantità significative durante i processi di degradazione. La trasformazione biologica dell'erbicida comporta pertanto una conversione delle moli del reagente in equivalenti molecole di AMPA.

La quantità di tale composto è direttamente correlata a quella del precursore ed è rintracciabile nelle acque superficiali a causa di fenomeni di dilavamento delle superfici.

Altri quattro aminometilfosfonati sono largamente utilizzati in Europa e sono quindi possibili sorgenti di AMPA: ATMP (riscaldamento/condizionamento industriale), EDTMP (detergenti di lavanderia), HDTMP (riscaldamento/condizionamento industriale) e DTPMP (detergenti). Il volume totale di fosfonati usati in Europa non è conosciuto, ma si stima essere intorno a 10000 - 50000 tonnellate l'anno, di cui 12000 di ATMP, HDTMP e DTPMP sono usati come detergenti casalinghi e prodotti di pulizia (HERA, 2004).

Implicazioni sulla salute e sull'ambiente

I dati di monitoraggio mostrano che AMPA non rappresenta un problema per i produttori di acqua potabile. Pur in carenza di dati ecotossicologici, con buona sicurezza si può affermare che la tossicità di AMPA è sicuramente inferiore a quella della molecola Glifosate, per la quale sono stati indicati valori guida WHO di 900 µg L⁻¹.

Rintracciabilità ambientale

L'indagine condotta da *Horth e Karen* (2009) sulle acque europee superficiali e profonde ha riportato i seguenti risultati: la presenza di AMPA è stata ricercata in 34000 campioni prelevati da acque superficiali di oltre 28000 siti (1997-2009) e rintracciata nel 50% dei casi, nel 45% delle analisi con concentrazioni superiori a 0.1 µg L⁻¹. La presenza del composto nelle acque profonde, su un campione di 28000 prelievi provenienti da 8000 siti differenti (1993-2008), è confermata nell'1.7% dei casi e nello 0.9% con concentrazioni superiori a 0.1 µg L⁻¹.

Limiti normativi

AMPA è incluso in Annex III (Directive 2008/105/EC) come sostanza soggetta a revisione per una possibile identificazione di pericolo.

Gli standard di qualità per la salute umana di acque potabili non sono disponibili per tale contaminante, in quanto la sostanza non risulta inclusa nella Direttiva Acque Potabili (98/83/EC, D. Lgs. 31/2001), tuttavia vale il limite generico di 0.1 µg L⁻¹ per gli antiparassitari singoli e 0.5 µg L⁻¹ per antiparassitari totali.

L'agenzia americana per l'ambiente (EPA) non include AMPA né nella lista delle sostanze regolate per le acque potabili né in quella per le sostanze candidate.

Dagli standard nazionali sulla qualità delle acque emerge un valore di 96 µg L⁻¹ e di 79.7 µg L⁻¹, rispettivamente per Germania e Paesi Bassi (ETOX, 2007).

3. I trattamenti di potabilizzazione

Il seguente capitolo presenta una sintesi dei trattamenti di potabilizzazione per una più agevole comprensione dei risultati riportati nella prossima sezione circa i metodi di rimozione dei microinquinanti organici emergenti.

I processi considerati costituiscono i trattamenti di potabilizzazione in grado di rimuovere con maggiore o minore efficienza i microinquinanti organici analizzati.

Le tecnologie esaminate sono: 1) la chiarificazione e sedimentazione; 2) la filtrazione a sabbia; 3) l'ossidazione chimica; 4) la disinfezione a raggi ultravioletti; 5) i processi di ossidazione avanzata; 6) l'adsorbimento con carbone attivo e 7) i metodi separativi a membrana.

Sebbene tali processi vengano prevalentemente applicati alle acque superficiali, possono essere utilizzati anche per il trattamento di acque sotterranee. Non sono stati invece considerati i trattamenti di rimozione della durezza dalle acque profonde (di falda artesiane), per i quali si rimanda ai testi citati in bibliografia.

3.1 Chiari - flocculazione e Sedimentazione (CFS)

E' un processo applicato per eliminare la torbidità. Nelle acque di fiumi e laghi possono essere presenti *sostanze sospese*, costituite da particelle (di dimensioni comprese tra 0.1 e 1 μm), suddivisibili in solidi sedimentabili (rimovibili per semplice decantazione) e solidi sospesi (eliminabili solo per filtrazione). Tali acque contengono inoltre *composti disciolti* (ioni poli e monovalenti) e *dispersioni colloidali*, un insieme di particelle di dimensioni dell'ordine di 10^{-7} - 10^{-5} cm.

La torbidità è data dalla presenza dei colloidi e del materiale in sospensione non sedimentabile (tra cui si annoverano sabbia sottile, sostanze organiche, alghe, plancton e batteri) e viene misurata in NTU (unità di torbidità nefelometriche).

Il processo di chiarificazione si concentra sulla destabilizzazione delle condizioni di equilibrio elettrostatico delle sospensioni colloidali e successiva rimozione degli aggregati per sedimentazione o, in alternativa, per filtrazione. Tale stadio consegue peraltro l'eliminazione contestuale di una parte della carica batterica e delle microalghe, oltre ad alcuni inquinanti e composti odoriferi, intrappolati nella risultante struttura fioccosa e rimossi per precipitazione. Le dispersioni colloidali sono prevalentemente costituite da micelle di argilla cariche negativamente e molto stabili in soluzione in virtù dei legami che tali particelle sono in grado di esercitare con gli ioni disciolti. Secondo il modello del "doppio strato" sono difatti individuali due zone nell'intorno del colloide: la prima, definita di "strato rigido", è costituita principalmente da un addensamento di ioni positivi (contro-ioni) legati per affinità elettrostatica alla superficie della particella; la seconda, detta di "strato diffuso", è di maggior dimensione rispetto alla prima e si costituisce di una "nuvola" di omo-ioni (elettronegativi) e contro-ioni che tendono a bilanciarsi progressivamente con un allontanamento dalla particella. Il processo di chiari-flocculazione interrompe questo equilibrio tra cariche attraverso l'aggiunta in soluzione di elettroliti che provocano la *coagulazione* delle particelle (con perdita dell'acqua legata, ossia delle molecole di solvente traslate nello strato diffuso) e

sussequente *flocculazione* in agglomerati di dimensioni relativamente maggiori delle singole micelle.

I fiocchi di colloidi ed altri composti inglobati vengono rimossi per *sedimentazione* sul fondo di bacini di decantazione oppure separati dal solvente mediante uso di opportune unità di filtrazione. Il processo di chiari-flocculazione è schematizzato in **figura 3.1**:

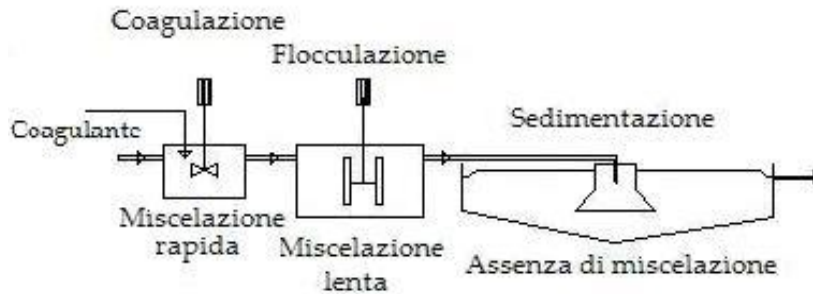


Figura 3.1: Schema a blocchi del processo di chiari-flocculazione

La scelta del tipo di coagulante (vedi **Tabella 3.1**), basata su principi di carattere igienico, tecnologico ed economico, viene conseguita mediante prove sperimentali di laboratorio (jar-test) su campioni di acqua da sottoporre al trattamento, da cui emerge inoltre il dosaggio più appropriato al conseguimento delle efficienze di progetto.

La fase di *coagulazione* viene conseguita con aggiunta dei reagenti ad una vasca a miscelazione rapida: la forte agitazione è necessaria al conseguimento di un'omogenea dispersione dell'elettrolita in soluzione e conseguente formazione dei coaguli. I tempi di ritenzione idraulica nella *vasca di contatto* possono variare da 1 a 3 minuti.

Per dimensionare i mezzi di miscelazione si considera che la potenza "P" dei mixer o delle turbine deve fornire un gradiente di velocità "G" compreso tra 300 e 1000 s⁻¹.

Tali variabili possono essere calcolate con le seguenti espressioni:

$$P = \frac{\rho K_T n^3 D a^5}{g} \left[\frac{kg \cdot m}{s} \right] \qquad G = \sqrt{\frac{P}{V \mu}} \quad [s^{-1}]$$

dove:

- ρ = densità del fluido; [kg m⁻³]
- K_T = costante tipica dell'apparecchiatura di miscelazione: 0.32 per un rotore a tre pale quadrate; 1 per un'elica a tre pale sagomate; [-]
- n = giri al secondo del miscelatore; [s⁻¹]
- Da = diametro del miscelatore (pale, lame); [m]
- g = accelerazione di gravità; [m s⁻²]
- V = volume della vasca; [m³]
- μ = densità del fluido; [kg s m⁻²]

Tabella 3.1: Lista dei prodotti coagulanti e correlati aspetti applicativi

<i>Solfato di Alluminio</i> – $Al_2(SO_4)_3$	E' il più diffuso tra i reagenti usati in ambito potabile e per acque ad uso industriale. Porta alla formazione di fiocchi piuttosto leggeri e fragili e comporta una trasformazione della durezza carbonica naturale dell'acqua $[Ca(HCO_3)_2]$ in non carbonica $[CaSO_4]$, in particolare per co-trattamenti con calce $[Ca(OH)_2]$.
<i>Alluminato di Sodio</i> – Na_3AlO_3	Generalmente applicato in combinazione con il solfato di alluminio, viene dosato in soluzione circa 30 secondi prima di quest'ultimo in modo da ampliarne il range ottimale di pH e migliorare la densità del fiocco per una più rapida sedimentazione. E' un reagente costoso.
<i>Solfato Ferroso</i> – $FeSO_4$	Rappresenta il più economico dei reagenti coagulanti, ma rivela non poche difficoltà nella preparazione e nel dosaggio: l'idrato ferroso deve essere ossidato a ferrico per poter precipitare, pertanto il reagente deve essere dosato in acque con elevata alcalinità bicarbonica e con un sufficiente contenuto di ossigeno disciolto. Scarsamente usato in ambito potabile, trova numerose applicazioni nel trattamento di acque ad uso industriale.
<i>Solfato Ferrico</i> – $Fe_2(SO_4)_3$	Molto simile per proprietà al Cloruro Ferrico, esibisce una minor corrosività, pertanto può essere dosato a secco o a umido, ma con tempi di preparazione per via umida di almeno 30 minuti in quanto si scioglie lentamente. Ampiamente usato non solo nei trattamenti di chiarificazione, possiede lo svantaggio di essere un reagente costoso.
<i>Cloruro Ferrico</i> – $FeCl_3$	Pur essendo disponibile sul mercato in diverse forme trova difficile applicazione: caratterizzato da una forte igroscopicità non può essere dosato a secco a causa di un'elevata proprietà corrosiva delle soluzioni. Richiede l'utilizzo di serbatoi, dosatori e tubazioni opportunamente rivestite in acciaio ebanitato, vetro, PE o PVC.
<i>Coadiuvanti di coagulazione</i>	Sostanze che aggiunte in connubio ai coagulanti sopraindicati anche a piccole dosi, migliorano l'efficienza del processo, accrescendo la sedimentabilità dei fiocchi ed ampliando il campo di pH ottimale di azione dei reagenti di coagulazione. In questa gamma di composti rientrano: i polielettroliti, il carbone attivo in polvere, la silice attivata e la bentonite.

La fase di *flocculazione* si caratterizza di una successione di fenomeni di trasporto particellare in grado di porre in intimo contatto i colli destabilizzati e i coaguli formati per consentire la loro agglomerazione in fiocchi sufficientemente voluminosi da poter essere separati dalla soluzione per sedimentazione. La lenta agitazione della *vasca di reazione* (50 – 80 giri al secondo) consente di creare una differenziazione di velocità tra le particelle, con un aumento della probabilità di collisione e successiva mutua aggregazione (flocculazione ortocinetica), ma evita di creare nel contempo una turbolenza tale da produrre la rottura dei fiocchi appena formati. I tempi di residenza idraulica sono notevolmente superiori a quelli di coagulazione e variano dai 15 ai 45 minuti.

Nei manufatti di ultima concezione la flocculazione può essere conseguita nel comparto centrale dei sedimentatori, eventualmente attrezzati con miscelatore a pale larghe e giri lenti.

La *sedimentazione* costituisce lo stadio terminale dei processi di chiarificazione, talvolta posto in combinazione con un trattamento di filtrazione oppure sostituito da quest'ultimo.

Rispetto alla sedimentazione di sgrossatura applicata per l'eliminazione dei *fanghi granulosi* (ossia costituiti da solidi discreti in sospensione), il processo di decantazione dei *fanghi fioccosi*, pur essendo soggetto alle medesime forze (forza di gravità e forza resistente del liquido in cui la particella è immersa) richiede un dimensionamento di carattere empirico, in quanto il processo di agglomerazione dei fiocchi, mutando continuamente la massa degli aggregati, non consente di esprimere in modo univoco il valore della velocità di sedimentazione.

I riferimenti empirici sono di norma disponibili in letteratura, pertanto solo in pochi casi è necessario il ricorso a prove di laboratorio (*long tube test*). Nelle prove batch si utilizza una colonna di altezza non inferiore a quella della vasca che si vuole realizzare, opportunamente colmata con la sospensione fioccosa dotata di un'uniforme distribuzione iniziale delle particelle. Successivamente si effettuano a intervalli regolari prelievi a diverse profondità, in modo da calcolare la concentrazione di solidi in sospensione e desumere, per ogni istante temporale di campionamento, la correlata efficienza di sedimentazione.

Il rendimento di rimozione, crescente per tempi di permanenza in vasca, decresce, a parità di istante temporale considerato, dalla superficie verso il fondo, per effetto di accumulo di sedimenti dagli strati superiori verso quelli inferiori.

Disponendo infine in un piano "altezza - tempo" i valori così ottenuti, si tracciano le curve di isorendimento (**Figura 3.2**), da cui è possibile estrapolare per un dato tempo di residenza idraulico il valore di altezza della vasca, necessaria per ottenere il livello di rimozione richiesto.

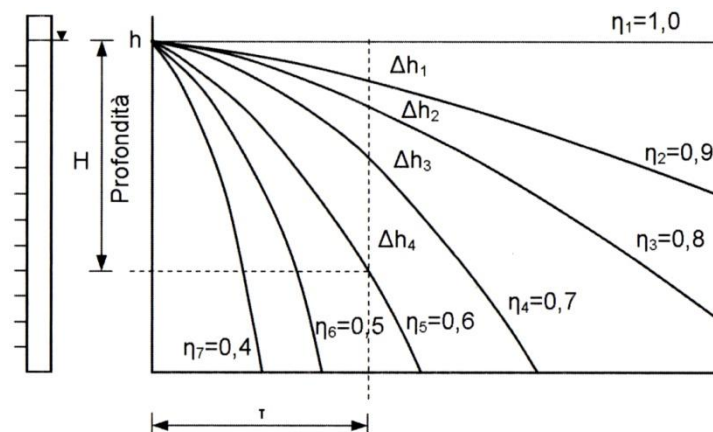


Figura 3.2: risultati della prova di sedimentazione in colonna (Bonomo, 2008)

La sedimentazione avviene generalmente in vasche circolari (più raramente rettangolari) di calcestruzzo, equipaggiate con carri-ponte dotati di lame raschiatrici, che convogliano il fango verso le tramogge di fondo, con successiva estrazione mediante aspirazione da una condotta di opportuno diametro (almeno di 200 mm). I tempi di ritenzione di questo stadio sono notevolmente superiori a quelli delle fasi precedenti e, a seconda della natura e delle caratteristiche di sedimentabilità del fango, variano dalle 3 alle 4 ore, con carichi idraulici dell'ordine di 1.5 – 2 m h⁻¹.

3.2 La Filtrazione a sabbia

La filtrazione rappresenta oltre allo stadio di disinfezione una delle unità di processo la cui presenza è richiesta nella maggioranza degli schemi di potabilizzazione delle acque superficiali. Tale trattamento consente di ottenere una rimozione spinta di tutti i solidi in sospensione di natura *non* colloidale, sfuggiti ai trattamenti preliminari.

Si rivela come uno dei più efficaci mezzi di rimozione degli organismi patogeni: elminti, uova di verme, spore ed oocisti. Tali microrganismi sono contraddistinti da dimensioni sufficientemente grandi (generalmente superiori ai 20 μm) da essere agevolmente trattenuti dai pori del letto di filtrazione (le principali caratteristiche del mezzo filtrante sono riportate in **Tabella 3.2**).

Tabella 3.2: principali caratteristiche di un filtro a sabbia

<i>Materiale filtrante</i>	Sabbia (quarzo o silicati duri) di cava e non da frantumazione, di granulometria uniforme.
<i>Dimensione efficace (D_{10})</i>	Corrisponde alla maglia dello staccio che lascia passare il 10% in massa della sabbia e ne trattiene il 90% (da 0.5 a 1.5 mm).
<i>Coefficiente di uniformità</i>	Deriva dal rapporto tra "dimensione efficace" e diametro delle maglie che lasciano passare il 60% della sabbia (valori tra 1.3 e 1.6).
<i>Porosità</i>	Dato dal rapporto tra volume dei vuoti e volume totale del letto poroso, raggiunge in genere valori variabili tra 0.35 e 0.45. Un'elevata porosità è indice di una maggiore accumulazione di solidi, quindi di un incremento dei tempi ciclici di funzionamento dei filtri, ma determina, per contro, una minore efficienza specifica di trattenimento.
<i>Perdita per solubilità</i>	In una soluzione con HCl al 20% (inferiore al 2% in peso)
<i>Spessore del letto di sabbia</i>	Strati filtranti non inferiori ai 60 cm
<i>Durata del ciclo</i>	Influenzato da molti fattori come concentrazione dei solidi in ingresso all'impianto, carico idraulico applicato, dimensione e porosità del materiale filtrante nonché altezza del letto, la durata ciclica raggiunge intervalli variabili dalle 36 alle 48 ore

Per le intuibili complicazioni inerenti ad un rapido intasamento del mezzo filtrante per effetto di un'elevata presenza di materiale organico in sospensione, tale processo trova applicazione per concentrazioni di solidi sospesi abbastanza contenute, mediamente nell'ordine di poche decine di mg L^{-1} .

La configurazione impiantistica prevede in genere un filtro rapido a sabbia a valle dei processi di chiarificazione e sedimentazione, mentre altri schemi considerano la sola fase di filtrazione in sostituzione al bacino di decantazione: per ridotte concentrazioni di solidi in sospensione trovano realizzazione *filtrazioni dirette* (dopo coagulazione e flocculazione) o *filtrazioni per contatto* (a valle dello stadio di coagulazione).

La *filtrazione rapida* (nota come filtrazione di massa o di volume) opera una separazione della maggioranza dei composti in sospensione presenti nelle acque: i solidi più grossolani vengono bloccati per staccatura dagli strati superficiali del mezzo filtrante, mentre i corpi a minor granulometria vengono intrappolati nella struttura porosa del letto di sabbia. Affinché il processo di filtrazione possa essere conseguito in modo ottimale è necessario impedire che la

fase di staccatura assuma rilevanza tale da innescare aumenti significativi delle perdite di carico in testa al trattamento per un localizzato intasamento superficiale.

I meccanismi fondamentali che contribuiscono alla rimozione dei solidi per adesione ai granuli del mezzo di filtrazione sono: l'*intercettazione*, la *sedimentazione*, la *diffusione interparticellare* e gli *effetti idrodinamici*. Durante il ciclo di funzionamento tali meccanismi consentono di rimuovere i solidi sospesi con efficienze complessivamente costanti, sufficienti a produrre nell'effluente una concentrazione residua conforme ai parametri di progetto.

Per la durata di funzionamento le variabili del trattamento (perdite di carico e velocità di filtrazione) sono, tuttavia, in continua evoluzione e l'intero processo può essere inteso come un lungo transitorio in cui gli strati "vergini" del letto vengono progressivamente saturati, creando uno *strato di intasamento*, il cui fronte è in graduale avanzamento nella direzione di scorrimento del flusso, ossia verso le sezioni di uscita dell'unità di filtrazione.

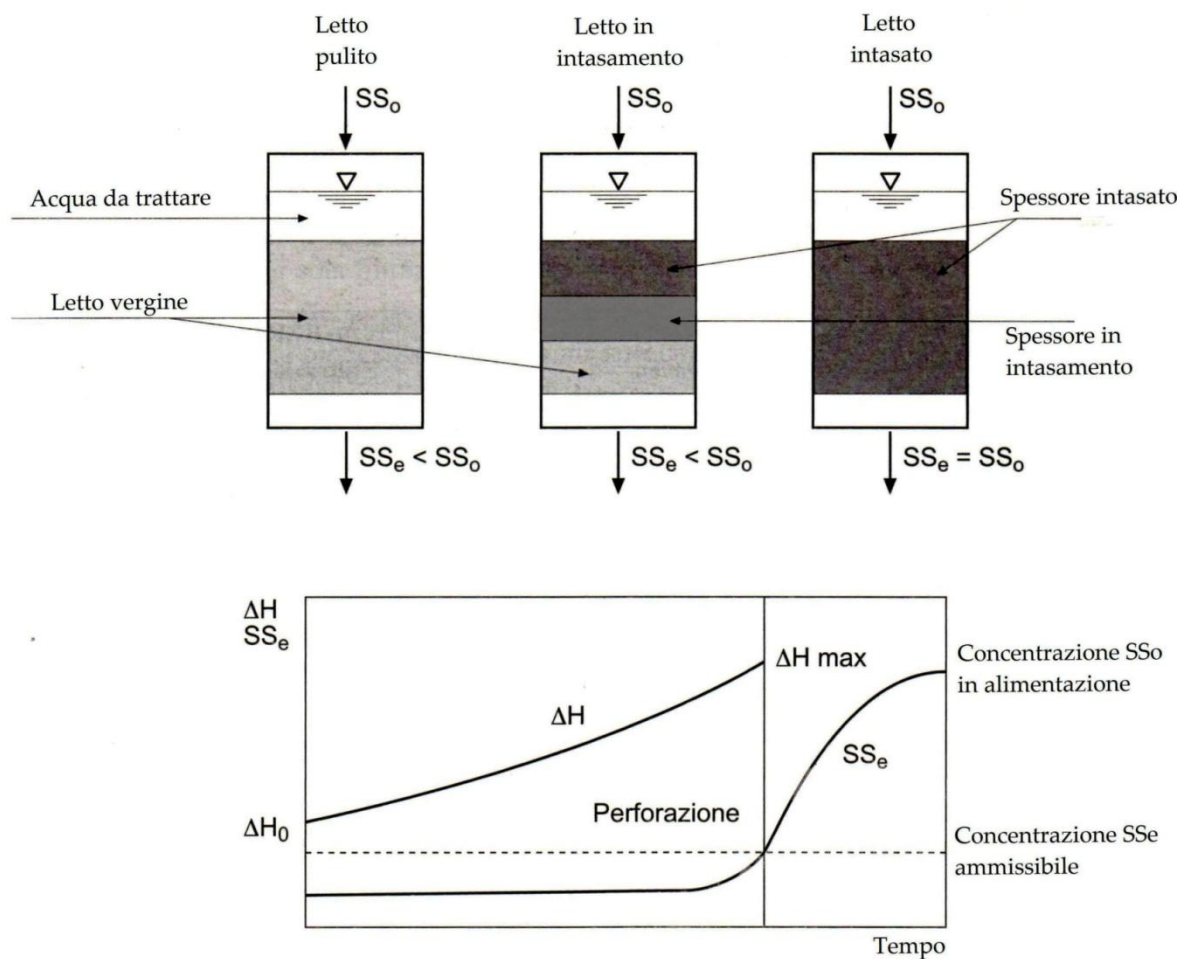


Figura 3.3: schematizzazione del funzionamento di un filtro a sabbia a flusso discendente.

Andamento delle perdite di carico e della concentrazione di SS nel tempo (Bonomo, 2008)

Per un qualsiasi intervallo di tempo "t" del ciclo di filtrazione, diverso da quello iniziale e di completa saturazione, possono individuarsi nel mezzo di filtrazione *tre zone distinte*: la prima *saturo*, in cui i granuli del letto sono completamente rivestiti dei solidi già rimossi; la seconda *insatura*, in cui le particelle in sospensione, superato lo strato di intasamento, aderiscono alle particelle solo parzialmente rivestite; la terza *vergine*, giacché non ancora interessata dai processi di rimozione (confronta con lo schema grafico riportato in **Figura 3.3**).

Quando anche l'ultima sezione del letto raggiunge la condizione di completa saturazione, le concentrazioni dei solidi in sospensione nell'effluente crescono rapidamente sino a raggiungere gli stessi livelli presenti in ingresso al trattamento e le perdite di cariche pervengono al loro massimo.

In tale situazione, detta di "perforazione del filtro", il letto di sabbia non più in grado di offrire alcuna rimozione del materiale in sospensione e anche se ciò si verificasse in un certo punto della colonna, la contemporanea perdita di una quantità equivalente per un'altra sezione, ristabilirebbe l'equilibrio.

La curva di breakthrough (di foratura) descrive nel tempo, per l'intera durata del ciclo di filtrazione, l'andamento delle concentrazioni di solidi sospesi in uscita dal trattamento (vedi **Figura 3.3**).

Per esigenze tecniche l'interruzione del processo deve precedere il raggiungimento della completa saturazione del letto, prevenendo la condizione di "incipiente perforazione" mediante attivazione delle fasi di controlavaggio.

Tale fase viene spesso condotta con l'ausilio di un flussaggio preventivo ad aria, seguito dal verso e proprio lavaggio in controcorrente effettuato con acqua spesso miscelata ad aria. Il controlavaggio viene avviato in corrispondenza del raggiungimento delle condizioni limite ammissibili per le perdite di carico.

La progettazione di uno stadio di filtrazione fa molto spesso riferimento a criteri di dimensionamento empirici oppure basati sui dati di esperienza da sottoporre a verifica su un impianto pilota. Data la natura discontinua di funzionamento dei filtri rapidi è da annettere alle scelte progettuali una (o più) unità di riserva in parallelo, in modo da far fronte alle temporanee disattivazioni dei filtri durante le fasi di controlavaggio.

3.3 L'ossidazione chimica

I processi di chimici giocano un ruolo fondamentale nei trattamenti di potabilizzazione delle acque, ossidando le sostanze inorganiche (gli ioni bivalenti di ferro, manganese e i solfuri), i composti organici pericolosi di sintesi come i trihalometani e le atrazine, oltre a numerosi altri microinquinanti.

Gli ossidanti possono inoltre essere utilizzati nella degradazione delle molecole responsabili di sapore e odore, per l'eliminazione del colore e per un miglioramento delle prestazioni di chiarificazione e una diminuzione delle dosi di coagulante.

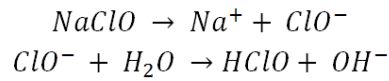
Giacché molti ossidanti hanno notevoli proprietà biocide, essi vengono ampiamente utilizzati nel controllo delle crescite algali nei bacini di pretrattamento, come agenti disinfettanti dosati sia a monte che a valle dei processi di chiarificazione, oppure usati nel trattamento finale di sterilizzazione, previa adduzione dei liquidi purificati alla rete di distribuzione.

I reagenti ossidanti brevemente analizzati nella seguente trattazione sono:

- 1) *L'Ipoclorito di Sodio*;
- 2) *il Biossido di cloro*;
- 3) *l'Ozono*.

3.3.1 La clorazione con Ipoclorito di Sodio

L'uso di ipoclorito di sodio comporta una dissociazione del reagente ossidante in acido ipocloroso (HClO) e ione ipoclorito (ClO⁻), con prevalenza dell'una o dell'altra specie chimica a seconda delle condizioni di pH della soluzione:



Per valori compresi nell'intervallo di pH tra 6.5 e 8.5 la dissociazione è incompleta, sono pertanto presenti sia l'acido ipocloroso che lo ione ipoclorito; per pH inferiori a 5 non vi è dissociazione di HClO, mentre oltre pH 10 è quasi esclusivamente presente ClO⁻.

Entrambi i composti (HClO e ClO⁻) sono forti agenti ossidanti, ma l'acido ipocloroso possedendo un effetto germicida molto più elevato (circa 80 – 200 volte superiore) dello ione ipoclorito, è maggiormente applicato in qualità di agente disinfettante.

L'ipoclorito di sodio è disponibile in commercio come soluzione liquida assai corriva, si caratterizza di decadimenti rapidi a concentrazioni elevate ed è sensibile all'esposizione alla luce e al calore: si richiede un opportuno stoccaggio in serbatoi rivestiti da superfici anticorrosione in modo da proteggere il reagente dalla radiazione diretta del sole.

In merito alla quantificazione dei dosaggi per un'efficace reazione di ossidazione con ipoclorito non è possibile fare riferimento a valori prefissati: la concentrazione disponibile di reagente non è proporzionale alla dose applicata in vasca a causa delle reazioni secondarie di ossidazione del cloro con sostanze inorganiche e organiche, in particolare con azoto ammoniacale. In presenza di azoto ossidabile l'acido ipocloroso porta difatti alla formazione delle *cloroammine*, anch'esse dotate di discreto potere disinfettante, ma con tempi di reazione più lunghi rispetto al cloro libero.

La presenza di composti ossidabili di differente natura produce pertanto la necessità di regolare il dosaggio attraverso un monitoraggio in linea e in tempo reale delle concentrazioni di cloro residuo per tutta la durata del processo.

Come mostrato in **figura 3.4**, la curva di clorazione permette di identificare tre zone distinte in cui valutare singolarmente l'andamento delle concentrazioni di cloro residuo.

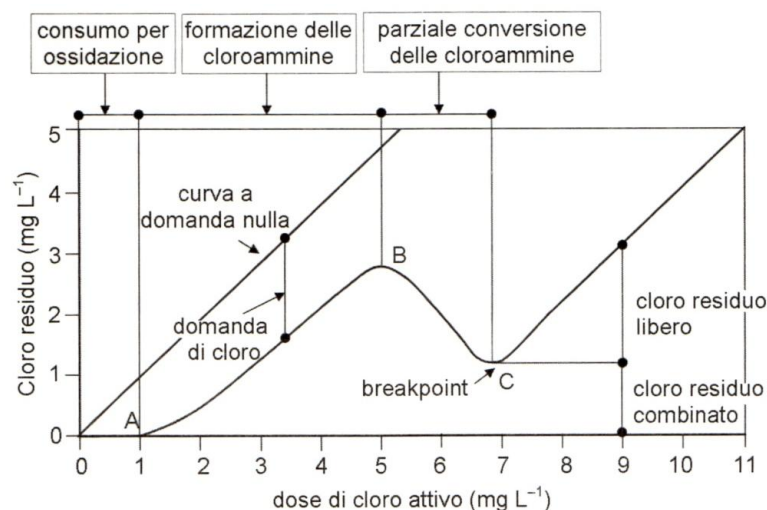


Figura 3.4: curva di clorazione (immagine tratta da *Bonomo, 2008*)

La prima fase identifica il consumo di cloro libero per l'eliminazione dei composti rapidamente ossidabili, in modo tale da coprire la domanda immediata, ma senza produrre cloro-residui. Raggiunto il punto A (vedi **Figura 3.4**) l'aumento delle dosi di cloro libero innescano le reazioni con l'azoto ammoniacale e con altri composti organici eventualmente presenti (ad esempio: fenoli e tannini) e formazione dei cloro-composti, prevalentemente monocloroammine: come è possibile osservare dal grafico, in questa fase la curva di clorazione tende a crescere sino al punto B con un significativo aumento delle concentrazioni di cloro residuo.

Infine dal punto B al punto C (detto di break-point o di rottura) un ulteriore aumento di cloro libero produce la conversione delle monocloroammine a dicloroammine e tricloroammine, contestualmente alla parziale ossidazione ad azoto molecolare e nitrati.

Un'aggiunta di ipoclorito oltre il punto di break-point conduce ad un equivalente aumento di cloro residuo, sotto forma di cloro residuo "libero", ossia non legato ad altri composti.

Per concentrazioni di cloro residuo compatibili con la normativa vigente (massimo ammissibile pari a 0.2 mg L⁻¹) i tempi di contatto del trattamento a 15 °C possono variare tra circa 10 minuti (acque di categoria A1) fino a 60-80 minuti per acque inquinate (categoria A3); le basse temperature (4-6 °C) comportano un rallentamento delle cinetiche con un raddoppiamento dei tempi di reazione.

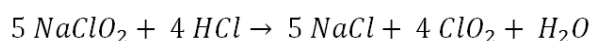
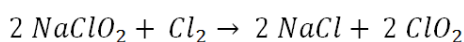
La clorazione è spesso sconsigliata in presenza di acidi umici e/o fulvici (composti naturali presenti in acque che hanno dilavato suoli ricchi di sostanza organica) per la formazione di sostanze tossiche note con il nome di *sottoprodotti di disinfezione* (Disinfection By-Products – DBPs), tra cui emergono per rilevanza tossicologica i composti organo-alogenati (trialometani e acidi aloacetati) ed organo-clorurati. In particolare nel caso dei trialometani, il cloroformio è riconosciuto come agente contaminante cancerogeno per gli animali.

Per tali motivi, l'uso di ipoclorito di sodio, fino a pochi anni fa pressoché esclusivo nella disinfezione delle acque, è oggi fortemente scoraggiato, soprattutto in impianti di dimensioni consistenti, anche se non formalmente vietato.

3.3.2 Il Biossido di Cloro

Il biossido di cloro (ClO₂) si presenta a pressione atmosferica come un gas tossico irritante, di colore giallo-verdastro, dall'odore pungente e profondamente instabile: per condizioni non controllate (radiazione solare diretta ed elevate temperature) se tale reagente entra a contatto con alcuni composti organici oppure è presente in aria per concentrazioni superiori al 10% in volume, può dar luogo ad esplosioni di grande intensità.

Tali caratteristiche rendono assai complicato il trasporto o lo stoccaggio dell'ossidante, che deve essere pertanto prodotto in loco facendo reagire molecole di clorito sodico (NaClO₂) con cloro gassoso oppure alternativamente con soluzioni di acido cloridrico.



Differentemente dai processi di clorazione (acido ipocloroso o cloro gas) la reazione di ossidazione con biossido di cloro non produce alcuna dissociazione del reagente in acido

ipocloroso. La reazione rilascia in soluzione cloruri con un trasferimento di cinque elettroni come evidenziato dalla seguente espressione:



Non dissociandosi in acido ipocloroso, il ClO_2 non reagisce con l'azoto ammoniacale presente in soluzione, pertanto non conduce alla formazione delle cloroammine ed è svincolato dalla curva di break-point.

L'efficacia del biossido di cloro rispetto all'ipoclorico di sodio è paragonabile nei confronti dei batteri e superiore contro i virus. Possiede notevoli capacità ossidanti, maggiori di quelle esplicate dai fenomeni di clorazione, ma solo per ambienti acidi e inferiori per pH neutri o debolmente basici.

Pur considerando gli elevati costi di realizzazione *in situ*, il biossido di cloro offre alcuni interessanti vantaggi quali, una minor tossicità, un valido effetto deodorizzante e decolorante oltre alla mancanza di formazione dei sottoprodotti di disinfezione, in particolare i composti organo-alogenati (pur in presenza di precursori organici e di bromuri).

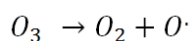
Il biossido di cloro, data l'intrinseca modularità (reattori di piccole dimensioni) degli impianti di produzione (si ricordi la necessità di limitare il più possibile il rischio di esplosione accidentale) può trovare applicazioni assai diversificate, con potenzialità variabili dai 5000 ai 500000 m^3 giorno⁻¹, con produzioni medie giornaliere di reagente sino ad un massimo di 1000 kg_{ClO_2} giorno⁻¹.

In merito alla formazione dei sottoprodotti di disinfezione il biossido di cloro comporta rischi assai minori rispetto alla clorazione: i principali metaboliti sono i cloriti (ClO_2^-) e i clorati (ClO_3^-), la cui degradazione appare comunque relativamente rapida.

3.3.3 L'ozonazione

L'ozono è una forma allotropica dell'ossigeno, presente in ambiente come componente gassosa naturale della stratosfera oppure come inquinante troposferico generato principalmente dai composti esausti delle emissioni mobili. Tale sostanza si presenta a temperature e pressioni atmosferiche come un gas incolore, di odore pungente, corrosivo e tossico per concentrazioni di circa dieci volte superiori alla soglia di percettibilità olfattiva umana.

In soluzione acquosa l'ozono reagisce dissociandosi secondo l'espressione riportata di seguito:



La presenza del cosiddetto "ossigeno nascente" (O^\cdot) permette una reazione di ossidazione *diretta* dei composti verso cui l'ozono è maggiormente selettivo, oppure *indiretta* con formazione dei radicali liberi (HO_2^\cdot e OH^\cdot) forme molecolari instabili, fortemente attive e non selettive nella demolizione di molecole organiche anche complesse, spesso refrattarie.

Le condizioni di alcalinità e il range di pH delle acque trattate influenzano in modo rilevante la presenza di una reazione a discapito dell'altra: in ambienti acidi ($\text{pH} < 4$) prevale una reazione *diretta* di eliminazione di alcune selezionate categorie di inquinanti (composti alifatici insaturi, aromatici, fenolici e ammine), mentre per pH superiori a 10 la maggiore

presenza di radicali liberi amplifica le reazioni *indirette*; per l'intervallo di neutralità (pH 7 – 8) entrambe le vie concorrono all'eliminazione dei contaminanti presenti.

L'ozono è un forte ossidante non persistente in grado di operare un significativo abbattimento della carica microbica (25 volte più efficace dell'acido ipocloroso nell'eliminazione dei coliformi e rispettivamente 40, 10 e 5 volte più efficiente nei riguardi di spore, parassiti e virus), dei fenoli e di molti pesticidi. Non reagisce con l'ammoniaca, se non per concentrazioni molto elevate di reagente e in ambienti fortemente alcalini.

Oltre a conseguire l'ossidazione di molte specie ioniche disciolte in soluzione (solfuri, nitriti cloruri, ferro e manganese), l'ozono esibisce un moderato potere decolorante e promuove gli effetti di coagulazione, migliorando notevolmente la qualità estetica del liquido trattato (effetti "azzurranti" nelle acque di piscina).

In modo analogo al biossido di cloro gli elevati costi gestionali di utilizzo dell'ozono riguardano principalmente la necessità di produrre il reagente in loco: tale ossidante viene generato *in situ* a partire da correnti d'aria (o in alternativa aria arricchita o ossigeno puro) per effetto di una *scarica a corona*, prodotta tra due elettrodi soggetti ad una forte differenza di potenziale.

Il generatore di ozono è costituito essenzialmente da due elettrodi disposti in configurazione concentrica: il primo interno di emissione (ad alta tensione) e il secondo esterno in acciaio (elettrodo di terra). Per evitare la formazione di un arco voltaico con danneggiamento dell'apparato è posto tra i due elementi uno strato di materiale dielettrico (generalmente di ceramica) in grado di permettere il passaggio della scarica. Il flusso gassoso attraversando il setto tra l'elettrodo interno e il dielettrico, viene ionizzato per *effetto corona*.

L'ozono è impiegato prevalentemente nei grandi impianti, come trattamento preliminare di disinfezione, con dosaggi assai variabili da 0.5 mg L⁻¹ (per acque di categoria A1) sino a 10 mg L⁻¹ (per acque fortemente inquinate di categoria A3).

Come nota aggiuntiva ai dosaggi sopraindicati è doveroso osservare che per concentrazioni superiori alla soglia di 2.5 mgO₃ L⁻¹, è accertata la formazione di sottoprodotti potenzialmente tossici, in particolare aldeidi e chetoni.

Sebbene l'ozono non reagisca direttamente con la sostanza organica a formare alogenati, potrebbe creare sottoprodotti bromurati per effetto di un'ossidazione del bromuro in acido ipobromoso (HOBr). Tale composto reagisce con il materiale organico naturale (NOM) presente in soluzione, formando composti organo-alogenati (ad esempio il bromoformio).

La presenza di bromuri nelle acque trattate con ozono genera inoltre una secondaria preoccupazione associata alla formazione di bromati (BrO₃⁻), composti potenzialmente cancerogeni per l'uomo.

3.4 La disinfezione a raggi ultravioletti

La disinfezione fisica a raggi UV, pur essendo specifica all'inattivazione dei microrganismi è stata annessa alla trattazione dei processi di potabilizzazione per i discreti risultati di fotolisi ottenuti per alcuni microinquinanti organici emergenti (vedi **Capitolo 4**).

Un'alternativa ai processi chimici di disinfezione è l'impiego della radiazione ultravioletta (in particolare raggi UV-C) generata da lampade a vapori (o ad amalgama) di mercurio a bassa e

a media pressione. Le lampade a bassa pressione dispongono di una radiazione meno intensa, ma di una lunghezza d'onda ($\lambda = 254 \text{ nm}$) maggiormente adatta alla disinfezione, mentre le lampade operanti a media pressione, pur possedendo una maggiore dispersione delle lunghezze d'onda ($\lambda = 180 - 580 \text{ nm}$) ottengono risultati analoghi, rilasciano una radiazione di maggior intensità.

Tale processo si è dimostrato in grado di eliminare efficacemente batteri e virus, mentre ha prodotto risultati solo mediocri nel caso dei protozoi, la cui rimozione può essere adeguatamente conseguita con altri metodi (ad esempio la filtrazione) considerandone le rilevanti dimensioni.

Il parametro fondamentale del trattamento è l'intensità di irraggiamento (I_R), desumibile dalla dose radiante (D_R) da applicare in riferimento al microrganismo più resistente all'inattivazione (ossia al danneggiamento permanente delle capacità di replicazione delle cellule).

La relazione che lega i parametri indicati con il tempo di esposizione è la seguente:

$$D_R = I_R \cdot t_E \quad [mJ \cdot cm^{-2}]$$

In cui D_R rappresenta la quantità di energia irradiata in vasca, desumibile dal prodotto dell'intensità di irraggiamento ($mW \cdot cm^{-2}$) per l'intervallo temporale necessario a rimuovere la maggior parte dei microrganismi presenti.

Dosi radianti di alcune decine di $mJ \cdot cm^{-2}$ (equivalente a $mW \cdot s \cdot cm^{-2}$) sono sufficienti a conseguire una quasi completa disattivazione della carica microbica, con efficienze superiori al 99%. D_R variabili tra 25 a 35 $mJ \cdot cm^{-2}$ sono infatti adeguate a fornire livelli di abbattimento di almeno 3 ordini di grandezza ($\eta = 99 \div 99.9\%$).



Figura 3.5: i grandi banchi di lampade dei canali dell'impianto di Manukau in Nuova Zelanda

Il trattamento con lampade al mercurio (vedi **Figura 3.5**) risulta un valido processo di disinfezione, in grado di esplicare la propria funzione senza formazione di sottoprodotti o molecole di odore e sapore sgradevoli e con costi di gestione contenuti per i piccoli impianti.

Come per l'ozono la disinfezione a raggi UV non è tuttavia persistente: è in grado di sopprimere i microrganismi presenti in vasca, ma non offre alcuna protezione da eventuali fonti di contaminazione per l'intero arco temporale di permanenza del liquido nella rete di distribuzione.

Ulteriori svantaggi sono identificabili nella necessità fisica di garantire una miscelazione completa in direzione perpendicolare al flusso, affinché tutti i microorganismi possano entrare in intimo contatto con le lampade al mercurio e ricevere un'equivalente dose radiante.

Infine è necessario osservare come i vantaggi teorici del processo debbano tener conto di una progressiva diminuzione delle efficienze a causa della graduale formazione di incrostazioni sulla superficie delle lampade (dovute alla torbidità, alla durezza dell'acqua e al contenuto complessivo di ferro), nonché alla presenza di sostanze organiche e inorganiche disciolte, in grado di assorbire la radiazione e proteggere così i microrganismi.

Requisiti per un efficace trattamento di disinfezione impongono concentrazioni di solidi sospesi minori a 1 mg L⁻¹ e ferro totale (disciolto e sospeso) inferiore a 1.5 mg L⁻¹.

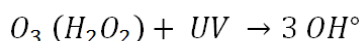
3.5 I processi di ossidazione avanzata

Nel caso di inquinanti organici refrattari difficilmente degradabili per vie tradizionali sono stati elaborati alcuni trattamenti basati su una combinazione di agenti ossidanti, talvolta accoppiati con altre specie chimiche (catalizzatori metallici) o con agenti fisici (radiazione UV o ultrasuoni): queste tecniche consentono di incrementare l'efficienza di eliminazione dei contaminanti più recalcitranti per mezzo di un aumento della formazione di radicali liberi¹⁴.

Tali processi, denominati di *ossidazione avanzata* (AOPs – Advanced Oxidation Processes) prevedono l'uso di:

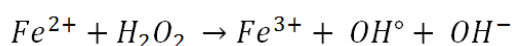
1. O₃ e radiazione UV
2. H₂O₂ e radiazione UV
3. O₃ e H₂O₂ con o senza attivazione mediante raggi UV
4. H₂O₂ e Fe²⁺ (reazione di Fenton)
5. H₂O₂, Fe²⁺ con attivazione mediante raggi UV (processo foto-Fenton)
6. Reazioni foto-catalitiche con TiO₂

I processi fotochimici innescati dall'uso della radiazione UV consentono di liberare ioni ossidrile in soluzione a partire da O₃, H₂O₂, o da una combinazione di entrambi secondo la seguente reazione chimica:



¹⁴ I radicali sono atomi o molecole caratterizzati da un'elevata reattività, poiché posseggono un elettrone spaiato sull'orbitale più esterno.

In modo analogo i processi Fenton e foto-Fenton rispondono all'espressione:



Si deve osservare che la presenza di sostanze organiche e inorganiche in soluzione può sensibilmente ridurre le prestazioni dei processi avanzati causa un'attenuazione dei processi ossidativi nei confronti dei composti bersaglio.

I radicali liberi sono agenti fortemente reattivi, tuttavia incapaci di esplicare una selettività nei confronti dei contaminanti presenti in soluzione, pertanto, la presenza di altri composti detti *scavenger*, generano reazioni competitive con un'evidente limitazione alle potenzialità intrinseche del processo. Nel caso dell'ozono e dell'acqua ossigenata un'azione di questo tipo è esercitata dall'alcalinità carbonica o bicarbonica, la cui reazione con il radicale ossidrile avviene con cinetiche decisamente superiori rispetto ad altri inquinanti compresenti in soluzione.

Per concludere è necessario sottolineare alcuni aspetti spesso negletti: l'impiego di tali trattamenti comporta un aumento dei costi generali di esercizio che sono da ritenersi giustificati solo se le molecole originarie vengono degradate a composti più semplici, dotati di un minor livello di tossicità o più adsorbibili per mezzo di un successivo trattamento con carbone attivo. La demolizione delle complesse strutture originarie delle molecole recalcitranti porta alla formazione di prodotti di reazione maggiormente biodegradabili, eliminabili mediante bio-adsorbimento.

Considerazioni in merito ai sottoprodotti di disinfezione (DBPs) generati dai trattamenti avanzati per dosaggi eccessivi non sono disponibili: le poche ricerche in questo campo evidenziano una certa preoccupazione e suggeriscono l'uso di uno stadio di adsorbimento in modo da evitare la presenza in uscita all'impianto di tali composti, molto spesso poco o per nulla conosciuti.

3.6 Adsorbimento con carbone attivo

L'adsorbimento è un processo basato sul trasferimento di massa di composti presenti in fase liquida o gassosa su una superficie solida di un materiale ad elevata porosità, per effetto di *legami* di natura sia *fisica (reversibili)* che *chimica (irreversibili)* tra l'adsorbato e il solido adsorbente.

Il processo di adsorbimento è riscontrabile in ambiente per diversi materiali tra cui l'allumina attiva, il gel di silice, l'argilla attivata, gli alluminosilicati oltre ad alcune terre naturali.

Il mezzo adsorbente maggiormente applicato nei contesti di purificazione e depurazione delle acque è il carbone attivo, in virtù delle notevolissime superfici specifiche sviluppate, per la buona affinità con un'ampia gamma di composti inquinanti, la facilità di rigenerazione e i costi relativamente contenuti.

Il processo a carbone attivo trova applicazione nei confronti di inquinanti disciolti, sia organici che inorganici, residui degli stadi preliminari di potabilizzazione o dei trattamenti di ossidazione e ossidazione avanzata: pesticidi, composti organo-alogenati, composti aromatici clorurati, idrocarburi ad elevata massa molecolare e metalli.

Il fenomeno di adsorbimento si sviluppa in tre fasi:

- il *macrotrasporto*, ossia il meccanismo diffusivo preliminare caratterizzato da un trasferimento in massa dell'adsorbibile attraverso il film liquido che circonda la superficie del materiale adsorbente, fino all'interfaccia solido-liquido;
- il *microtrasporto*, ovvero la diffusione delle molecole all'interno dei mesopori (dimensioni variabili da 2 a 50 nm) e dei micropori (dimensioni inferiori ai 2 nm) verso i siti di adsorbimento;
- la *fissazione*, ossia lo stadio conclusivo in cui le sostanze che hanno attraversato la struttura porosa del carbone attivo si legano ai siti attivi dell'adsorbente da cui vengono trattenuti mediante *forze di superficie* (di van der Waals, di dispersione o per attrazione dipolo-ione) o *di legame* (quindi chimiche).

La fase di fissazione è definita come limitante al processo di adsorbimento a causa delle lente cinetiche con cui l'adsorbato si lega ai siti attivi. Si deve inoltre osservare che il meccanismo diffusionale microporoso presenta non poche problematiche, specialmente in presenza di elevate concentrazioni di materia organica (TOC - Total Organic Carbon), in grado di occludere le vie di accesso alle superfici interne del carbone attivo.

L'adsorbimento è un processo regolato da numerose variabili che ne influenzano in modo significativo le prestazioni: si devono considerare le caratteristiche del mezzo adsorbente, le condizioni operative, nonché le peculiarità dell'adsorbibile.

Ponendo attenzione al tipo di adsorbente considerato, le variabili fondamentali sono la *superficie specifica* e la *dimensione dei granuli*: un carbone attivo maggiormente poroso risulterà in grado di operare in termini quantitativi e qualitativi una miglior rimozione delle molecole inquinanti.

In merito alle condizioni di esercizio si può riportare quanto segue: sebbene l'adsorbimento fisico sia un processo efficace a basse temperature la diffusione e le cinetiche di processo aumentano al crescere di questa variabile; *pH* lontani dalla neutralità influenzano negativamente i risultati giacché potrebbero indurre fenomeni di ionizzazione.

Infine è possibile aggiungere che anche la *turbolenza* della soluzione assume rilevanza, poiché tanto maggiore l'agitazione, tanto minore risulterà lo spessore del film liquido che la molecola dovrà attraversare per entrare a contatto con la superficie dell'adsorbente: ciò si traduce in una diretta diminuzione delle resistenze diffusionali al macrotrasporto.

Molecole *neutre, simmetriche e poco solubili* (ossia dotate di una spiccata idrofobicità) "abbandonano" più facilmente la fase acquosa, stabilizzandosi sulla matrice solida del materiale adsorbente. Sostanze idrofile, caratterizzate dalla presenza di gruppi polari (idrossilici, amminici, carbossilici) sono pertanto poco adsorbibili a differenza delle sostanze lipofile con gruppi apolari come i composti paraffinici o aromatici.

Al di là di tutti i parametri indicati appare evidente come il vero motore del processo sia la differenza tra le concentrazioni di materiale adsorbibile in fase liquida e di adsorbato legato al carbone attivo. Il gradiente di concentrazioni governa la cinetica e la direzione del processo diffusivo: i fenomeni di *desorbimento* sono principalmente provocati dall'erratica presenza di alcuni microinquinanti nelle acque, con concentrazioni in soluzione talvolta inferiori a quelle presenti in fase solida.

Per comprendere le potenzialità di un dato carbone attivo (ne esistono in commercio varie tipologie) è necessario considerare la *capacità di adsorbimento* riportata dal produttore: tale parametro esprime, per una data temperatura e pH, la massa di inquinante rimovibile per unità di massa di sostanza adsorbente.

La capacità di adsorbimento indicata costituisce un riferimento puramente “teorico” per la rimozione di un dato contaminante. La capacità “effettiva”, in relazione alla qualità delle acque da trattare, si distacca dal valore teorico sia per condizioni operative non ottimali rispetto alle prove di laboratorio (jar-test), sia per la contestuale presenza di più microinquinanti tra cui nascono fenomeni di competizione nell’occupazione degli spazi disponibili sulla superficie del materiale adsorbente.

Come accennato la capacità di adsorbimento è indicata come un rapporto tra la massa di adsorbibile e la massa di materiale adsorbente, specificato al raggiungimento delle *condizioni di equilibrio*, ossia per quell’istante temporale oltre al quale la matrice di carbone attivo non è più grado di esplicare la sua funzione adsorbente. In tale condizione sussiste un bilanciamento dinamico tra le concentrazioni di inquinante tra le due fasi (liquida e solida): ogni molecola trasferita sulla superficie del mezzo adsorbente prende il posto di un’equivalente che viene rilasciata in soluzione.

Dalle analisi sperimentali è possibile tracciare delle curve (differenti fra loro per diversi valori di pH, temperatura e tipologia di carbone adottato), dette *isoterme di adsorbimento* per sottolineare come le prove siano condotte a temperatura rigorosamente costante.

Il grafico riporta sull’asse delle ascisse il valore di concentrazione di equilibrio del singolo adsorbibile e su quello delle ordinate la capacità teorica di adsorbimento.

Come appare con chiarezza in **figura 3.6**, l’aumento delle *concentrazioni di equilibrio*¹⁵ (C_e), riconducibili ad un maggior valore delle concentrazioni iniziali di contaminante (C_0) corrispondano a valori crescenti della capacità di adsorbimento (X/M).

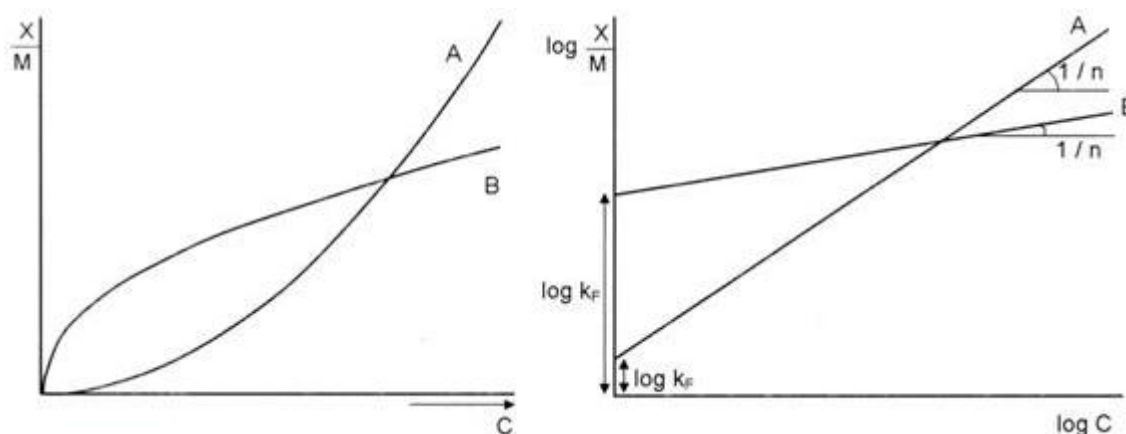


Figura 3.6: isoterme di Freundlich nella forma originaria e in un piano logaritmico (Bonomo, 2008)

¹⁵ C_e rappresenta la concentrazione finale dell’adsorbibile raggiunta a partire da un valore iniziale C_0 dopo una miscelazione di una o due ore.

Una delle formulazioni matematiche maggiormente adottate per descrivere l'andamento delle curve riportate sopra è quella del *modello di Freundlich*, specifico per soluzioni molto diluite¹⁶:

$$q_e = \frac{X}{M} = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \log\left(\frac{X}{M}\right) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \cdot \log(C_e)$$

dove:

- q_e = capacità di adsorbimento;
- X = massa di soluto adsorbito all'equilibrio;
- M = massa di adsorbente;
- C_e = concentrazione del soluto residuo nella fase liquida all'equilibrio;
- k_F, n = costanti caratterizzanti la coppia adsorbente/adsorbato studiata;

La stima delle costanti avviene per vie sperimentali, linearizzando le curve interpolate dai dati di laboratorio su un piano logaritmico ed estrapolando l'intercetta ($\log k_F$) e il coefficiente angolare .

Elevati valori della costante k_F indicano una buona capacità adsorbente, mentre ridotte pendenze sono indice di un materiale le cui capacità di adsorbimento non sono significativamente influenzate dalle concentrazioni di equilibrio.

3.6.1 Adsorbimento con carbone attivo in polvere

Nella filiera dei processi di potabilizzazione il carbone attivo in polvere (PAC) viene immesso in sospensione come agente aggiuntivo nei processi di coagulazione - flocculazione e successivamente rimosso per sedimentazione o filtrazione. Questa configurazione trova realizzazione negli impianti tradizionali con un'opportuna cautela connessa ai tempi di reazione necessari affinché il processo di adsorbimento raggiunga l'equilibrio: le tempistiche dovrebbero garantire un tempo di ritenzione idraulico nella vasca di lenta miscelazione di almeno un'ora perché si possano sfruttare appieno le capacità di rimozione del carbone.

Qualora queste condizioni non fossero rispettate è ipotizzabile una modifica tecnica delle configurazioni di impianto con una chiari-flocculazione a bacino unico, dove il ricircolo dei fanghi, e del PAC in essi contenuto, consente di raggiungere la condizione di equilibrio.

La dose da applicare è deducibile dal modello di Freundlich, considerando per il processo analizzato, modalità similari a quelle di laboratorio per il tracciamento delle isoterme:

$$D = \frac{Q \cdot t_c \cdot (C_0 - C_e)}{k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}}$$

Nel caso del PAC è da sottolineare che le concentrazioni di equilibrio sono quelle indicate in uscita alla vasca di miscelazione, pertanto, in riferimento alle curve tracciate in **figura 3.6**, il carbone B con minor pendenza ed elevati k_F si rivela la miglior soluzione adottabile.

¹⁶ Il trattamento a carbone attivo nelle acque potabili è specifico per la rimozione di composti microinquinanti le cui concentrazioni sono solitamente contenute.

L'utilizzo del carbone attivo in polvere è generalmente limitato ad interventi estemporanei per far fronte a condizioni di emergenza, dovuti a sovraccarichi, a presenze discontinue di inquinanti poco degradabili (tensioattivi o coloranti) o a malfunzionamenti di altri processi. Ulteriori utilizzi contemplano un uso di PAC per smorzare le punte di inquinamento, tipiche delle acque primarie superficiali ed ottimizzare i processi successivi di adsorbimento in colonna (GAC). La quantità su base annua usata varia dai 5 ai 10 mg PAC L⁻¹.

3.6.2 Adsorbimento con carbone attivo granulare

Lo stadio di adsorbimento con carbone attivo granulare (GAC) è progettato in modo non dissimile dalle filtrazioni a sabbia con flusso discendente: i microinquinanti in soluzione vengono rimossi durante l'attraverso di uno spessore di materiale adsorbente disposto entro contenitori, di norma metallici.

In analogia a quanto descritto per i filtri a sabbia possono distinguersi all'interno del letto:

- una prima zona costituita da carbone completamente esaurito in equilibrio di fase con i contaminanti presenti in soluzione;
- una seconda fascia denominata *zona di trasferimento di massa* (MTZ – Mass Transfer Zone) in cui la concentrazione di soluti decresce dal valore che caratterizza il liquido in ingresso a quello in uscita con una caratteristica curva ad S;
- una terza zona in cui il carbone attivo è da ipotizzarsi "vergine" in quanto il liquido che ha attraversato lo strato precedente possiede concentrazioni minime di inquinante.

La curva di foratura (break-through) permette di valutare nel tempo la dinamica di esaurimento della colonna di carbone attivo: nel grafico riportato in **figura 3.7** si osserva una progressiva traslazione del fronte di esaurimento verso la sezione di uscita.

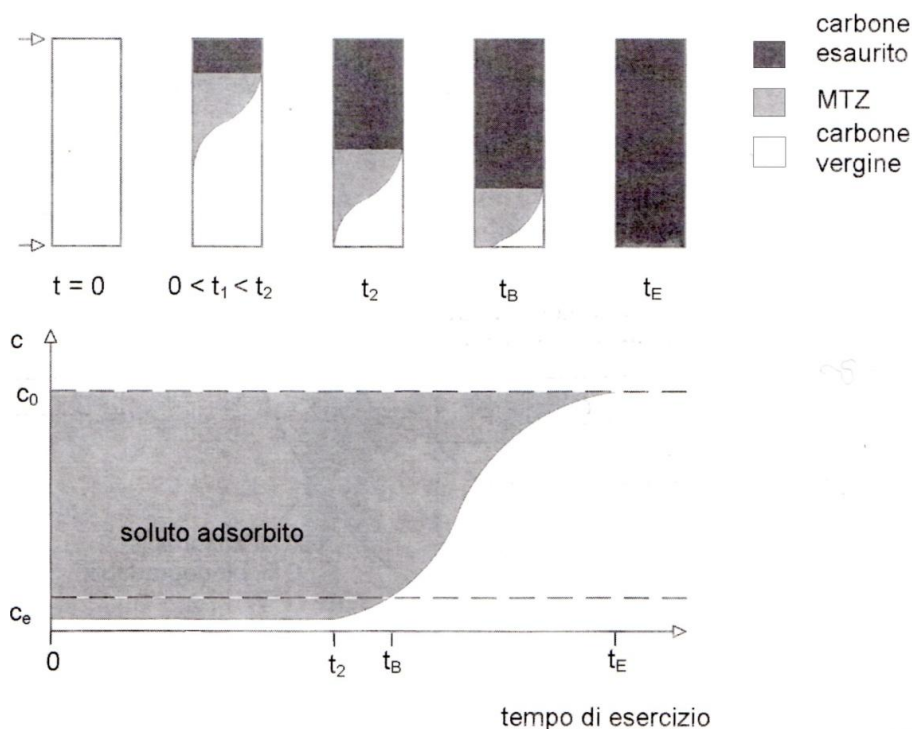


Figura 3.7: curva di break-through per una colonna di adsorbimento con flusso discendente (Bonomo, 2008)

L'istante di incipiente perforazione del letto trova compimento quando il fronte di esaurimento raggiunge l'ultima sezione vergine della colonna: gradualmente gli inquinanti filtrano attraverso gli ultimi strati senza essere adsorbiti e sfuggono al processo di rimozione, riapparendo in uscita dalla colonna con concentrazioni crescenti sino al valore di ingresso.

Per queste configurazioni la natura del microinquinante riveste un ruolo fondamentale nelle dinamiche di processo: una scarsa idrofobicità o una notevole solubilità sono indici di una ridotta potenzialità di adsorbimento.

Il fronte della MTZ ipotizzabile solo in condizioni teoriche con una linea orizzontale, può assumere inclinazioni anche significative per composti idrofili, con un andamento tale da produrre la perforazione del letto (per quel dato composto) anche in presenza di una significativa zona residua di colonna, ancora vergine e non sfruttata (si veda **Figura 3.8**).

Giacché il processo di adsorbimento deve essere in grado di offrire un'eliminazione dei microinquinanti per un generale miglioramento della qualità delle acque è evidente come le fasi di progetto debbano tenere in attenta considerazione la natura dei composti meno adsorbibili.

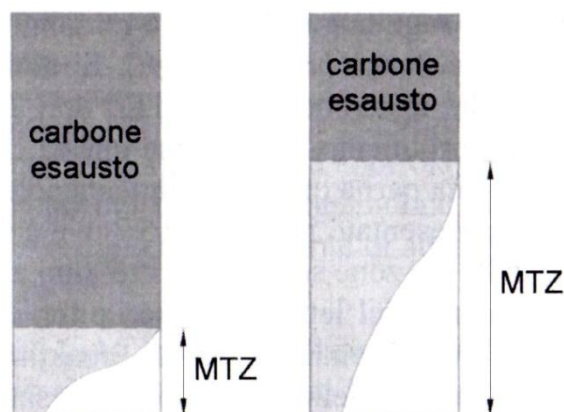


Figura 3.8: andamento della concentrazione di inquinanti in una colonna a flusso discendente in corrispondenza del break-through, riferito ad inquinanti ad alta (sinistra) e bassa (destra) adsorbibilità (Bonomo, 2008)

Come appare evidente l'impiego di un solo stadio non consente di sfruttare appieno le potenzialità del sistema, giacché l'aumento dei livelli di inquinanti oltre la soglia ammessa allo scarico impone la disattivazione dell'unità prima del completo esaurimento della colonna. Le **configurazioni multistadio** con più unità disposte in serie (in rotazione periodica) consentono di trasferire il fronte di esaurimento, che ha raggiunto la perforazione della prima colonna, al letto successivo. Il primo stadio verrà disattivato solo al raggiungimento della completa saturazione e inviato alla rigenerazione.

Differentemente dalle *condizioni di equilibrio* indicate per gli impianti PAC, le colonne di adsorbimento in GAC fanno riferimento alle concentrazioni di inquinanti in ingresso al trattamento. Tali livelli sono gli stessi che verrebbero raggiunti anche in uscita, ma solo al termine del transitorio, ossia in corrispondenza del completo esaurimento della colonna di adsorbimento. In riferimento alle curve tracciate in **figura 3.6**, il carbone A dotato di maggior pendenza permette di avere, per elevati C_e , una capacità di adsorbimento superiore.

Sotto un profilo impiantistico è possibile osservare quanto segue: lo stato filtrante è generalmente compreso tra 1.2 e 3 metri (comunque non superiore ai 6 metri), la velocità di filtrazione oscilla da 6 a 12 m h⁻¹ e i tempi di contatto a letto vuoto (EBCT – Empty Bed Contact Time) variano tra i 12 e i 25 minuti.

3.6.3 Il Bio-adsorbimento

Il letto di GAC diventa sovente sede di fiorenti proliferazioni batteriche, che in virtù delle favorevoli condizioni e l'abbondante presenza di materia organica e di nutrienti, colonizzano progressivamente le ampie superfici, attecchendo prevalentemente nelle strutture macroporose.

Quando i fenomeni di biodegradazione diventano significativi, il processo assume la denominazione di BAC (Biological Activated Carbon), il quale presuppone il mantenimento di condizioni aerobiche del letto per garantire delle rapide cinetiche di degradazione della sostanza organica adsorbita ed un prolungamento dei tempi di utilizzazione delle colonne.

Il grande limite del bioadsorbimento consiste nella difficoltà di controllare la crescita della biomassa, per evitare uno sviluppo eccessivo della pellicola biologica, che andrebbe ostruendo la penetrazione degli inquinanti nelle strutture meso e microporose del carbone, con conseguente aumento delle perdite di carico.

Ulteriori preoccupazioni riguardano una diminuzione del pH per effetto di un rilascio di CO₂, nonché il rischio che si instaurino condizioni anaerobiche. Le periodiche fasi di controlavaggio potrebbero produrre sgradevoli passaggi di particelle colonizzate nell'effluente con il correlato pericolo di ricrescita batterica nella rete di distribuzione.

Una combinazione del trattamento di ozonazione con un successivo stadio di adsorbimento in BAC potrebbe consentire un sensibile incremento delle efficienze di rimozione: l'azione distruttiva dell'ossidante è difatti in grado di demolire le complesse strutture delle molecole recalcitranti a composti più semplici e maggiormente biodegradabili, oltre ad accrescere il livello di ossigenazione della soluzione (in particolare quando l'ozono è generato a partire da ossigeno puro).

L'attenzione ricade sulle dosi di ozono, le quali devono essere scelte in modo appropriato per evitare che le molecole di origine vengano degradate a composti eccessivamente polari, dunque poco adsorbibili anche se altamente biodegradabili.

3.7 I metodi separativi a membrana

Le membrane rappresentano un importante insieme di nuovi processi per le acque potabili: il loro enorme potenziale deriva dall'ampio spettro di composti rimovibili e dai costi competitivi se confrontati con i tradizionali metodi di potabilizzazione.

Le tecnologie separative a membrana (TSM), anche dette *di filtrazione tangenziale*, si basano sull'impiego di filtri semi-permeabili o iono-selettivi per mezzo dei quali è possibile ottenere la separazione dei soluti organici e inorganici e dei composti ionici dai solventi in cui sono disciolti.

Al contrario della filtrazione tradizionale, tali tecnologie operano con un flusso di permeato in direzione tangenziale, facilitando la rimozione dei soluti dalla superficie della membrana (vedi schema grafico riportato in **Figura 3.9**).

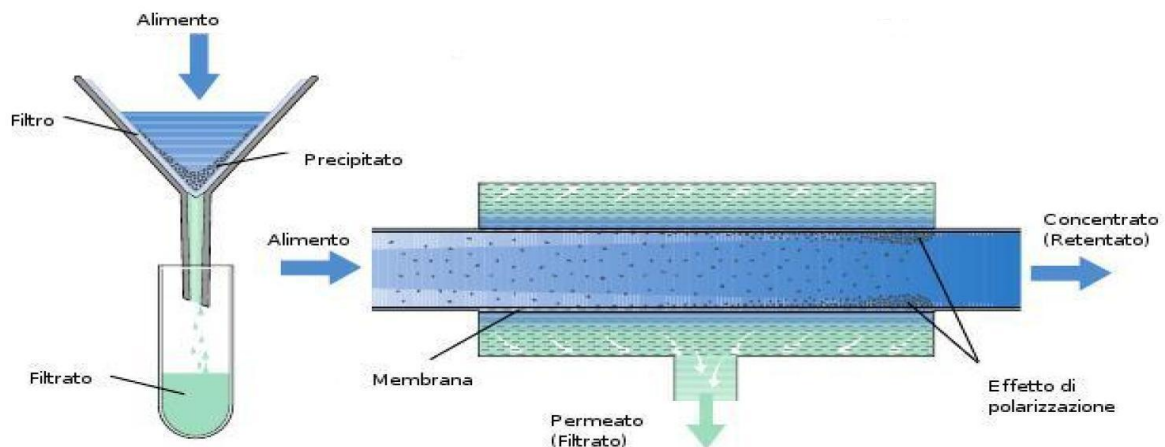


Figura 3.9: confronto tra i metodi di rimozione operati con una tradizionale unità filtrante e con l'innovativo sistema separativo a membrane (Pizzichini et al., 2009)

Le separazioni avvengono per un processo fisico di filtrazione selettiva attraverso una superficie in cui la "driving force" è rappresentata dalla pressione idraulica, da un gradiente di concentrazione fra i due lati della membrana, oppure da una differenza di temperatura, senza richiedere l'aggiunta di sostanze chimiche per operare la reiezione dei soluti.

Le tecnologie, differenziate fra loro dalle specifiche delle membrane impiegate e dalle condizioni di processo (pressione idraulica), prendono il nome di **Microfiltrazione** (MF), **Ultrafiltrazione** (UF), **Nanofiltraazione** (NF) ed **Osmosi Inversa** (OI).

- La *microfiltrazione* opera a condizioni di pressione atmosferica e può essere assimilata ad una filtrazione molto spinta; possiede un range di cut-off molecolari molto ampio, variabile dai 50'000 ai 500'000 Da ed è pertanto in grado di rimuovere solidi in sospensione quali aggregati fioccosi, colloidi, emulsioni, alghe, protozoi e batteri, ma non è in grado di intervenire su virus e composti allo stato ionico.
- L'*ultrafiltrazione* è soggetta a pressioni dai 2 ai 5 bar ed è principalmente adottata come metodo di reiezione delle molecole organiche: in ambito industriale tali membrane vengono utilizzate per la separazione o la concentrazione di soluzioni (ad esempio nella preparazione dei succhi di frutta).
Tale filtrazione possiede cut-off molecolari tra i 2000 e gli 80000 Da e consente di rimuovere gli stessi composti della microfiltrazione, con l'aggiunta delle proteine e di una parte della carica virale, ma non è in grado di agire sulla frazione ionica.
- La *nanofiltraazione* può operare a pressioni dai 5 ai 15 bar ed è principalmente impiegata sia in ambito industriale sia per la potabilizzazione di acque dolci inquinate. In funzione dei ridottissimi cut-off molecolari, dai 200 ai 5000 Da tali membrane consentono una rimozione della torbidità, del colore, della carica microbiologica, delle molecole organiche oltre alla reiezione degli ioni polivalenti responsabili della durezza.

- *L'osmosi inversa* è il trattamento più spinto tra tutti quelli a membrana sotto pressione, destinato alla produzione di acqua di elevata qualità anche a partire da una notevole salinità. Possiede cut-off molecolari inferiori ai 100 Da e in virtù delle notevoli pressioni applicate (dai 15 ai 60 bar) consente l'eliminazione di tutte le molecole organiche presenti, della carica microbiologica e dei composti ionici (anche quelli monovalenti).

In merito alle problematiche connesse a questo trattamento si può riportare quanto segue: Per intasamento della membrana s'intende la sua perdita di produttività, come risultato pratico di numerosi fattori, principalmente *l'intasamento fisico dei pori* e la *concentrazione di polarizzazione*.

L'intasamento dei pori, con conseguente perdita di produttività della membrana, ha ricadute immediate e pesanti sui costi di trattamento e quindi sulla competitività della tecnica rispetto ad altri processi separativi. Tale problematica è dovuta generalmente al deposito e all'accumulo di piccole particelle in corrispondenza della membrana e/o alla cristallizzazione e precipitazione di parti di soluto sulla superficie e dentro i pori della membrana stessa. Per ristabilire il flusso iniziale, le membrane devono essere rigenerate con procedure di lavaggio che possono impiegare detergenti appositi oppure soluzioni acide o basiche a seconda dei composti da rimuovere. Il fenomeno di intasamento dei pori dipende principalmente dalla concentrazione di polarizzazione e dallo sporco fisico della membrana.

La *concentrazione di polarizzazione* è un fenomeno che deriva da un aumento della concentrazione di soluti nello strato prossimo alla superficie di membrana: ciò fa sì che il fluido retrodiffonda nella massa della soluzione, diminuendo il flusso di permeato e aumentando la resistenza dello strato limite, come osservato principalmente per i trattamenti di osmosi inversa, e in parte, anche nei casi di nanofiltrazione.

Il fenomeno di polarizzazione per concentrazione può essere minimizzato, ad esempio diminuendo la pressione di trasmembrana o aumentando la velocità di scorrimento del fluido e la turbolenza. Va comunque detto che non sempre (soprattutto nel caso delle membrane polimeriche) il lavaggio delle superfici consente il ripristino dei valori di flusso originale.

Il lavaggio delle membrane costituisce un passaggio importante anche per il mantenimento della selettività del processo di filtrazione tangenziale. La scelta delle procedure di lavaggio dipende dalla configurazione dei moduli, dalla resistenza chimica e fisica della membrana e dalla natura del fouling.

Si può osservare che i complessi meccanismi di interazione e reiezione tra i soluti e le membrane conducano talvolta a risultati inattesi: alcuni composti che parrebbero di dimensioni eccessive per poter filtrare, sono stati riscontrati nei permeati a causa di fenomeni di *adsorbimento e desorbimento* con la struttura dei materiali che costituiscono le membrane. Altre sostanze, troppo piccole per poter essere trattenute, sono al contrario soggette ad inaspettati effetti di reiezione, dovuti a fenomeni di *repulsione elettrostatica e adsorbimento* con le superfici delle unità filtranti. Lo stesso *ingombro sterico* (steric hindrance), osservabile per composti fortemente idrofili, porta per idratazione della molecola ad un aumento dei risultati dell'*effetto setaccio* (sieving effect).

4. Efficienza di rimozione dei microinquinanti in traccia con i trattamenti di potabilizzazione

4.1 Estrogeni naturali e sintetici

4.1.1 Estradiolo

I *trattamenti di coagulazione e flocculazione* consentono solo una parziale rimozione dell'inquinante, come confermato dallo studio di laboratorio di *Siegers e Beerendonk* (2003), i cui risultati rivelano prestazioni inferiori al 10%. In modo analogo in una ricerca americana del 2005 si osserva che, a valle di un processo di coagulazione operato con un dosaggio di sali di alluminio, le concentrazioni iniziali di Estradiolo vengono abbattute del 20% (*Westerhoff et al.*, 2005).

La natura biodegradabile dell'ormone naturale 17 β -Estradiolo è confermata dall'efficacia dei processi biologici - ossidativi degli impianti di depurazione: in uno studio condotto a Roma (*Baronti et al.*, 2000) l'abbattimento di questo inquinante dai liquami in uscita dai trattamenti a fanghi attivi è dell'ordine del 90%. Lo steroide viene anche adeguatamente eliminato dalle acque mediante i comuni *processi di ossidazione ad ozono o cloro* di un impianto di potabilizzazione.

Dalle fonti bibliografiche citate nel seguito si evince che gli ossidanti maggiormente efficaci nella rimozione dell'Estradiolo siano (in ordine crescente di efficienza) il biossido di cloro (ClO₂), l'ozono (O₃) ed il cloro (Cl₂).

Ternes et al. (1999) riportano un processo di ossidazione con *biossido di cloro* (dose di 0.1 mg L⁻¹ e tempi di contatto di 5 min) su un campione di acque sotterranee con prestazioni risultanti superiori al 90%. Efficienze di rimozione analoghe sono confermate dallo stesso autore in un secondo articolo *Ternes et al.* (2004).

Il *trattamento di ozonazione* è egualmente performante e produce una quasi completa eliminazione dell'Estradiolo con un'efficienza superiore al 90%, come evidenziato dalle diverse fonti disponibili in letteratura (*Ternes et al.*, 2004, *Sacher e Brauch*, 2005 e *Siegers e Beerendonk*, 2003).

Le prove condotte in bench-scale da *Broseus et al.* (2009) mostrano, con una dose di ozono inferiore a 2 mg L⁻¹, un abbattimento del 96% delle concentrazioni iniziali di Estradiolo, mentre la ricerca di *Westerhoff et al.* (2005) riporta un valore massimo del 98%, con dosi di reagente tra 3 e 4 mg L⁻¹ e tempi di contatto di 3 minuti. L'elevata potenzialità di degradazione dell'ozono risiede nella spiccata reattività dell'ossidante nei confronti dei due gruppi idrossilici presenti nella struttura molecolare dell'ormone (*Kosaka et al.* 2000).

Sempre nello studio di *Westerhoff et al.* (2005) è possibile cogliere la notevole reattività tra il *cloro libero* e le molecole di Estradiolo: la specifica affinità del reagente ossidante con tale ormone trova spiegazione nella presenza di gruppi fenolici e di anelli aromatici nella struttura del composto. La presenza di questi gruppi funzionali amplifica la reazione ossidante, permettendo di raggiungere una completa eliminazione dell'inquinante: dalla ricerca emerge che, con utilizzo di ipoclorito di sodio, dosato in modo tale da ottenere concentrazioni di cloro

libero in soluzione pari a 3.8 mg L⁻¹, si consegue un'efficienza di degradazione superiore al 99%.

Ternes et al. (2004) riportano una rimozione superiore al 90% con dosi radianti di **raggi UV**, pari a 4000 mJ cm⁻², corrispondenti a una radiazione di due ordini di grandezza superiore a quella normalmente adottata nei trattamenti di disinfezione.

I **processi di ossidazione avanzata con combinazione di raggi UV e perossido di idrogeno** offrono una considerevole eliminazione di Estradiolo dalle acque: un dosaggio di 10 mg L⁻¹ di acqua ossigenata ed una radiazione all'ultravioletto di 775 mJ cm⁻² permettono di ridurre dall'80 al 95% le concentrazioni iniziali dell'ormone (*Siegers et Beerendonk, 2003*). Altre sperimentazioni riportano valori inferiori con efficienze variabili dal 50 al 90% (*Ternes et al., 2004*).

Un **trattamento di ossidazione avanzata con O₃ e H₂O₂** (30 mgO₃ L⁻¹ e 2 mgH₂O₂ L⁻¹ con t_c ~ 30 min) realizzato in scala pilota per un depuratore di acque civili, si rivela capace di eliminare più del 97% dell'attività estrogenica totale, considerando pertanto non solo la rimozione di Estradiolo, bensì un più generale abbattimento delle concentrazioni di ormoni e composti ad azione estrogenica contestualmente presenti in soluzione. (*Shishida et al. 2000*).

Durante i trattamenti di ossidazione avanzata con O₃ e H₂O₂, l'ozono risulta maggiormente selettivo rispetto al radicale ossidrilico, pertanto, pur in presenza di composti in grado di ridurre le concentrazioni di OH[·] (ad esempio acidi umici) la rimozione di Estradiolo può essere conseguita con significative prestazioni dal solo ozono (*Kosaka et al., 2000*).

In alternativa ai tradizionali metodi di fotolisi è possibile osservare in letteratura come il **trattamento di fotocatalisi con biossido di titanio** consenta una completa degradazione dell'inquinante: un reattore foto-catalitico a membrane realizzato su scala pilota da una compagnia canadese (Purifics ES Inc.) riporta, per un livello energetico applicato di 0.53 kWh m⁻³, una rimozione di Estradiolo superiore al 99% (*Benotti et al., 2009*).

I **processi di adsorbimento su carbone attivo**, granulare o in polvere si rivelano valide barriere al passaggio di ormoni nelle acque trattate. L'Estradiolo è un composto poco volatile e moderatamente idrofobo: il valore della costante di ripartizione acqua - ottanolo (Log K_{ow}) è difatti pari a 3.94 (*Lai et al., 2000*). La conferma delle potenzialità di adsorbimento con carbone attivo granulare è rintracciabile nei rendimenti di rimozione (efficienze complessivamente superiore al 90%) delle prove di laboratorio disponibili in letteratura (*Ternes et al., 2004, Sacher et Brauch, 2005 e Siegers et Beerendonk, 2003*), nonché dallo studio in bench-scale di *Bundy et al.* (2007). Sebbene i risultati di adsorbimento con GAC siano particolarmente confortanti è doveroso riconoscere come il carbone attivo, pur costituendo un valido sbarramento al passaggio dei microinquinanti, è fortemente influenzato dalla presenza di materiale organico (TOC) e dai cicli di rigenerazione delle colonne. Le condizioni di esaurimento dei filtri potrebbero condurre a prestazioni risultanti inadeguate ai contesti di potabilizzazione (*Snyder et al., 2007*).

L'adsorbimento dell'inquinante mediante utilizzo di carbone attivo in polvere, generalmente addizionato ai sistemi di chiari-flocculazione degli impianti di potabilizzazione, consegue ottimi risultati: un dosaggio di PAC conforme alle concentrazioni in uso negli stabilimenti di purificazione per il controllo di altri microinquinanti, permette di operare una rimozione

dell'85% delle concentrazioni di Estradiolo. Tale risultato è riportato individualmente dalle sperimentazioni di laboratorio di *Snyder (2007)* e *Westerhoff (2005)*: con le medesime modalità operative (tempi di contatto di 4 ore e dosi di 5 mg L⁻¹) e l'utilizzo della stessa marca di carbone attivo in polvere (WPM PAC) non si osservano particolari dissimilarità tra le due discussioni.

I risultati di cui sopra costituiscono un riferimento "teorico" delle capacità di adsorbimento. Una realizzazione o riproduzione in scala reale potrebbe risultare in una sensibile diminuzione delle prestazioni conseguite in laboratorio, vuoi per l'instaurarsi di condizioni operative differenti da quelle sperimentali di laboratorio, vuoi per effetto di competizione con altri composti inquinanti, contestualmente presenti in soluzione. Un trattamento di adsorbimento in polvere dalla durata di 5 ore condotto in scala pilota dimostra un aumento delle prestazioni per un crescente dosaggio di reagente, con valori minimi di efficienza del 42% per concentrazioni di 5 mg L⁻¹ e rimozioni massime del 98% in presenza di 35 mg L⁻¹ di PAC (*Snyder et al., 2007*).

Anche la **filtrazione a membrane** si configura come un processo altamente performante e di valida applicazione negli ambiti di potabilizzazione delle acque, per una contestuale eliminazione di altre categorie di microinquinanti (oltre a residui colloidali ed altri solidi sospesi non rimossi dai pretrattamenti, batteri, virus, nonché ioni polivalenti e monovalenti).

Un test in scala pilota di un modulo a **membrane di ultrafiltrazione (UF)** in pressione consegue una rimozione di Estradiolo superiore al 99% (*Snyder et al., 2007*). Una seconda sperimentazione di membrane di ultrafiltrazione in accoppiamento all'uso di carbone attivo in polvere riporta, per un dosaggio di PAC variabile da 5 a 10 mg L⁻¹ e un tempo di filtrazione di 40 minuti, rendimenti maggiori del 90% (*Ternes et al., 2004*).

Le **membrane di ultrafiltrazione** consentono di operare un'elevata rimozione di ormoni dalle acque, sebbene contraddistinte da cut-off molecolari maggiori delle dimensioni dei composti da rimuovere; tali membrane conseguono, infatti, una significativa reiezione non solo per meccanismi di separazione basati sulle dimensioni dei soluti, ma anche per effetto di complesse interazioni tra gli inquinanti e gli elementi filtranti. Lo studio di *Schäfer et al. (2011)* sulle dinamiche di rimozione degli estrogeni con membrane polimeriche, rivela come in aggiunta al fenomeno di "esclusione sterica" intervengano effetti di "repulsione tra cariche" e di adsorbimento. Durante la filtrazione i depositi del retentato e la presenza di fouling modificano la superficie delle membrane innalzando notevolmente le capacità di reiezione. E' questo il caso della ricerca riportata sopra in cui una membrana di UF, operativa da alcune settimane e quasi totalmente imbrattata, abbatte completamente le concentrazioni di Estradiolo presenti nell'alimento (*Snyder et al., 2007*).

Sempre nello studio di *Ternes (2004)* emerge come le **membrane di nanofiltrazione** permettano di ottenere una reiezione dell'ormone superiore al 90%, come attestato in modo analogo dalla ricerca di *Siegers e Beerendonk (2003)*.

Per concludere questa trattazione è di interesse riportare i risultati di un **sistema combinato di MF ed RO** applicato su scala reale in un impianto per il riuso delle acque. Il primo sbarramento di microfiltrazione è collocato a monte dell'osmosi inversa in modo da trattenere solidi residui ed altre particelle in sospensione per ridurre i livelli di fouling dello step successivo. Come prevedibile il primo passaggio di MF, dato l'elevato cut-off molecolare delle

membrane, non offre alcuna reiezione di Estradiolo. Il composto viene invece completamente rimosso dalla filtrazione per RO, sino a concentrazioni inferiori al limite di rintracciabilità, ossia al di sotto della soglia di 1 ng L^{-1} (Snyder et al., 2007).

Infine, da un sistema pilota progettato per la purificazione di acque sotterranee, è possibile rintracciare una moderata rimozione di Estradiolo da un trattamento di *osmosi inversa*, per effetto della sola addizione di agenti antincrostanti con una variazione di concentrazioni da 125 a 66 ng L^{-1} (Snyder et al., 2007).

4.1.2 Etinil-estradiolo

Come riportato per altri ormoni i *trattamenti di coagulazione e flocculazione* consentono solo una parziale rimozione dell'inquinante: dallo studio di Siegers e Beerendonk (2003) e di von Gunten (2005) i risultati di laboratorio rivelano prestazioni inferiori al 10%. In modo analogo in una ricerca americana del 2005 si osserva che, a valle di un processo di coagulazione operato con un dosaggio di sali di alluminio, le concentrazioni iniziali di Etinil-estradiolo vengono abbattute del 20% (Westerhoff et al., 2005).

Aspetti interessanti inerenti ai *processi ossidativi* della molecola di Etinil-estradiolo sono esposti dalla ricerca di Lee e von Gunten (2010): dal testo emerge una classificazione delle reattività di alcuni ossidanti con l'ormone indicato. Per ordine crescente i reagenti maggiormente affini sono il cloro (Cl_2), l'ozono (O_3) ed biossido di cloro (ClO_2): la giustificazione alle elevate prestazioni manifestate dal biossido di cloro risiede nella reattività dell'ossidante con i gruppi fenolici dell'inquinante. Al contrario l'assenza di gruppi funzionali amminici spiegherebbe una minor efficacia della disinfezione al cloro. L'elevata potenzialità di degradazione dell'ozono è invece frutto della spiccata affinità dell'ossidante verso i gruppi idrossilici (Kosaka et al. 2000).

Ternes et al. (1999) riportano un processo di *ossidazione con biossido di cloro* (dose di 0.1 mg L^{-1} e tempi di contatto di 5 min) su un campione di acque sotterranee con prestazioni risultanti superiori al 90%. Medesimi effetti di rimozione sono confermati dallo stesso autore in un secondo articolo pubblicato nel 2004.

Il *trattamento di ozonazione* è egualmente performante e produce una quasi completa eliminazione dell'Etinil-estradiolo, con un'efficienza superiore al 90%, come confermato da differenti ricerche disponibili in letteratura (Ternes et al., 2004, Sacher e Brauch, 2005, Siegers e Beerendonk, 2003 e Huber et al., 2004).

Altre fonti riportano degradazioni superiori al 95% con concentrazioni di ozono variabili tra 3 e 4 mg L^{-1} e tempi di contatto di 3 minuti (Westerhoff et al., 2005) o con dosi tra 0.5 e 2 mg L^{-1} (Huber et al. 2003).

Le prove condotte in bench-scale da Broseus e al. (2009) esibiscono, con un contenuto dosaggio di ozono (minore a 2 mg L^{-1}) una rimozione del 96% delle concentrazioni iniziali di Etinil-estradiolo.

Tra le fonti disponibili in letteratura è di alto interesse lo studio di Huerta-Fontela et al. (2011), basato su un monitoraggio della qualità delle acque lungo la filiera dei trattamenti di un impianto di potabilizzazione. Dalla ricerca si osserva che il processo preliminare di *clorazione al break-point* consente di rimuovere la totalità degli ormoni estrogenici con efficienze

superiori al 99%; la spiegazione a tali prestazioni risiede nella forte reattività del cloro, in grado di reagire per attacco elettrofilo con gli anelli fenolici dell'Etinil-estradiolo o di altri ormoni di simile struttura. In modo analogo in *Westerhoff et al.* (2005) il trattamento di **disinfezione al cloro** permette di raggiungere una completa eliminazione dell'inquinante: con utilizzo di ipoclorito di sodio, dosato in modo tale da ottenere concentrazioni di cloro libero in soluzione pari a 3.8 mg L^{-1} , si consegue un'efficienza di degradazione superiore al 99%.

Per concludere la trattazione sulle prestazioni di eliminazione dell'Estradiolo mediante i comuni metodi di disinfezione è interessante analizzare il **processo fisico a raggi UV**: le informazioni riportate nella ricerca di *Ternes et al.* (2004) rivelano una scarsa efficienza, variabile in un intervallo dal 10 al 50%. L'inadeguatezza del processo è ancor più significativa per il notevole livello energetico applicato in sede di sperimentazione, con un irraggiamento (4000 mJ cm^{-2}) di due ordini di grandezza superiore a quello comunemente adottato nei contesti di potabilizzazione.

I **processi di ossidazione avanzata con combinazione di raggi UV e H_2O_2** rendono una considerevole eliminazione di Etinil-estradiolo dalle acque: un dosaggio di 10 mg L^{-1} di acqua ossigenata ed una radiazione all'ultravioletto di 775 mJ cm^{-2} permettono di ridurre più del 95% delle concentrazioni iniziali dell'ormone (*Siegers e Beerendonk, 2003*). Altre sperimentazioni esibiscono valori inferiori con efficienze variabili dal 50 al 90% (*Ternes et al., 2004*). Un diverso **trattamento di ossidazione avanzata con O_3 e H_2O_2** ($30 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ e $2 \text{ mgH}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ con $t_c \sim 30 \text{ min}$) si rivela grado di eliminare più del 97% dell'attività estrogenica totale, con notevole abbattimento delle concentrazioni finali di Etinil-estradiolo (*Shishida et al. 2000*).

In alternativa ai tradizionali metodi di fotolisi è possibile osservare in letteratura come il **trattamento di fotocatalisi con biossido di titanio** consenta una completa degradazione dell'inquinante: un reattore foto-catalitico a membrane realizzato su scala pilota da una compagnia canadese (Purifics ES Inc.) riporta, per un livello energetico applicato di 0.53 kWh m^{-3} , una rimozione di Etinil-estradiolo superiore al 99% (*Benotti et al., 2009*).

L'Etinil-estradiolo è una molecola scarsamente volatile e con proprietà fortemente idrofobiche: il valore della costante di ripartizione acqua - ottanolo (Log Kow) risulta di 4.15 (*Lai et al., 2000*). La conferma delle potenzialità di **adsorbimento con GAC** è rintracciabile negli elevanti rendimenti di rimozione, complessivamente superiore al 90% (*Ternes et al., 2004, Sacher et Brauch, 2005 e Siegers et Beerendonk, 2003*). I risultati di adsorbimento con GAC sono fortemente influenzati dalla presenza di materiale organico (TOC) e dai cicli di rigenerazione delle colonne. Le condizioni di esaurimento dei filtri potrebbero condurre a fenomeni di desorbimento, nonché a indesiderati aumenti di concentrazioni di Etinil-estradiolo nell'effluente (*Snyder et al., 2007*).

L'adsorbimento dell'inquinante mediante utilizzo di carbone attivo in polvere, generalmente addizionato ai sistemi di chiari-flocculazione degli impianti di potabilizzazione, consegue ottimi risultati: un dosaggio di PAC non superiore a 5 mg L^{-1} , permette di operare una rimozione dell'80% delle concentrazioni di Etinil-estradiolo. Tale risultato è riportato individualmente dalle sperimentazioni in scala di laboratorio dalle ricerche di *Snyder (2007)* e *Westerhoff (2005)*. Con le stesse modalità operative (4 ore di contatto) e l'utilizzo della stessa marca di carbone attivo in polvere (WPM PAC), le ricerche citate riproducono risultati simili.

Un trattamento di adsorbimento con carbone in polvere condotto in scala pilota (per una durata complessiva di 5 ore), rivela valori minimi di efficienza del 35% per concentrazioni di 5 mg L⁻¹ e rimozioni massime del 97% in presenza di 35 mg L⁻¹ di PAC (Snyder et al., 2007). La discrepanza tra il risultato del caso pilota e della sperimentazione di laboratorio rivela l'importanza di un controllo locale delle dinamiche di processo, in modo da testare nelle condizioni operative più prossime a quelle di esercizio le effettive performance del trattamento.

I *processi di filtrazione a membrane* sono altamente performanti, anche in considerazione di una contestuale rimozione di una svariata gamma di composti inquinanti.

Una realizzazione in scala pilota di un *modulo a membrane di UF* disposte in una vasca in pressione, consegue una rimozione di Etinil-estradiolo superiore al 99% (Snyder et al., 2007). Come riportato per la molecola di Estradiolo, le motivazioni alle significative efficienze raggiunte con tale membrana, sono da ricercare nelle condizioni in cui il sistema stava operando: dopo diverse settimane di esercizio lo stato di completo imbrattamento della superficie filtrante ha contribuito ad innalzare la reiezione, amplificando gli effetti non solo di esclusione sterica, ma anche di adsorbimento e di repulsione tra cariche (Schäfer et al., 2011).

Dalle prove di Ternes et al. (2004) emergono le potenzialità di un sistema di *ultrafiltrazione in accoppiamento con carbone attivo in polvere*: con un dosaggio di PAC variabile da 5 a 10 mg L⁻¹ ed un tempo di filtrazione di 40 minuti si ottengono rendimenti maggiori al 90%.

Nella ricerca di Siegers e Beerendonk (2003) emerge come le *membrane di nanofiltrazione* permettano di ottenere una reiezione superiore al 90%, dato confermato anche dallo studio di Ternes et al. (2004).

In un sistema pilota progettato per la purificazione di acque sotterranee con un trattamento di *osmosi inversa*, è di interesse l'effetto degli antincrostanti, dosati preliminarmente in modo da evitare la formazione di precipitati. La presenza di tale reagente appare in grado di rimuovere una porzione rilevante degli steroidi fenolici (tra cui anche l'Etinil-estradiolo, le cui concentrazioni vengono abbattute da 125 a 65 ng L⁻¹ – Snyder et al., 2007).

4.1.3 Estrone

Similare per struttura e per proprietà chimico-fisiche, anche la molecola di Estrone si dimostra altamente refrattaria ai *processi preliminari di coagulazione e flocculazione*. Efficienze inferiori al 20% evidenziano le ridotte potenzialità del trattamento, celando tuttavia una caratteristica intrinseca dell'inquinante: quella di instaurare legami con il materiale in sospensione o con gli idrossidi metallici prodotti dai sali di coagulazione, proprietà che consente una seppur minima eliminazione dell'ormone per partizione con i precipitati (Westerhoff et al., 2005).

Un esempio della natura biodegradabile della sostanza è ravvisabile nelle prestazioni dei processi biologici - ossidativi di un impianto di depurazione: i livelli di tale inquinante nei liquami in uscita ai soli trattamenti a fanghi attivi, riscontrano difatti una rimozione superiore al 60% (Baronti et al., 2000). L'esempio riportato sottolinea la possibilità di operare con i comuni metodi di disinfezione per una rimozione di Estrone dalle acque potabili da addurre alla rete di distribuzione.

Il **processo di ozonazione** dimostra efficienze del 99% con dosi variabili tra 3 e 4 mg L⁻¹ e tempi di contatto di 3 minuti (Westerhoff et al., 2005). In modo non dissimile, nell'esperimento in bench-scale di Broseus et al. (2009) emerge una rimozione del 96% di Estrone con un contenuto dosaggio di ozono, inferiore a 2 mg L⁻¹.

Da un monitoraggio compiuto lungo la filiera dei trattamenti di un impianto di potabilizzazione spagnolo, si osserva che un processo preliminare di **clorazione al break-point**, consente di rimuovere la totalità degli ormoni estrogenici, con efficienze superiori al 99% (Huerta-Fontela et al., 2011). In modo analogo in Westerhoff et al. (2005) il trattamento di disinfezione al cloro permette di conseguire una completa eliminazione dell'inquinante: l'utilizzo di **ipoclorito di sodio**, dosato in modo tale da ottenere concentrazioni di cloro libero in soluzione pari a 3.8 mg L⁻¹, elimina l'ormone sino a concentrazioni inferiori alla soglia di rilevabilità.

Giustificazioni agli elevati rendimenti conseguiti dai processi di ossidazione sono riportati nei commenti per Estradiolo ed Etinil-estradiolo (Kosaka et al., 2000, Lee e von Gunten, 2010 e Westerhoff et al., 2005).

In aggiunta ai tradizionali metodi di ossidazione, lo studio di Benotti et al. (2009) documenta un trattamento di **fotocatalisi con biossido di titanio**: un reattore foto-catalitico a membrane realizzato su scala pilota da una compagnia canadese (Purifics ES Inc.) esibisce, per un livello energetico applicato di 0.53 kWh m⁻³, una rimozione superiore al 99%.

Data la ridotta volatilità ed un valore della costante di ripartizione (Log K_{ow}) pari a 3.43 (Lai et al., 2000), la molecola di Estrone rivela una buona propensione all'adsorbimento. La conferma delle potenzialità dei **trattamenti con GAC** è rintracciabile in un test rapido in colonna eseguito in bench-scale, atto a simulare un letto di carbone attivo in scala reale con tempo di contatto a letto vuoto di 7.6 minuti. (Snyder et al., 2007). Sebbene gli esperimenti pilota inducano a considerare il sistema di adsorbimento come un valido trattamento per la rimozione degli ormoni considerati, è doveroso riconoscere come le condizioni di esaurimento dei filtri conducano a prestazioni risultanti inadeguate ai contesti di potabilizzazione. Sempre nello studio di Snyder (2007), un impianto in scala reale, con colonne in GAC non ricambiate e non rigenerate periodicamente, si rivela inadeguato al controllo dei microinquinanti: la perforazione del filtro provoca il desorbimento dell'Estrone precedentemente rimosso dalle acque, con un drastico peggioramento della qualità dell'effluente (le concentrazioni triplicano da valori di 8.3 a 28 ng L⁻¹).

Il metodo di adsorbimento con carbone attivo in polvere assume risultati significati: un dosaggio di 5 mg L⁻¹ di PAC permette di operare una rimozione del 78% delle concentrazioni iniziali di Estrone (Snyder et al., 2007 e Westerhoff et al., 2005). Una seconda fonte riporta le prestazioni di un test condotto in scala pilota dalla durata di 5 ore, con valori minimi di efficienza del 62% per concentrazioni di 5 mg L⁻¹ e rimozioni massime del 99% in presenza di 35 mg L⁻¹ di PAC (Snyder et al., 2007).

In merito ai sistemi di filtrazione, un test in scala pilota di un **modulo a membrane di UF** consegue una rimozione di Estrone superiore al 90%. Le condizioni di notevole imbrattamento delle membrane (operative da alcune settimane) potrebbero aver contribuito ad incrementare i risultati del processo, amplificando gli effetti di esclusione sterica e di adsorbimento (Snyder et al., 2007).

Un trattamento in scala pilota che combina un *reattore biologico a membrane e una RO* offre una completa eliminazione di Estrone dall'alimento, con concentrazione in uscita inferiore ad un 1 ng L⁻¹. Nello specifico lo stadio di osmosi inversa consegue una rimozione individuale variabile dal 90 al 99% (Snyder et al., 2007).

Analogamente a quanto riportato nei paragrafi precedenti, un altro trattamento di osmosi inversa in scala pilota riporta una significativa rimozione di Estrone. Sebbene le soglie minime di campionamento (25 ng L⁻¹) non consentano di valutare con precisione l'efficienza del processo, l'effetto degli antincrostanti è in grado di operare un notevole abbattimento delle concentrazioni dell'inquinante, da 167 a 57 ng L⁻¹ (Snyder et al., 2007).

4.1.4 Estriolo

Per quanto concerne la sintesi sulle efficienze di rimozione di Estriolo mediante i trattamenti di *coagulazione, flocculazione e di disinfezione* si faccia riferimento per similarità di risultati a quanto scritto su Estrone.

In modo analogo alle citazioni riportate anche per altri ormoni, le ricerche di Baronti et al. (2000) rivelano una degradazione biologica della molecola di Estriolo da un impianto a fanghi attivi variabile tra l'85 e il 95%.

Il ridotto valore della costante di ripartizione Log Kow, pari a 2.60 (Schäfer e al., 2011), rivela una minor propensione *all'adsorbimento* dell'Estriolo rispetto agli estrogeni precedentemente considerati.

Da una prova di jar-test, volta a simulare gli effetti di utilizzo di PAC in un impianto reale, con tempi di contatto di 4 ore e con dosi di 5 mg L⁻¹ di adsorbente, si osserva una rimozione del 60% (Snyder et al., 2007 e Westerhoff et al., 2005). Un altro processo condotto in scala pilota confronta l'aumento delle prestazioni con un crescente dosaggio di reagente: si riscontrano valori minimi di efficienza del 40% per concentrazioni di 5 mg L⁻¹ e rimozioni massime del 97% in presenza di 35 mg L⁻¹ di PAC (Snyder et al., 2007).

Dallo studio di Snyder et al. (2007) un pilot testing su un modulo a **membrane di UF** consegue una rimozione di Estriolo non superiore al 40%. Rispetto ai risultati documentati nella stessa sperimentazione per gli altri estrogeni considerati, le efficienze osservate sono notevolmente inferiori. Considerando per ipotesi che le condizioni di imbrattamento siano responsabili di un reale accrescimento degli effetti di adsorbimento e di repulsione elettrostatica, la minor adsorbibilità dell'Estriolo potrebbe giustificare le basse prestazioni. Non essendo citato nel testo della ricerca alcun dato in merito al pH delle acque analizzate, non è possibile quantificare il contributo di reiezione offerto dalla repulsione tra cariche. Nel caso degli estrogeni tale fenomeno assume difatti rilevanza solo per pH tra 10.2 e 10.5, intervallo per cui tali ormoni si caricano negativamente per effetto della dissociazione di un atomo di idrogeno dal gruppo fenolico presente nella loro struttura molecolare (Schäfer et al., 2011).

Dallo studio di Kim et al. (2007) è possibile riscontrare le prestazioni di un *sistema di NF* e di un processo ad *osmosi inversa*: dalla ricerca compiuta in scala pilota sulle acque di rifiuto di un depuratore sud-coreano, si osserva una rimozione di Estriolo con un'efficienza superiore al 98% per entrambe le configurazioni.

Dallo studio di *Snyder et al.* (2007) emerge infine un trattamento di osmosi inversa in scala pilota con interessanti rimozioni degli steroidi fenolici. La sola addizione di un agente antincrostante è tuttavia in grado di operare un discreto abbattimento delle concentrazioni di Estriolo, da 128 a 78 ng L⁻¹.

Per una sintetica ricapitolazione dei concetti di cui sopra si riporta di seguito uno schema delle efficienze registrate dai diversi trattamenti nella rimozione degli Estrogeni (**Tabella 4.1**).

Tabella 4.1: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione degli ormoni mediante i trattamenti analizzati.

	CFS	O₃	ClO₂	Cl₂	UV
17β-Estradiolo	< 10%	> 90%	> 90%	> 99%	> 90%
17α-Etinilestradiolo	< 10%	> 90%	> 90%	> 99%	(10-50)%
Estrone	< 20%	> 95%	-	> 99%	-
Estriolo	< 20%	> 95%	-	> 99%	-

Tabella 4.1: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione degli ormoni mediante i trattamenti analizzati.

	GAC	PAC	AOPs (UV+H₂O₂)	UF	NF	RO
17β-Estradiolo	> 90%	42-98%	(50-95)%	> 99%	> 90%	> 90%
17α-Etinilestradiolo	> 90%	35-97%	(50-95)%	> 99%	> 90%	-
Estrone	-	62-99%	-	> 90%	-	(90-99)%
Estriolo	-	40-97%	-	40%	> 98%	> 98%

4.2 Sostanze ad effetto Estrogenico

4.2.1 Bisfenolo A (BPA)

Le esigue fonti disponibili in bibliografia non consentono approfondite speculazioni in merito alla totalità dei trattamenti, tuttavia, alcuni monitoraggi sulla qualità delle acque permettono di valutare gli effetti di rimozione di Bisfenolo A su scala reale, considerando i processi di CFS, disinfezione e adsorbimento.

Nello studio di *Stackelberg et al.* (2007) sono stati analizzati diversi campioni prelevati da un impianto di potabilizzazione in modo da rintracciare la presenza di una svariata gamma di composti inquinanti ad effetto estrogenico, ed evidenziarne la variazione delle concentrazioni nei diversi stadi di trattamento.

Il primo step di chiarificazione consiste in una destabilizzazione delle particelle colloidali, relativa *coagulazione, flocculazione e sedimentazione* conclusiva; i reagenti addizionati sono: acido solforico in modo da correggere il pH a valori moderatamente acidi (4.5-5.5), cloruro ferrico come agente coagulante e sabbia a minuta granulometria per ottimizzare i passaggi successivi di aggregazione e decantazione del materiale in sospensione. Al termine del trattamento, dalla durata di 15 - 20 minuti, il Bisfenolo A non manifesta particolari propensioni ad una partizione sul materiale organico in sospensione, pertanto le efficienze risultanti del processo di chiarificazioni sono inferiori al 10%.

Dallo stadio di *disinfezione con ipoclorito di sodio*, progettato per conseguire l'inattivazione della carica patogena dei microorganismi con elevati tempi di contatto (tra 200 e 300 minuti, notevolmente superiori ai valori usuali di circa 30 - 40 minuti), si osserva un abbattimento delle concentrazioni di Bisfenolo A variabile dal 25 al 75%. Il dato testimonia una moderata ossidazione del microinquinante in presenza di *cloro libero*, come inoltre riportato dalle sperimentazioni di *Deborde et al.* (2004) e *Petrovic et al.* (2003). Un ulteriore studio riporta una notevole reattività del cloro libero con la molecola di Bisfenolo A: le prestazioni risultanti dalle prove di laboratorio registrano un'efficienza superiore al 90% (*Alum et al.*, 2004).

Il trattamento conclusivo si compone di una colonna filtrante riempita al 20% di sabbia e per la restante parte di carbone attivo granulare. Il sistema predisposto al controllo degli odori e delle molecole di colore è stato progettato con tempi di contatto variabili da 1.5 a 3 minuti. Il valore della costante di ripartizione acqua-ottanolo per il composto analizzato risulta pari a 3.4 (*European Union Risk Assessment Report*, 2010), indice di una moderata, ma non significativa capacità di adsorbimento. Alla luce delle ridotte tempistiche di filtrazione e dei non esaltanti parametri di partizione su fase solida, le prestazioni del *trattamento con GAC* per Bisfenolo A oscillano tra il 25 ed il 75%.

L'efficacia dei mezzi adsorbenti nell'eliminazione del microinquinante dalle acque è inoltre testimoniata da un'indagine compiuta su alcuni potabilizzatori localizzati in Ontario, Canada. Dalla ricerca emerge che il sistema di adsorbimento in colonna con GAC è in grado di offrire prestazioni dell'80%, mentre un trattamento accoppiato di GAC e raggi UV innalza la rimozione sino ad una completa eliminazione del composto dalle acque (efficienze del 99%).

Considerando l'intera filiera dei trattamenti dell'impianto citato nello studio di *Stackelberg et al.* (2007), l'efficienza complessiva di eliminazione di Bisfenolo A dalle acque corrisponde al 76%.

In aggiunta ai processi riportati è doveroso segnalare un risultato di *ozonazione* conseguito da un depuratore di reflui civili: la lettura dimostra che il processo ossidativo consente abbattimenti superiori all'80%. Tale risultato è conforme a quanto presunto a livello teorico, considerano la presenza, nella struttura molecolare del composto, di gruppi funzionali fenolici, verso i quali l'ozono è fortemente reattivo per attacco elettrofilo (Nakada et al., 2007).

Per quanto concerne il trattamento di *filtrazione a membrane*, le poche informazioni disponibili in letteratura non costituiscono un riferimento sufficientemente valido per comprendere in scala reale le capacità di reiezione dei mezzi filtranti al passaggio di BPA.

L'esperimento condotto da Bing-zhi et al. (2008) riporta una capacità di ritenzione eccezionalmente elevata di Bisfenolo A mediante utilizzo di *membrane di UF*: per una pressione applicata di 100 kPa e cut-off molecolari di 10000, 6000 e 2000 Da si conseguono fattori medi di reiezione superiori al 90%.

Si osservi come nel caso specifico, il valore di acidità della soluzione influenzi in modo prevalente le efficienze del processo: per pH bassi o neutri il sistema non riscontra particolari scostamenti dalle efficienze indicate, tuttavia, per pH prossimi alla costante di dissociazione acida del Bisfenolo A (9.6 - 11.3) le prestazioni crollano a valori inferiori al 10%. Tale fenomeno è prodotto dalla dissociazione di un protone dalla molecola di Bisfenolo, con successiva polarizzazione della molecola (carica netta negativa), in aperto contrasto con la membrana filtrante, originariamente dello stesso segno. Considerando le ridotte dimensioni della molecola per effetto di una repulsione reciproca, le molecole di inquinante transitano agevolmente tra i pori della membrana.

L'articolo di Zhang et al. (2006) esamina invece gli effetti prodotti da una *membrana di NF* a MWCO di 200 Da: la notevole efficienza iniziale, superiore al 90%, viene ridotta al 50% ad avvenuta saturazione, con un parziale adsorbimento e susseguente desorbimento del microinquinante dalla struttura della membrana. Date le condizioni di equilibrio in cui il sistema opera, la reiezione di Bisfenolo A è sommariamente da considerarsi modesta. I complessi meccanismi di filtrazione giustificano la mediocrità delle capacità di ritenzione: considerando gli equilibri di adsorbimento e desorbimento, la membrana può essere intesa come un serbatoio di composti microinquinanti, rilasciati nel permeato per effetto di un'erratica presenza di tali composti nelle acque grezze.

Come conclusione alle soluzioni esposte in precedenza, si riportano i risultati di un esperimento di *fotocatalisi con biossido di titanio*, realizzato su scala pilota e di rilevanza non trascurabile dati gli elevati abbattimenti conseguibili: un reattore foto-catalitico a membrane realizzato da una compagnia canadese (Purifics ES Inc.) esibisce, per un livello energetico applicato di 0.53 kWh m⁻³, una rimozione superiore al 99% (Benotti et al., 2009).

4.2.2 Nonilfenolo (NP)

In modo analogo a quanto riportato per BPA, i pochi dati significativi sulla rimozione di Nonilfenolo dalle acque sono rintracciabili nello studio di Stackelberg et al. (2007) oltre ad alcune prove di laboratorio.

Dal trattamento di *chiariflocculazione* conseguito con sali di ferro in un ambiente lievemente acido (pH pari a 5) si osservano marginali eliminazioni del composto, con efficienze inferiori

al 10%. Il secondario trattamento di clorazione con ipoclorito produce una rimozione di Nonilfenolo variabile dal 25 al 75%. Infine nell'ultimo stadio di adsorbimento su GAC i risultati della campagna di analisi riportano un'efficienza in aperto contratto con quanto atteso a livello teorico: pur possedendo una costante di ripartizione acqua-ottanolo Log Kow di 4 (Ferrara et al., 2001), sintomo di una significativa idrofobicità, il Nonilfenolo viene rimosso con prestazioni inferiori al 5%.

Una possibile spiegazione risiede nell'elevata solubilità del microinquinante, pari a 25°C a 5000 mg L⁻¹ (Stackelberg et al., 2007). Alcune critiche all'uso della costante Kow come parametro di correlazione ai fenomeni di *adsorbimento*, sono esposti nella ricerca di Renner (2002): lo studioso sottolinea l'instabilità e l'imprecisione di stima della data costante per composti eterociclici o molecole con gruppi aromatici e azotati.

Un esperimento di adsorbimento in scala di laboratorio con PAC è presente in Snyder et al. (2007): mediante utilizzo di carbone attivo in polvere, generalmente addizionato ai sistemi di chiari-flocculazione degli impianti di potabilizzazione, con concentrazioni di 5 mg L⁻¹ si operare una rimozione massima del 50%.

I *processi ossidativi* citati in Nakada et al. (2007) rivelano una possibilità di degradazione di Nonilfenolo mediante *ozonazione* con rimozioni variabili dal 6 al 67%. Gli scarsi risultati appaiono in contraddizione con quanto previsto per molecole possedenti gruppi fenolici nella loro struttura molecolare. Le basse efficienze di rimozione sono confermate da Petrovic et al. (2003) e potrebbero essere attribuite alla formazione di Nonilfenolo dalla degradazione di Nonilfenolo etossilato, un prodotto di polimerizzazione del primo, usato come tensioattivo in ambito commerciale.

4.2.3 Ottilfenolo

Alcuni studi empirici hanno documentati la rapidità di reazione di *ozono* con le molecole di Ottilfenolo (Ning et al., 2007), ma i risultati a valle dell'ossidazione, compiuta sulle acque di un depuratore di reflui civili, dimostrano un'eliminazione solo parziale del microinquinante. Il trattamento registra una massima eliminazione del composto pari al 33% delle concentrazioni inizialmente presenti. In alcuni campioni del monitoraggio la presenza di Ottilfenolo aumenta del 65%. (Nakada et al., 2007).

Il solo risultato di *adsorbimento* recuperato in bibliografia corrisponde ad una sperimentazione in laboratorio con PAC. In Snyder et al. (2007) il carbone attivo in polvere, addizionato ai sistemi di chiari-flocculazione con concentrazioni di 5 mg L⁻¹, consegue una discreta rimozione del 65%.

Infine un esperimento in scala pilota di *fotocatalisi con biossido di titanio* esibisce un significativo abbattimento di Ottilfenolo: secondo i dati forniti dalla sperimentazione, mediante un reattore foto-catalitico a membrane è possibile ottenere, per un livello energetico applicato di 0.53 kWh m⁻³, una rimozione superiore al 99% (Benotti et al., 2009).

Per una sintetica ricapitolazione dei concetti di cui sopra si riporta di seguito (**Tabella 4.2**) uno schema delle efficienze registrate dai diversi trattamenti nella rimozione di Bisfenolo A e degli Alchilfenoli.

Tabella 4.2: sommara ricapitolazione delle efficienze di rimozione di Bisfenolo A e degli Alchilfenoli mediante i trattamenti analizzati.

	CFS	O₃	Cl₂	GAC	PAC	UF	NF
Bisfenolo A	< 10%	80%	(25-75)%	(25-80)%	-	> 90%	(50-90)%
Nonilfenolo	< 10%	(6-67)%	(25-75)%	< 5%	50%	-	-
Ottilfenolo	-	(0-33)%	-	-	65%	-	-

4.3 Prodotti farmaceutici

Tra i microinquinanti è stata inclusa, da alcuni decenni, anche un'ampia categoria di sostanze classificate con il termine anglosassone di Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCP). Per la considerevole diffusione commerciale, l'abbondante utilizzo in ambito ospedaliero o di automedicazione e i potenziali di tossicità, tali composti hanno richiamato la crescente attenzione di un ampio consorzio di scienziati e studiosi. Poiché è impensabile considerare i prodotti singolarmente, e considerata la vastità dei prodotti farmaceutici analizzati in letteratura, conviene prendere un paio di principi attivi da considerare quali traccianti della presenza più generale di PPCP. In particolare, si sono individuati come indicatori la Carbamazepina e il Diclofenac, per l'ampio e diffuso utilizzo e per la conseguente ubiquitarità con cui tali molecole si presentano sul territorio italiano, tanto nelle risorse idriche, quanto nella rete di distribuzione acquedottistica.

4.3.1 Carbamazepina

La presenza di questa sostanza è largamente confermata da una pluralità di ricerche e studi, pubblicati prevalentemente nell'ultimo decennio: la diffusa presenza e persistenza negli ambienti acquatici e le basse efficienze di rimozione negli impianti di depurazione, consegnano ai sistemi di potabilizzazione l'onere di eliminare con efficacia tale composto dalle acque.

Il processo preliminare di chiarificazione, operato mediante i passaggi sequenziali di *coagulazione, flocculazione e sedimentazione* (CFS; il passaggio di decantazione statica è talvolta sostituito o implementato con uno stadio di filtrazione a sabbia), non opera una significativa rimozione di Carbamazepina.

Dalle fonti disponibili è possibile evidenziare i risultati di una campagna di monitoraggio delle acque condotta su uno stabilimento di potabilizzazione spagnolo: dalla lettura emerge che uno stadio di coagulazione con sali di alluminio e relativa flocculazione, seguito da una filtrazione a sabbia (tempi di contatto di 15 – 30 min) produce una rimozione del farmaco inferiore al 30% (Huerta-Fontela et al., 2011).

Una seconda documentazione riporta gli effetti di chiarificazione conseguiti con sali di ferro in uno stabilimento americano: per soluzioni con pH discretamente acidi (4.5-5.5) e l'aggiunta di sabbia fine per promuovere e velocizzare gli effetti di sedimentazione degli aggregati (tempo di residenza idraulico di 15 - 20 min), la rimozione di Carbamazepina appare comunque inferiore al 10% (Stackelberg et al., 2007).

Una sperimentazione di CFS seguita da un ulteriore stadio di filtrazione su un impianto pilota, operante in tempo reale con il limitrofo stabilimento di potabilizzazione, ha fornito rendimenti medi inferiori al 15% (Hua et al., 2006).

Conferme dell'inefficacia dei processi di CFS alla rimozione di Carbamazepina sono disponibili nelle prove di laboratorio di numerose ricerche (ad es.: Ternes et al., 2002; Suling et al., 2002; Ternes et al., 2004; von Gunten, 2005).

Una ricerca italiana condotta per due depuratori in Pianura padana, riportano risultati discordanti: nel caso delle acque prelevate dal fiume Adige il solo trattamento di *filtrazione a sabbia* sembra rimuovere il 15% circa di Carbamazepina nel periodo invernale. Il medesimo

processo, applicato sulle acque del Po sempre in periodo invernale, sembra invece rimuoverne circa il 60%. Data l'assenza di dati tecnici inerenti alle caratteristiche impiantistiche degli stabilimenti è ipotizzabile che il risultato della filtrazione sulle acque del Po sia ascrivibile ad una partizione del farmaco sui residui organici in sospensione (fase solida), presenti in concentrazioni rilevanti nelle acque grezze ed efficientemente trattenuti dai mezzi filtranti (Pojana et al., 2011).

I **processi di disinfezione** comunemente applicati nei trattamenti di depurazione e purificazione delle acque conseguono prestazioni fortemente variabili in funzione del reagente ossidante considerato: dallo studio di Lee e von Gunten (2010) emerge una notevole potenzialità di reazione tra Carbamazepina e ozono (nonché correlato radicale ossidrilico) e un'insignificante, quasi trascurabile reattività di **cloro e biossido di cloro** con il suddetto farmaco (si osservi quanto riportato in **Figura 4.1**). Come anticipato dal paragrafo sull'Etinil-estradiolo, il cloro ed il biossido di cloro rivelano le loro potenzialità ossidanti in presenza di gruppi amminici o fenolici. L'assenza di tali gruppi funzionali dalla struttura molecolare della Carbamazepina, appartenente alla classe delle olefine (alcheni), giustifica le basse prestazioni di disinfezione al cloro anche in presenza di notevoli concentrazioni di reagente.

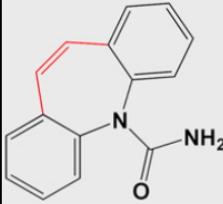
Compounds	Oxidant	k (species of compound), $M^{-1} s^{-1}$	k at pH 8, $M^{-1} s^{-1}$	Ref.
	HO•	8.8×10^9	8.8×10^9	Huber et al. (2003)
	O ₃	3.0×10^5	3.0×10^5	Huber et al. (2003)
	ClO ₂	<0.1	<0.1	This study
	HFeO ₄ ⁻	1.1×10^2	16	Lee et al. (2009)
	HOCl	<0.1	<0.1	This study (for CBZ-HOCl)

Figura 4.1: confronto delle cinetiche di reazione di quattro ossidanti selettivi con la molecola di Carbamazepina e la notevole reattività del radicale ossidrilico (rielaborazione grafica da Lee e von Gunten, 2010).

Dimostrazioni su scala reale delle potenzialità del **processo con ozono** sono documentate da Huerta-Fontela et al. (2011): l'elevate concentrazioni di reagente, dosato per 5 mg L⁻¹ e i tempi di contatto di almeno 15 minuti, conseguono efficienze superiori al 99%, con residui di Carbamazepina nell'effluente inferiori a 1 ng L⁻¹.

Interessanti effetti di rimozione per ozonazione sono inoltre documentati dallo studio di Hua et al. (2006): come citato in precedenza, l'insieme dei pretrattamenti chimico-fisici non si dimostrano in grado di produrre sensibili riduzioni del microinquinante dalle acque.

Su una seconda linea dell'impianto pilota la presenza di due stadi di ozonazione (dosi di 1.5 – 2 mg L⁻¹ e tempi di contatto di 20 min), collocati rispettivamente a monte e a valle del trattamento di chiarificazione, consentono di innalzare in modo significativo le capacità di rimozione del contaminante (un confronto grafico è riportato in **Figura 4.2**).

Dalle campagne di monitoraggio, eseguite per intervalli temporali sfalsati per stagione, si osservano delle prestazioni risultanti variabili dal 78% al 99%.

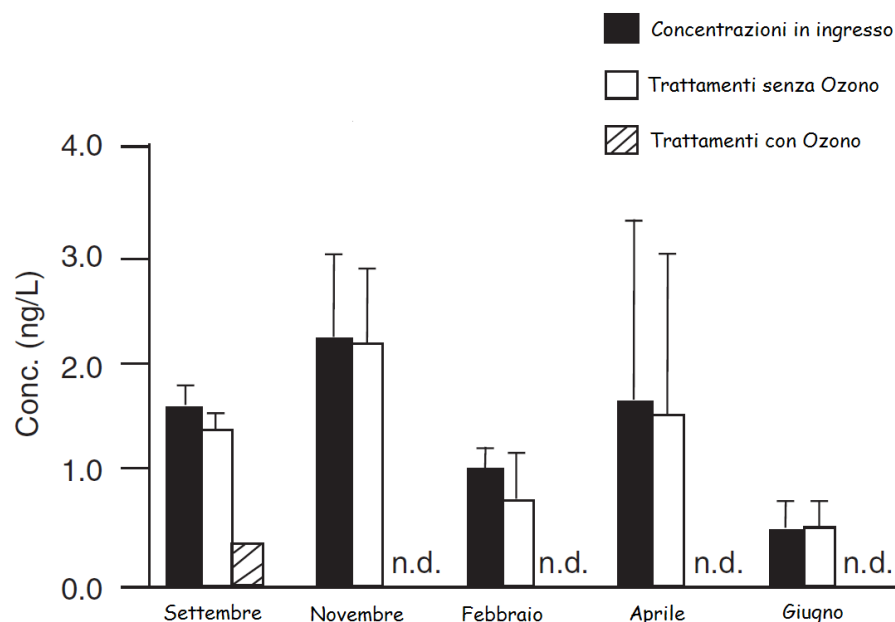


Figura 4.2: confronto tra concentrazioni iniziali e finali in presenza e in assenza delle fasi di ozonazione (rielaborazione grafica da *Hua et al.*, 2006).

Nella ricerca italiana di *Pojana et al.* (2011) è possibile rintracciare gli effetti di ozonazione di uno stabilimento collocato lungo il corso del fiume Adige: le efficienze oscillano dal 40 al 60%, rispettivamente per periodo estivo ed invernale. La mancanza di dati tecnici sui dosaggi e sui tempi di reazione non permettono di avanzare alcuna ipotesi in merito ai modesti livelli degradativi.

Oltre alle esperienze in scala reale è disponibile in letteratura un'esaustiva raccolta di fonti recanti, per contenuti dosaggi di ozono, efficienze di rimozione particolarmente elevate: dalle prove di laboratorio di *Ternes et al.* (2002), *Andreozzi et al.* (2004) e *Ternes et al.* (2004) sono riportate prestazioni superiori al 90% (il dosaggio medio applicato è di 0.5 mg L⁻¹).

Ulteriori esempi di degradazione in *Huber et al.* (2003) e in *Broseus et al.* (2009) esibiscono riduzioni maggiori del 95% in un range di concentrazioni di ozono da 0.5 a 2 mg L⁻¹. Infine dalle approfondite sperimentazioni di *Westerhoff et al.* (2005) è documentata, per ozonazioni da 3 a 4 mg L⁻¹, una completa eliminazione del composto inquinante dalle acque. Attestazioni della mancanza di reattività tra **cloro libero** e la molecola di Carbamazepina sono riportate in due sperimentazioni in full-scale. Dallo stabilimento di potabilizzazione americano citato in *Stackelberg et al.* (2007) una disinfezione con HClO dalla durata di 200 – 300 minuti, in una soluzione con pH 5, consegue riduzioni minimali nell'ordine del 10%.

Dalle analisi dei campioni del potabilizzatore spagnolo della ricerca di *Huerta-Fontela et al.* (2011), si registrano riduzioni trascurabili del 5% con clorazioni al break-point in un ambiente acquoso pressoché neutro (pH variabili da 7.4 a 8.5).

Diversamente, le prove di laboratorio di *Westerhoff et al.* (2005) documentano una rimozione per clorazione superiore al 90%, riconducibile all'elevato dosaggio di cloro libero (~ 4 mg L⁻¹) e al basso pH della soluzione (l'ossidazione di Carbamazepina è maggiore in ambienti acidi).

Per analogia al processo di disinfezione con cloro libero, le prove di ossidazione con biossido di cloro condotte da *Ternes et al.* (2004) non permettono di ottenere significative rimozioni del

microinquinante. In un precedente studio dello stesso autore si osserva un esperimento su acque potabili con elevati dosaggi di reagente, sino a 11.5 mg L^{-1} e tempi di contatto di 30 minuti. A discapito delle singolari condizioni operative il trattamento non è in grado di rimuovere più del 10% delle concentrazioni iniziali di Carbamazepina (Ternes *et al.*, 1999).

In conclusione alle trattazioni sui trattamenti di disinfezione emergono con interesse dallo studio di Benotti *et al.* (2009) alcuni risultati di ossidazione conseguiti con *sistemi a raggi UV*. Il reattore fotocatalitico citato nella ricerca costituisce un sistema in scala pilota progettato in principio per valutare le potenzialità dei sistemi foto-catalitici, ma in grado di operare anche in semplice regime fotolitico (UV) o *in combinazione con perossido di idrogeno*. Il processo fotolitico con sola radiazione all'ultravioletto è in grado produce un dimezzamento delle concentrazioni di Carbamazepina per un livello energetico applicato di 0.53 kWh m^{-3} . La sinergia operata dall'aggiunta di acqua ossigenata con dosaggi di 10 ppm, amplifica notevolmente le potenzialità del trattamento, determinando con il medesimo irraggiamento un abbattimento superiore al 95%. In analoghe condizioni, un raddoppiamento delle razioni di reagente (20 ppm di H_2O_2), conduce ad una quasi totale eliminazione del farmaco dalle acque. Conferme delle notevoli prestazioni del processo di ossidazione avanzato preso in considerazione sono inoltre rintracciabili in Ternes *et al.* (2004).

Per quanto concerne il metodo di fotocatalisi con biossido di titanio, la ricerca di Benotti *et al.* (2009) documenta una crescente rimozione di Carbamazepina, da valori del 50% per un irraggiamento di 0.53 kWh m^{-3} , sino ad efficienze superiori al 99% con pieno funzionamento di tutte le lampade dell'impianto, ossia al massimo livello energetico applicabile di 4.24 kWh m^{-3} . Dal grafico seguente (Figura 4.3) è possibile osservare il profilo delle concentrazioni di Carbamazepina al crescere della radiazione applicata, comparando gli effetti dei trattamenti precedentemente illustrati:

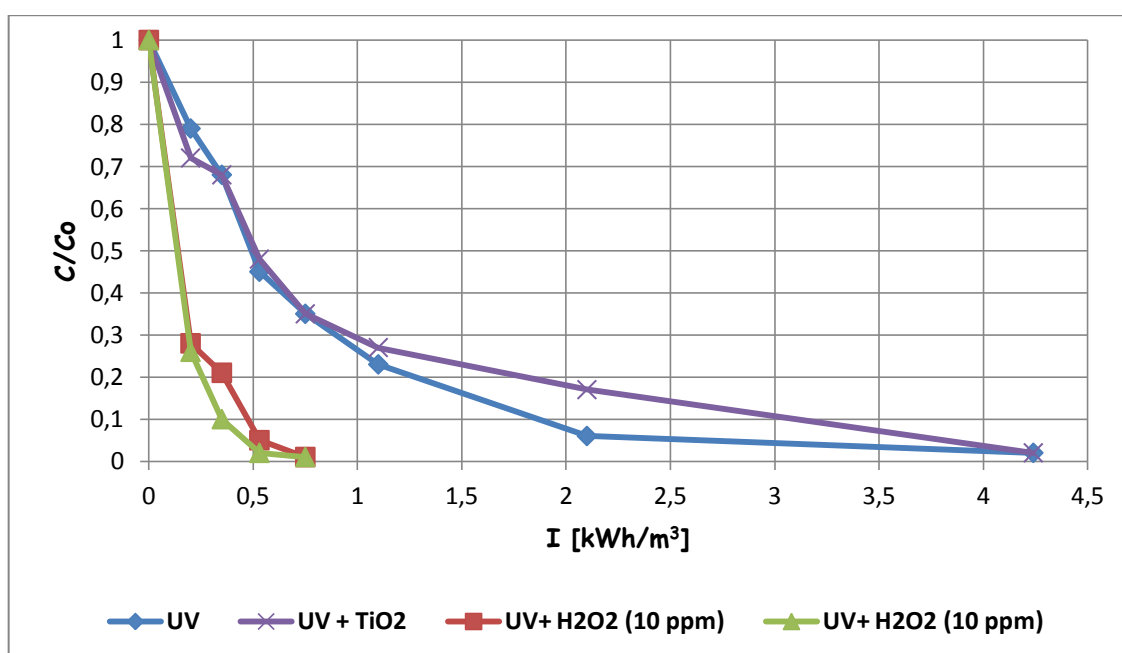


Figura 4.3: confronto tra alcune modalità di ossidazione con raggi UV (dati da Benotti *et al.*, 2009).

A dispetto dei promettenti risultati indicati è d'obbligo osservare come le significative prestazioni riscontrate siano il risultato di uno studio pilota con una tecnologia brevettata, con modalità operative pertanto non necessariamente conformi alle condizioni di esercizio degli impianti di potabilizzazione.

Da uno stabilimento di purificazione di acque sotterranee sito a Barcellona, un processo preliminare di *disinfezione fisica raggi UV* non è in grado di operare alcuna rimozione di Carbamazepina: il livello energetico applicato, paragonabile a quello adottato nei trattamenti di disinfezione (40 mJ cm^{-2}), si rivela insufficiente alla degradazione dei composti a bassa massa molecolare (*Radjenovic et al., 2008*).

Come premessa all'analisi dei trattamenti di *adsorbimento* è necessario precisare che la molecola di Carbamazepina, pur possedendo un coefficiente di ripartizione abbastanza contenuto (2.45) viene rimossa con efficacia dai processi in GAC o PAC, come documentato dalle fonti riportate di seguito. Il valore della costante $\text{Log } K_{ow}$, inferiore a 2.5, presupporrebbe infatti una scarsa adsorbibilità (*Rogers, 1996*), in antitesi con quanto documentato in letteratura. La natura idrofila del composto e una discreta costante di solubilità (17.7 mg L^{-1}) potrebbero tuttavia rappresentare un limite alla gestione dei trattamenti in GAC.

Per loro natura i composti idrofili posseggono un fronte di esaurimento maggiormente inclinato rispetto ad altri microinquinanti, pertanto, risentono maggiormente degli effetti di desorbimento a causa di uno sbilanciamento degli equilibri tra le concentrazioni in fase acquosa e solida, da cui deriva una prematura perforazione dei filtri. In condizioni di esaurimento la molecola di Carbamazepina potrebbe essere una delle prime a "sfuggire", comparando nell'effluente.

Un approfondito studio compiuto in America su un impianto di potabilizzazione delle acque, rivela gli effetti di una filtrazione con GAC, progettata prevalentemente per il controllo delle molecole di colore ed odore, con tempi di contatto variabili da 1.5 a 3 minuti. Dalla lettura emerge una sorprendente eliminazione di Carbamazepina superiore al 90% (*Stackelberg et al., 2007*). Ulteriori conferme in scala di laboratorio, assimilabili per risultato, sono presenti nelle due ricerche di *Ternes et al.* (2002 e 2004).

Da uno stabilimento collocato a Seoul in Sud-Corea è documentato un processo di adsorbimento in GAC per acque superficiali con circa 10 ng L^{-1} di Carbamazepina, con efficienze di rimozione superiori all'87% (*Kim et al., 2007*). In modo non dissimile dal caso precedente, anche nella ricerca di *Kleywegt et al.* (2011), con mediana pari a 3 ng L^{-1} , si registrano prestazioni variabili dal 71 al 93%.

Ulteriori informazioni sull'utilizzazione di carbone attivo granulare sono citate nella ricerca italiana di *Pojana et al.* (2011): dallo stabilimento sull'Adige lo stadio di GAC opera con efficienze del 70%, mentre nel caso dell'impianto collocato sul Po le prestazioni superano il 90%. Considerano la similarità tra le configurazioni dei due impianti, le differenze potrebbero essere giustificate dalla temporanea disattivazione delle fasi di ozonazione dello stabilimento sul Po, le cui rimozioni erano affidate quasi interamente allo stadio di adsorbimento.

Per concludere la trattazione sui sistemi di adsorbimento in colonna è importante dare visibilità a una problematica di rilevanza chiave in merito ad una corretta gestione dei processi con uso di GAC.

Considerando la natura non selettiva di adsorbimento del carbone attivo, l'efficienza di rimozione della Carbamazepina dipende dalla competizione con altri composti organici: l'"anzianità" della colonna di GAC rappresenta una variabile di fondamentale importanza per consentire un'eliminazione costante e duratura del microinquinante dalle acque. Lo studio di *Stackelberg et al.* (2004) rivela come una colonna di 3 anni, non rigenerata e con brevi tempi di filtrazione, abbia completamente esaurito la propria capacità di adsorbimento e non operi quindi alcuna rimozione del composto. Analoga prassi è documentata in full-scale per i due impianti citati nello studio di *Snyder et al.* (2007): lo stadio di adsorbimento del primo stabilimento, rigenerato in continuo, elimina Carbamazepina sino a concentrazioni inferiori al limite di rintracciabilità (1 ng L^{-1}), mentre il secondo potabilizzatore, in cui le colonne non sono state sostituite o rigenerate recentemente, riporta una rimozione inferiore al 15%.

Sempre nell'articolo di *Snyder* emergono i risultati di un impianto pilota, volto a simulare gli effetti di un trattamento con PAC in scala reale dalla durata di cinque ore: l'esperienza riporta prestazioni crescenti in funzione del dosaggio di reagente applicato con efficienze variabili dal 35% per 5 mg L^{-1} sino ai valori estremi del 97% in presenza di 35 mg L^{-1} . Prove in bench-scale con uso di una specifica marca di carbone attivo (WPM PAC), con dosaggio di 5 mg L^{-1} di reagente ed un tempo di contatto di 4 ore confermano l'efficacia del processo con rimozione del 75% (*Snyder et al.*, 2007; *Westerhoff et al.*, 2005). Sempre in *Westerhoff et al.* (2005) l'uso di un differente marchio commerciale di PAC (AC800) ha permesso, sempre a scala di laboratorio, una rimozione dell'80%.

La rimozione di Carbamazepina dalle acque può essere condotta anche mediante *metodi separativi a membrane*. Va sempre osservato che, in questi trattamenti, l'inquinante non viene distrutto, ma semplicemente confinato nel retentato, del quale va poi previsto un corretto smaltimento.

Un sistema di **ultrafiltrazione** (UF), realizzato in scala pilota per simulare una depurazione in scala reale di acque municipali, documenta una ridotta capacità di reiezione di Carbamazepina, inferiore al 15% (*Snyder et al.*, 2007). In modo analogo anche la ricerca di *Suling et al.* (2002) riporta basse prestazioni (13%).

A differenza di altri composti esaminati nel presente lavoro, la molecola di Carbamazepina non viene trattenuta dalle membrane di ultrafiltrazione: la scarsa adsorbibilità e una forma prevalentemente non ionica della molecola (in *Snyder et al.*, 2007, il pKa del composto risulta pari a 0.37) conduce ad un meccanismo di reiezione prevalentemente basato sulle dimensioni della molecola; considerando che i cut-off molecolari delle membrane di UF sono assai superiori alla grandezza della molecola di Carbamazepina ecco spiegati gli scarsi risultati osservati.

In *Ternes et al.* (2004) un trattamento di UF accoppiato al dosaggio di carbone attivo in polvere (dosi di $5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ e tempi di filtrazione di 40 minuti) consegue una significativa rimozione del farmaco, con efficienze superiori al 90%, ascrivibili però all'adsorbimento operato dal carbone attivo.

Le membrane di **nanofiltrazione** (NF) operano una rimozione pressoché totale del farmaco: prove in scala reale condotte su un impianto di potabilizzazione spagnolo (*Radjenović et al.*, 2008) e sud coreano (*Kim et al.*, 2007) rivelano una reiezione maggiore al 98%. Eliminazioni del 90% sono inoltre rintracciabili in *Ternes et al.* (2004). Nel caso delle membrane di NF la

notevole ritenzione di Carbamazepina è riconducibile ad un'amplificazione del meccanismo di "esclusione dimensionale", per effetto di una notevole affinità del farmaco (composto idrofilo) con la molecola d'acqua, e correlato allargamento del raggio di idratazione (il termine adottato è "Steric hindrance" - Radjenović et al., 2008).

Considerati i ridottissimi cut-off molecolari (~ 100 Da) e le notevoli pressioni applicate, i sistemi di *osmosi inversa* (OI) conseguono una completa reiezione di Carbamazepina. Numerose ricerche hanno attestato risultati superiori al 99% o eliminazioni del farmaco al di sotto della soglia di rintracciabilità (Radjenović et al., 2008, Kim et al., 2007, Snyder et al., 2007, Heberer et Feldmann, 2004 e Heberer et al., 2002 e 2001).

4.3.2 Diclofenac

Gli stadi preliminari di eliminazione del materiale in sospensione per riduzione della torbidità non sembrano operare alcuna rimozione di Diclofenac: i processi di coagulazione e successiva flocculazione con sali di ferro o alluminio sono stati analizzati in scala di laboratorio dalle sperimentazioni di Westerhoff et al. (2005). Per entrambe le configurazioni, i campioni estratti a valle della vasca di sedimentazione, dopo tempi di decantazione di un'ora, registrano una rimozione minimale del farmaco, con efficienze complessivamente inferiori al 20%. Sebbene marginali, i risultati ottenuti sono dovuti ad una ridotta aggregazione di Diclofenac alle particelle in sospensione, rimosse per sedimentazione dallo stadio di chiarificazione. Ulteriori conferme dell'inefficacia di questo trattamento, con eliminazioni inferiori al 10% sono rintracciabili in bibliografia (Ternes et al., 2002, Suling et al., 2002 e Ternes et al., 2004).

Come la molecola di Carbamazepina anche il Diclofenac rivela una naturale persistenza negli ambienti acquatici ed una recalcitranza ai fenomeni di degradazione biologica, tuttavia i trattamenti convenzionali di *disinfezione* adottati negli impianti di potabilizzazione, operano una significativa eliminazione del composto.

La notevole reattività esibita dai processi di *ozonazione* sono esposti da un ampio gruppo di ricerche per svariati dosaggi di reagente: partendo da una contenuta addizione di 0.5 mg L⁻¹ di ozono si riscontrano degradazioni lievemente superiore al 90% (Ternes et al., 2002 e 2004 e Andreozzi et al., 2004), con crescite sino a punte del 96.8% per dosi di 1 mg L⁻¹ (Zwiener et Frimmel, 2000 e 2004).

Da un ulteriore studio di Huber et al. (2005b) per ozonazioni superiori alla soglia di 2 mg L⁻¹ si ottengono rimozioni fino al 99%, come confermato dall'analisi di Westerhoff et al. (2005), da cui emerge una rimozione ampiamente superiore al 95% per dosi tra 3 e 4 mg L⁻¹.

Dalla ricerca di Westerhoff et al. (2005) è inoltre possibile attestare una considerevole reazione tra *cloro libero* e la molecola di Diclofenac: la presenza di anelli aromatici e di gruppi amminici nella struttura del farmaco accrescono la reattività dell'ossidante. Con dosaggi di 3.8 mg L⁻¹ di *ipoclorito di sodio* la degradazione osservata è del 95%. Efficienze superiori al 90% sono esibite da Ternes et al. (2004).

Prove della considerevole reattività dei processi ossidativi con *biossido di cloro* sono riportate dalle analisi dei campioni prelevati da un impianto di potabilizzazione spagnolo: il processo preliminare di dechlorazione produce una completa degradazione di Diclofenac, ridotto da alcune centinaia di nanogrammi nelle acque in ingresso sino a concentrazioni inferiori al

limite di rintracciabilità (Boleda *et al.*, 2011). Analoghe prestazioni sono documentate dallo studio di Huber *et al.* (2005a).

Nella ricerca di Ternes *et al.* (1999) un trattamento di ossidazione condotto su acque marine con concentrazioni di biossido di cloro pari a 0.5 mg L^{-1} e tempi di contatto assai rapidi (60 secondi) operano una rimozione del composto con efficienze superiori al 90%. Medesimi risultati sono invece osservati per acque potabili, ma con tempistiche di reazione di 30 minuti e dosi di reagente molto elevate di 11.5 mg L^{-1} .

Per concludere la panoramica delle prestazioni dei metodi di disinfezione è documentato di seguito un esempio di ossidazione conseguita mediante l'utilizzo di lampade al mercurio: una radiazione UV con irraggiamenti di 4000 mJ cm^{-2} esibisce una degradazione superiore al 90%. In questi casi è bene prestare attenzione al livello energetico applicato: l'intensità del trattamento supera di due ordini di grandezza quella comunemente adottata negli impianti di potabilizzazione (Ternes *et al.*, 2004).

Sempre in presenza di **radiazione ultravioletta** è di interesse riportare i risultanti di una prova in scala pilota di un reattore di fotocatalisi: la presenza di biossido di titanio in sinergia alla presenza dei raggi UV innalza notevolmente l'eliminazione di Diclofenac, raggiungendo rimozioni superiori al 99% per dosi energetiche applicate di 0.53 kWh m^{-3} (Benotti *et al.*, 2009). Oltre ai processi ossidativi convenzionali, la degradazione realizzata con reagenti che liberano radicali ossidrilici, noti per una spiccata mancanza di selettività nei confronti dei composti da ossidare, dimostra elevati rendimenti.

Dagli studi compiuti da Zwiener *et al.* (2000 e 2004) un processo avanzato basato sulla **combinazione di ozono e perossido di idrogeno**, riporta per dosi di $1 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ e $0.4 \text{ mgH}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, un'efficienza del 99.4%, mentre prestazioni del 99,9% sono registrate per concentrazioni di $5 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ e $1.8 \text{ mgH}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$.

L'uso combinato di UV e acqua ossigenata consente una significativa eliminazione di Diclofenac: rimozioni variabili dal 50 al 90% sono testimoniate nell'esperimento di Ternes *et al.* (2004); efficienze superiori al 90% nello studio di Vogna *et al.* (2004), in presenza di 5mM di H_2O_2 e tempi di reazione di 90 minuti.

In merito ai **processi di adsorbimento** di Diclofenac emerge una problematica connessa alla costante Log K_{ow} . Tale parametro assume per alcune ricerche valori decisamente significativi tra 3.81 e 4.30, ma appare per altri studi decisamente inferiore: in Sheyft *et al.* (2005) tale valore scende a 1.69 e in Westerhoff *et al.* (2005) risulta pari a 0.7. Critiche all'uso della costante K_{ow} come parametro di correlazione ai fenomeni di adsorbimento sono inoltre esposti nella ricerca di Renner (2002): l'uso di tale variabile come indicatore della bontà del trattamento di adsorbimento potrebbe condurre ad una sovrastima delle potenzialità dei processi in colonna con problematiche di desorbimento e rapido peggioramento delle concentrazioni di tale microinquinante nell'effluente.

Nonostante i buoni risultati documentati da alcune fonti (efficienze del 90% in Snyder *et al.*, 2007 e Ternes *et al.*, 2004 e 2002) il metodo di adsorbimento su letto fisso di GAC non comporta sempre un'efficace rimozione di Diclofenac. Nel recente studio di Sotelo *et al.* (2011) vengono separatamente indagate le potenzialità di rimozione offerte da un trattamento in colonna GAC per Caffèina e Diclofenac, analizzando le prestazioni del processo al variare dei parametri operativi, quali altezza del letto, portate e contrazioni delle sostanze in ingresso.

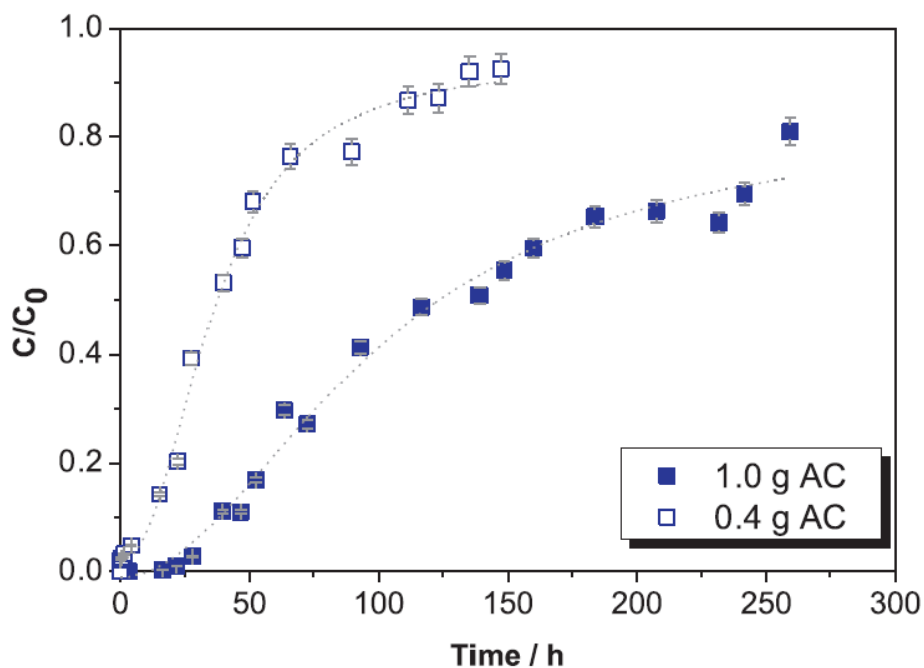


Figura 4.4: curva di perforazione di Diclofenac rimosso con colonne di GAC: differenti masse di carbone attivo per letto ($C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $Q_{in} = 3 \text{ ml/min}$; Sotelo *et al.*, 2011).

Come si vede dalla **figura 4.4**, il trattamento rivela una capacità di rimozione pressoché totale di Diclofenac in condizioni iniziali (letto vergine), ma con rapida diminuzione della capacità di adsorbimento per cicli operativi eccessivamente contratti (efficienza del 50% dopo solo 50 e 150 ore di funzionamento per masse del letto rispettivamente di 0.4 e 1 g di carbone attivo). Nelle condizioni riportate il processo è inadeguato ad un'efficace rimozione del farmaco dalle acque (Sotelo *et al.*, 2011).

Un'alternativa al carbone attivo consiste in una sua applicazione in qualità di reagente in polvere: dosato negli impianti di potabilizzazione come prodotto a perdere, vergine al suo utilizzo, tale configurazione permette di ottenere discrete rimozioni. Un esperimento in bench-scale dalla durata di 4 ore riporta con un dosaggio di 5 mg L^{-1} di WPM PAC, una rimozione del 40% (Snyder *et al.*, 2007 e Westerhoff *et al.*, 2005). Sempre in Snyder *et al.* (2007) è documentato il risultato un esperimento, condotto in scala pilota con aggiunta di 35 mg L^{-1} di PAC e tempi di contatto di cinque ore: l'efficienza risultante è superiore all'80%.

I **metodi separativi a membrana** si configurano come uno dei trattamenti maggiormente performanti nella rimozione della molecola di Diclofenac: la stessa membrana di UF, pur essendo progettata per trattenere composti di dimensioni maggiori rispetto al minuto microinquinante (massa molecolare di 296.15 Da) offre una reiezione del 44% (Radjenović *et al.*, 2008). In aggiunta ai meccanismi di esclusione sterica andrebbero considerate le interazioni di adsorbimento e di repulsione tra cariche della sostanza con la superficie della membrana filtrante (Radjenović *et al.*, 2008), ammettendo per tale farmaco una mediocre idrofobicità ed una forma prevalentemente ionizzata a pH debolmente acidi (Log Kow pari a 4.51 e pKa di 4.15 - Ying *et al.*, 2009).

Da Ternes *et al.* (2004) emerge inoltre una soluzione di UF con addizione di polvere di carbone attivo: una considerevole diminuzione di Diclofenac nel permeato, con efficienze di processo

superiori al 90%, attestano una rimozione per trasferimento in fase solida del farmaco sui granuli di carbone, successivamente trattenuti dai mezzi filtranti.

In merito alle membrane di NF due studi compiuti in full-scale riportano efficienze superiori al 90 e al 95% rispettivamente in *Kim et al.* (2007) e in *Radjenović et al.* (2008). Ulteriori conferme nello studio di *Ternes et al.* (2004). Il confronto tra i ridotti cut-off delle membrane (200 Da) con le dimensioni della molecola di Diclofenac (~ 300 Da), presupporrebbe una reiezione pressoché completa del composto: una possibile spiegazione al lieve abbassamento delle prestazioni potrebbe risiedere nei complessi meccanismi di adsorbimento e diffusione delle membrane di filtrazione (*Radjenović et al.*, 2008).

Per i processi di osmosi inversa le numerose fonti bibliografiche documentano una reiezione variabile dal 90 al 99% (*Radjenović et al.*, 2008, *Kim et al.*, 2007, *Snyder et al.*, 2007, *Heberer et Feldmann*, 2004 e *Heberer et al.*, 2001 e 2002).

Per una sintetica ricapitolazione dei concetti di cui sopra si riporta di seguito uno schema delle efficienze registrate dai diversi trattamenti nella rimozione di Carbamazepina e Diclofenac (**Tabella 4.3**).

Tabella 4.3: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione di Carbamazepina e Diclofenac mediante i trattamenti analizzati.

	CFS	O₃	ClO₂	Cl₂	UV	GAC	PAC
Carbamazepina	(10-30)%	(75-95)%	< 10%	< 10%	> 50%	(70-90)%	(35-97)%
Diclofenac	< 10%	(90-99)%	(90-99)%	> 90%	> 90%	> 90%	(40-80)%

Tabella 4.3: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione di Carbamazepina e Diclofenac mediante per i trattamenti analizzati.

	AOPs (O₃+H₂O₂)	AOPs (UV+H₂O₂)	UF	NF	RO
Carbamazepina	-	(50-99)%	< 15%	(90-98)%	> 99%
Diclofenac	> 99%	(50-90)%	44%	> 90%	(90-99)%

4.4 Acidi Perfluorurati

La ricerca di pubblicazioni inerenti alle efficienze di rimozione per gli acidi perfluorurati (PFC) è spesso risultata insoddisfacente, vuoi per un'effettiva mancanza sul territorio di aziende la cui attività contemplasse l'uso di tali composti, vuoi per l'inadeguatezza delle strumentazioni di indagine, incapaci di identificare sostanze chimiche ad una concentrazione spesso inferiore al rispettivo limite di rintracciabilità.

Recenti studi riportano le efficienze di trasformazione di PFOA e PFOS per alcuni specifici trattamenti. La ricerca di *Thompson et al.* (2011) consente di confrontare il profilo delle concentrazioni di PFC per due impianti di potabilizzazione, progettati come stadio di recupero e purificazione delle acque in uscita agli impianti di depurazione.

Dalla lettura emerge come i trattamenti implementati nel primo stabilimento consentano di abbattere le concentrazioni in ingresso di PFOS al di sotto della soglia di rintracciabilità (0.3 ng L⁻¹), ma siano inadeguati ad una contestuale rimozione dalle acque di PFOA, come riportato in **figura 4.5**.

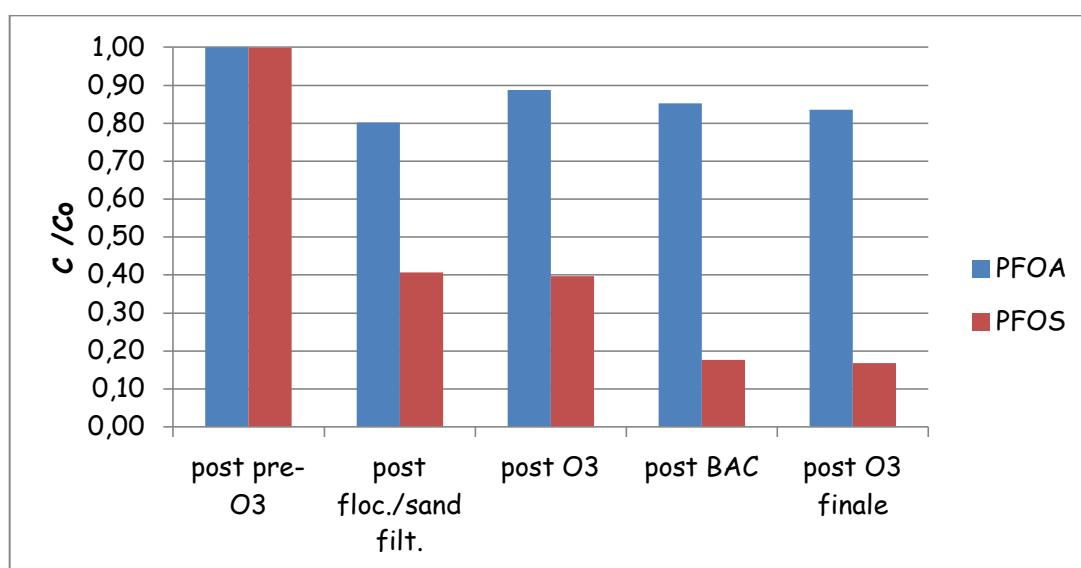


Figura 4.5: risultati di rimozione di PFOS e PFOA per differenti trattamenti adottati in un impianto di potabilizzazione delle acque. Estrapolazione e rielaborazione dati dallo studio condotto da *Thompson et al.* (2011).

Per quanto concerne il profilo delle concentrazioni di PFOS si noti come i *processi di ossidazione ad ozono* si dimostrino inefficaci, a conferma sperimentale dell'elevata stabilità chimica del composto. I maggiori risultati (superiori al 50%) sono stati ottenuti mediante il trattamento di chiari-flocculazione con sali di alluminio e successivo passaggio di filtrazione su letto di sabbia. La natura idrofoba del PFOS dimostra una propensione al passaggio su fase solida di tale sostanza disciolta in soluzione.

L'ultimo trattamento consiste in un *adsorbimento su carbone attivo biologico*, processo che nell'impianto indicato registra un'efficienza superiore al 50%. La bontà del risultato conferma il GAC come valido sistema tampone al passaggio dei microinquinanti (*Pabon and Corpart, 2002; Skutlarek et al., 2006*).

Secondo lo studio, l'incompleta rimozione di PFOS a seguito della filtrazione è additabile all'età del carbone attivo, all'istante di campionamento superiore all'anno e mezzo e prossimo all'esaurimento, con un tempo di filtrazione di 18 minuti. Le ridotte tempistiche di passaggio per la colonna e l'anzianità del carbone inficiano il risultato conclusivo, riducendo notevolmente le efficienze complessive offerte dal trattamento di adsorbimento (*Snyder et al., 2007; Stackelber et al., 2004*).

Lo studio condotto da *Takagi et al. (2011)* supporta le affermazioni riportate sopra, indicando come il processo di **adsorbimento** possa raggiungere picchi di rimozione di PFOS e PFOA superiori al 99%, ma per un limitato ciclo di esaurimento; i rendimenti scendono vertiginosamente a seguito dei primi due mesi di funzionamento, rendendo necessarie almeno due o tre rigenerazioni l'anno delle colonne per effetto della perforazione dei filtri. Analoghi risultati sono stati riscontrati da uno stabilimento di potabilizzazione italiano, localizzato alla foce del Po: a seguito di una rigenerazione della colonna di adsorbimento (BAC) l'impianto ha operato senza rilevare alcuna traccia di PFC, tuttavia trascorsi i primi tre mesi di funzionamento, le concentrazioni sono andate accrescendosi in modo significativo, a testimonianza dell'avvenuta perforazione del filtro.

Il secondo impianto di potabilizzazione citato nella ricerca di *Thompson et al. (2011)*, consente di valutare dei sistemi di filtrazione in pressione con un **trattamento multi – membrana di Ultrafiltrazione (UF) e di Osmosi Inversa (RO)**. Il processo preliminare di UF per l'eliminazione delle sostanze colloidali e del particolato sospeso residuo consegue una contestuale rimozione anche degli acidi perfluorurati: l'acido perfluorottanoico (PFOA) viene rimosso con un'efficienza del 30%, mentre l'acido perfluorottanosolfonico (PFOS) registra una rimozione superiore al 50%. A dispetto della ridotta dimensione molecolare dei composti (PFOA ~499 Da e PFOA ~413 Da) rispetto al cut-off molecolare della membrana (MWCO > 5000 Da), i significativi risultati di rimozione trovano giustificazione nei complessi e sinergici meccanismi di ritenzione che si sviluppano in corrispondenza delle sezioni di filtrazione della membrana (*Schäfer et al., 2011*).

Il successivo passaggio per RO consegue una completa eliminazione degli acidi con risultati del 98% per PFOA e superiori al 99% per PFOS, entrambi ridotti al di sotto del loro limite di rintracciabilità (rispettivamente di 0.6 e 0.1 ng L⁻¹). I MWCO inferiori ai 300 Da e l'elevato fattore di recupero (pari all'85%) consentono alla RO di operare un accumulo della quasi totalità dei microinquinanti in flussi molto concentrati di retentato, da inviare allo smaltimento (e.g. le concentrazioni di PFOS nell'alimento risultano pari a 30 ng L⁻¹, mentre quelle nel retentato superano i 200 ng L⁻¹).

La combinazione di **sistemi multi – barriera**, con l'adozione di più membrane in serie si configura come il trattamento più efficiente nella rimozione dei composti in traccia (*Snyder et al., 2007*).

Altre analisi hanno dimostrato l'inefficacia dei processi di ozonazione ed ossidazione avanzata (AOPs) nella degradazione dei composti perfluorurati (*Takagi et al., 2011*). La notevole resistenza alla degradazione chimica dell'acido perfluorottanosolfonico (PFOS) è documentata nella ricerca condotta da *Schröder et Meesters (2005)*. L'acido sottoposto a reazione con ozono per una durata di 120 minuti, non dimostra sensibili riduzioni di concentrazione; analoghi

risultati sono esibiti dall'uso di $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ sempre per un tempo di contatto di 120 minuti (Figura 4.6).

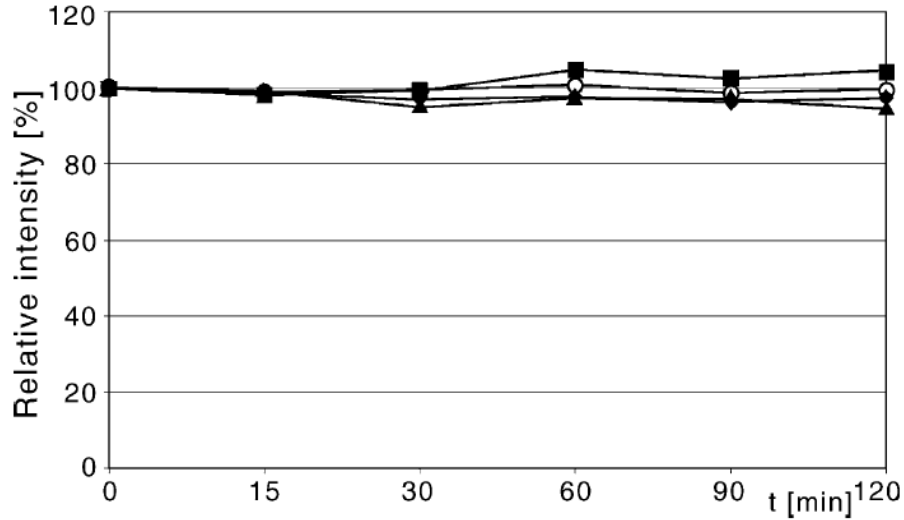


Figura 4.6: effetti di ozonazione ed AOPs su PFOS. Triangolo: O_3 ; quadrato: O_3/UV ; Rombo: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; Cerchio: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$; adattamento grafico da Schröder et Meesters (2005).

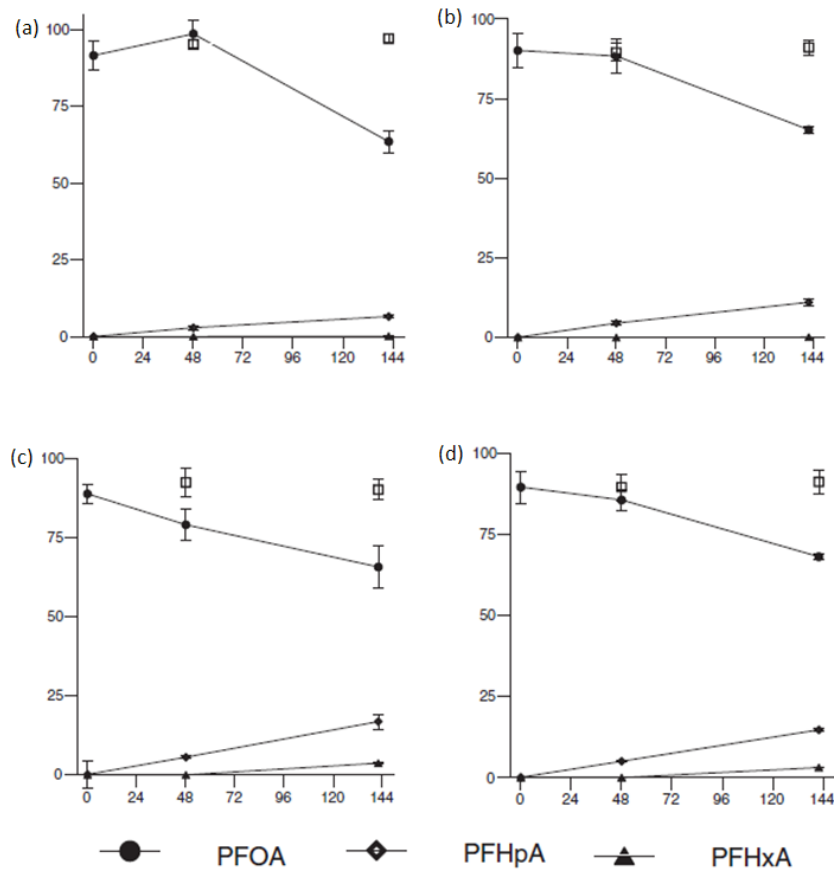


Figura 4.7: le concentrazioni di PFOA, PFHpA (perfluoropentanoic acid) e PFHxA (perfluorohexanoic acid) durante l'irradiazione a 254 nm. (a) Acido fulvico ($15 \text{ mg carbonio L}^{-1}$); (b) Fe(III) (2.79 mg L^{-1}); (c) NO_3^- ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$); (d) acqua pura. Rielaborazione grafica dalla ricerca di Vaalgamaa et al. (2011).

La scarsa reattività alle trasformazioni fotolitiche degli acidi perfluorurati trova risposta nella loro struttura molecolare e nell'elevata energia di legame tra gli atomi di fluoro e di carbonio. Sebbene molto recalcitranti i PFC dimostrano un interessante incremento delle prestazioni di degradazione fotochimica in presenza di materiale organico disciolto (DOM), nitrato o ione ferrico. Tali sostanze operano, infatti, da mediatori assorbendo la radiazione ed innescando la reazione di lisi fotochimica nei composti di interesse (confronta con **Figura 4.7**).

I risultati di rimozione dei composti perfluorurati sono vicendevolmente confermati dalla pluralità di fonti indicate con una sola eccezione: la ricerca di *Takagi et al.* (2011), condotta su svariati impianti di potabilizzazione in Giappone, esibisce una scarsa eliminazione di PFOS mediante *filtrazione a sabbia*, apparentemente in contraddizione con quanto ottenuto dallo stadio di *coagulazione e filtrazione* dello studio di *Thompson* (2011). Una possibile spiegazione al fenomeno risiede nello stadio di coagulazione e flocculazione preliminare al passaggio di filtrazione: *Deng et al.* (2011) hanno osservato come una coagulazione sperimentale condotta in laboratorio con una dose di 10 mg L⁻¹ di policloruro di alluminio consenta un'efficace rimozione dei PFC. La natura altamente idrofoba di PFOS e PFOA e relativa affinità elettrostatica con l'agente coagulante (carico positivamente) ne consente la rimozione dalle acque con trasferimento in fase solida sulle particelle in sospensione. Secondo le prove di laboratorio, una coagulazione condotta in modo ottimale consente di rimuovere sino al 90% delle concentrazioni iniziali di PFOA.

Per una sintetica ricapitolazione dei concetti di cui sopra si riporta di seguito uno schema delle efficienze registrate dai diversi trattamenti nella rimozione degli acidi perfluorurati (**Tabella 4.4**).

Tabella 4.4: sommara ricapitolazione delle efficienze di rimozione degli Acidi perfluorurati mediante i trattamenti analizzati.

	Coagulazione-Filtrazione	Ozonazione	AOPs	GAC - BAC	UF	RO
PFOA	Scarsi risultati	Inefficace	Ineff.	99%	30%	98%
PFOS	> 50%	Inefficace	Ineff.	(50-99)%	> 50%	> 99%

4.5 Fitofarmaci

I fitofarmaci sono contaminanti specifici giacché sintetizzati chimicamente per indurre un effetto negativo su una specie bersaglio: per tale motivo, nonostante la tossicità, sono introdotti di proposito in grandi quantità nell'ambiente, dove inevitabilmente interagiscono con altre specie e si disperdono nelle differenti matrici ambientali. Negli ultimi decenni, causa le perniciose implicazioni per gli organismi viventi, la maggioranza dei fitofarmaci ad elevato potenziale tossico sono stati oggetto di un'efficace repressione normativa e messi al bando dalle attività commerciali.

Considerando le vincolanti condizioni di utilizzo dei pesticidi e la bassa tossicità dei composti attualmente disponibili sul mercato, ampliare la trattazione dell'elaborato ai fitofarmaci parrebbero dunque pleonastico. Il monitoraggio della presenza di alcune sostanze con effetti tossicologicamente non rilevanti, quali Bentazone e Glifosate (e relativo metabolita AMPA) costituiscono, tuttavia, un valido tracciante alla presenza di attività agricole sul territorio. L'analisi di tali composti consentirebbe pertanto di circoscrivere a limitate porzioni di spazio l'eventuale pratica illegale di utilizzazione di pesticidi già messi al bando.

4.5.1 Bentazone

Le scarse fonti disponibili in bibliografia non offrono risultati di esperienze a scala reale per la rimozione di Bentazone dalle acque da potabilizzare. Le informazioni citate nel seguito fanno riferimento a prove di laboratorio condotte in condizioni operative e dosaggi ottimali, non sempre riproducibili nelle acque grezze addotte agli impianti.

Kruitof et al. (1994) riportano una rimozione di Bentazone superiore al 94% con un trattamento di *ozonazione* conseguito con una concentrazione di 2.2 mg L⁻¹. Un secondo studio dimostra una completa degradazione del composto a valle del trattamento, con un consumo di ozono pari a un 1 mg L⁻¹ (*Lambert et al.*, 1996).

Interessanti sono i risultati esibiti dalla ricerca di *Caus et al.* (2009): lo studio propone un confronto fra tre *membrane di nanofiltrazione* applicate alla rimozione dalle acque di una selezionata categoria di erbicidi.

I MWCO delle superfici filtranti sono rispettivamente di 300, 180 e 580 Da e le correlate efficienze di ritenzione di Bentazone per singolo passaggio corrispondono al 77,1%, 97,9 % e all'87,9%. Considerando la massa molecolare del Bentazone (240 Da), il confronto fra le capacità di filtrazione e l'efficienza delle prime due membrane, rivela come il meccanismo fondamentale di reiezione sia basato sulle dimensioni della molecola (sieving effect). I risultati dell'ultima superficie di filtrazione dimostrano altresì che il solo processo di "esclusione dimensionale" non sia sufficiente a spiegare la complessa dinamica del trattamento. Sebbene caratterizzata da un MWCO largamente superiore alla massa molecolare della sostanza da rimuovere, la terza membrana offre prestazioni significative, di poco inferiori al 90%.

La spiegazione a tale fenomeno potrebbe risiedere sia nelle interazioni del Bentazone con le molecole d'acqua (la struttura molecolare contiene due atomi di ossigeno), sia nel valore della costante Log Kow (1.67 nello studio di *Caus et al.*, 2009), notevolmente inferiore rispetto ad altri pesticidi. Il ridotto valore del parametro rivela la natura idrofilica della sostanza, quindi una correlata maggiore idratazione ed una capacità di reiezione superiore (ingombro sterico).

Dallo studio emerge inoltre come una soluzione impiantistica con configurazioni a 3 stadi in cascata con ricircolo, permetta di raggiungere una reiezione di Bentazone superiore al 99% con un fattore di recupero al più pari al 73%.

Infine gli effetti del processo di *adsorbimento con carbone attivo* sono rintracciabili nello studio di *Gerard et al. (1998)*: da prove empiriche di laboratorio si osserva che, data una concentrazione iniziale di Bentazone variabile tra 5 e 100 µg L⁻¹, la massima efficienza di rimozione in assenza di NOM (Natural Organic Matter) risulta superiore al 99%. Dalla lettura emerge inoltre che la contestuale presenza di 2.9 mg L⁻¹ di TOC abbatte notevolmente le prestazioni sino a valori di pochi superiori al 50%. Come già accennato il contenuto valore della costante di ripartizione acqua-ottanolo rivela un comportamento scarsamente idrofobo della molecola di Bentazone: sperimentazioni su scala reale potrebbero condurre a risultati decisamente inferiori rispetto alle sperimentazioni di laboratorio.

Ulteriori indagini di carattere puramente speculativo riportano buoni risultati di rimozione di Bentazone mediante processi foto-catalitici con TiO₂, trattamenti di foto-Fenton (UV+Fe²⁺+H₂O₂) e resine anioniche in ciclo Cl⁻. Tali ricerche rivelano prestazioni significative che, tuttavia, assumono valore nel solo contesto di sperimentazione, svincolate pertanto da qualsiasi studio di fattibilità su scala reale.

Una sintetica ricapitolazione delle efficienze registrate dai diversi trattamenti nella rimozione di Bentazone è indicata in **tabella 4.5**.

Tabella 4.5: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione di Bentazone mediante i trattamenti analizzati.

	Ozonazione	GAC - BAC	NF
Bentazone	(94-99)%	(50-99)%	> 90%

4.5.2 Glifosate e AMPA

La rimozione dalle acque di Glifosate ed AMPA può essere agevolmente conseguita con i convenzionali metodi di *chiari-flocculazione e disinfezione per ozono o cloro*.

Lo studio di *Roche et al. (2004)* ha indagato la rimozione dei composti mediante un processo di *coagulazione e flocculazione* riprodotto in laboratorio allo scopo di identificare il corretto intervallo di pH per un efficiente utilizzo del coagulante: l'uso di sali di ferro (pH 6) conseguono una rimozione dell'87% e del 70% rispettivamente per Glifosate e per AMPA. Considerando i sali di alluminio (pH 6) le efficienze sono del 69% per Glifosate e del 40% per AMPA. In accordo alla sperimentazione, una ricerca su scala reale rivela una rimozione del 90% delle concentrazioni iniziali di AMPA mediante il solo processo di chiarificazione (*Ijpelaar et al., 2000*).

I metodi di *disinfezione con cloro* (Cl₂) risultano un valido trattamento per una completa rimozione dei composti indicati: in particolare lo studio condotto in laboratorio da *Lange e Post (2000)* riporta una rimozione del 74% di Glifosate ed un abbattimento dell'80% delle concentrazioni iniziali di AMPA per dosi di 0.08 mg L⁻¹ di Cl₂ e tempi di reazione di 5 minuti. Un incremento nelle concentrazioni di cloro sino a valori di 0.4 mg L⁻¹, consentono di innalzare notevolmente le prestazioni di rimozione sino a valori del 95% per entrambi i

composti analizzati. Altre prove sperimentali dimostrano, con dosaggi superiori e ridotte tempistiche di contatto (0.75 mg L^{-1} di Cl_2 e 2 min), un'efficienza di rimozione del Glifosate superiore al 99% e maggiore del 65% per AMPA (*Kempeneers, 2000*).

Le notevoli proprietà ossidanti dell'**ozono** sono testimoniate da una datata ricerca del 1993 condotta su un impianto pilota con dosaggi di reagente compatibili con quelli generalmente adottati negli impianti di potabilizzazione (1.9 mg L^{-1}). Lo studio rivela una completa rimozione di Glifosate (> 97%) a valle di un trattamento della durata di sette minuti (*Speth, 1993*). Una conferma a tale esperimento risiede nella più recente analisi di *Roche et al. (2004)*: con dosaggi di 2 mg L^{-1} e tempi di contatto di 10 minuti, si osserva un'eliminazione di Glifosate superiore al 94% ed una riduzione del 90% delle concentrazioni di AMPA.

La mancanza di fonti bibliografiche inerenti alla degradazione dei due composti mediante utilizzo di un trattamento di ossidazione avanzata (AOP) non consente di riportare dati affidabili, tuttavia, la notevole efficacia del solo **processo ossidativo ad ozono**, lascia presupporre che una maggiore presenza di radicali ossidrilici, rilasciati in soluzione dalla **combinazione di reagenti disinfettanti** ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ o $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ o $\text{O}_3\text{-UV}$), sia in grado di produrre una completa rimozione di Glifosate e relativo metabolita.

Considerando la notevole solubilità e il ridotto valore della costante di ripartizione (Log K_{ow} pari a -3.2 in *Goss e Hopkinson, 1997*), il Glifosate rivela una scarsa adsorbibilità su **carbone attivo**, tuttavia, l'eventuale implementazione di sistemi biologici integrati al solo passaggio per colonne adsorbenti (BAC), potrebbe consentire un innalzamento delle ridotte prestazioni riportate in bibliografia.

La ricerca di *Lange e Post (2000)* dimostra una rimozione media per adsorbimento del 21% di AMPA mediante un processo di adsorbimento in colonna su scala reale, per un'acqua pretrattata con chiari-flocculazione e filtrazione rapida. Il sistema GAC indicato si rivela inefficace anche nell'eliminazione del Glifosate, con efficienze inferiori al 10%. Altre prove esibiscono una sorprendente rimozione del 97% di Glifosate e del 60% di AMPA da una colonna di GAC vergine, ma per una durata complessiva di pochi giorni. Tale comportamento non costituisce alcun concreto vantaggio alla rimozione del composto dalle acque avviate alla potabilizzazione, tuttavia rivela una possibile variante di utilizzazione del carbone attivo. L'uso di carbone attivo in polvere (PAC), inteso come composto adsorbente monouso, vergine all'atto di utilizzazione, potrebbe risultare efficace nella rimozione delle concentrazioni di punta di Glifosate ed AMPA. Bibliografie inerenti all'uso di PAC non sono disponibili, le ipotesi necessiterebbero delle conferme con prove di laboratorio o sperimentazioni con impianti pilota.

L'ultimo processo considerato è la **filtrazione a membrane**, trattamento altamente performante nella rimozione della maggior parte dei microinquinanti presenti nelle acque: un test su scala di laboratorio condotto da *Roche et al. (2004)* riporta un'efficienza superiore al 95% di Glifosate ed AMPA mediante uso di una membrana di nanofiltrazione. Una seconda ricerca esibisce invece i risultati di una prova di filtrazione per osmosi inversa con una rimozione di Glifosate al di sotto del limite di rintracciabilità, ossia con una riduzione superiore al 90% delle concentrazioni iniziali (*Hopman et al., 1995*).

I soli processi di **ultrafiltrazione**, causa gli elevati cut-off molecolari (MWCO) delle membrane, si rivelano inefficaci per una completa rimozione di Glifosate dalle acque, con efficienze

inferiori al 50%. *Nonofiltrazioni* a MWCO di 500 Da operano una reiezione pressoché totale del composto con prestazioni superiori al 99% (Speth, 1993).

Per una sintetica ricapitolazione dei concetti di cui sopra si riporta di seguito uno schema delle efficienze registrate dai diversi trattamenti nella rimozione di Glifosate ed AMPA (**Tabella 4.6**).

Tabella 4.6: sommaria ricapitolazione delle efficienze di rimozione di Glifosate e AMPA mediante i trattamenti analizzati.

	Coag./Floc.	Cl₂	O₃	GAC	UF	NF	RO
Glifosate	(69-87)%	(74-94)%	> 95%	< 10%	< 50%	> 95%	> 90%
AMPA	(40-70)%	(80-95)%	> 90%	21%	-	> 95%	-

5. Conclusione e Sviluppi

5.1 Conclusioni sugli Ormoni

Gli *ormoni naturali* escreti dagli organismi viventi, si riversano nelle acque attraverso i reflui civili, da cui vengono rimossi con buoni risultati per depurazione, in virtù della natura adsorbibile e biodegradabile dei composti considerati. Le concentrazioni rilevate in ambiente variano nelle acque superficiali da decimi di ng L^{-1} sino a punte massime di alcune decine di ng L^{-1} . Gli ormoni naturali sono quasi del tutto assenti dalle acque profonde, per effetto dei processi di depurazione esercitati dai microorganismi presenti nel suolo.

Le concentrazioni di *ormoni sintetici* (Etinil-estradiolo) nelle acque superficiali non sono disponibili, sia per le minime escrezioni di tali sostanze se confrontate con gli ormoni naturali, sia per gli effetti di degradazione naturale e artificiale. Le concentrazioni predette in ambito europeo corrispondono a 0.2 ng L^{-1} .

Malgrado le contenute proporzioni di tali sostanze nelle acque superficiali, la concomitante presenza di ormoni naturali e sintetici potrebbe innescare fenomeni sinergici di interferenza endocrina, causando un sensibile aumento del rischio di effetti avversi sugli organismi viventi (ad esempio diminuzioni della fertilità o aumenti del rischio di cancro in tessuti endocrini sensibili quali, ghiandole mammarie, prostata e testicoli).

Per le molecole di Estradiolo ed Etinil-estradiolo è necessario constatare come la verifica degli effetti avversi prodotti sugli animali e sull'uomo non possa essere condotta in modo appropriato e ottimale: i moderni metodi di campionamento e analisi non sono in grado di raggiungere un livello di accuratezza sufficiente a constatare il rispetto degli standard di qualità ambientale (le concentrazioni massime ammissibili sono della stessa grandezza se non inferiori a quelle effettivamente misurabili).

Inoltre, le stesse soglie NOEL, individuate per proteggere gli organismi da una contaminazione per consumo di acqua potabile, sono inferiori di un ordine di grandezza ai correlati limiti di rilevabilità di Estriolo ed Etinil-estradiolo, pertanto, il solo controllo delle concentrazioni nelle acque primarie e potabili non costituisce un metodo attendibile di valutazione di eventuali condizioni di rischio.

Nel caso degli ormoni steroidei, l'analisi chimica non rappresenta quindi, una soluzione valida per il monitoraggio e il controllo delle condizioni di qualità degli ambienti acquatici e delle risorse idriche, in particolare per l'impossibilità di quantificare gli eventuali sinergismi tra le sostanze presenti in una matrice idrica.

Un'efficace alternativa alla sola misurazione delle concentrazioni consiste nell'adozione dei metodi biologici in vitro, noti con il termine inglese di *bio-assay*: tali processi sono ritenuti dalla comunità internazionale di grande significato biologico se applicati ai singoli composti. I bio-assay rappresentano un potente mezzo sperimentale per la valutazione dell'impatto che l'esposizione a un composto chimico, o una miscela di sostanze, può avere sugli organismi viventi. Come il termine stesso suggerisce, si tratta di utilizzare strutture biologiche quanto più possibilmente correlabili a quelle dell'uomo, almeno alle sue cellule e ai meccanismi biochimici di funzionamento del sistema cellulare, per saggiare indirettamente la capacità

tossica e di interferenza endocrina (effetti agonistici e antagonistici) nei confronti dell'essere umano.

I dati di tossicità ricavati dai bio-assay possono, mediante estrapolazione da curve dose-risposta, indicare il rischio potenziale a cui può andare incontro una popolazione che utilizza, per esempio, a scopo alimentare, un certo tipo di acqua (AMGA, 2011).

In merito alle efficienze dei trattamenti convenzionali per ormoni naturali e sintetici è possibile affermare quanto segue: gli stadi di chiarificazione preliminari esibiscono scarse possibilità di rimozione dei composti steroidei, mentre i *trattamenti di ossidazione chimica* si rivelano altamente performanti, con efficienze risultanti in media superiori al 90%.

Una natura fortemente biodegradabile rende tali ormoni suscettibili alle disinfezioni con biossido di cloro ($\eta > 90\%$), ozono ($\eta = 90 \div 95\%$) e con ipoclorito di sodio ($\eta > 99\%$).

Per quanto concerne i *metodi avanzati di ossidazione* con raggi UV e H_2O_2 , i dati di letteratura suggeriscono rimozioni significative, con efficienze crescenti per Estradiolo ed Etil-estradiolo dal 50% sino al 95%. Le informazioni in merito all'efficacia del processo avanzato su Estrone ed Estriolo non sono disponibili, tuttavia, per similarità di struttura molecolare e proprietà chimico-fisiche, si possono ipotizzare risultati non discostanti da quelli indicati per i primi due ormoni.

I *processi di adsorbimento* in colonna (GAC) offrono per Estradiolo ed Etil-estradiolo risultati considerevoli, in media superiori al 90%, ma con un'accortezza riferita alle condizioni di esaurimento dei letti: le fasi di rigenerazione devono essere avviate con regolarità, in modo da contrastare inappropriati fenomeni di desorbimento o perforazione delle colonne.

Le soluzioni impiantistiche con carbone attivo in polvere (PAC) rivelano invece prestazioni assai variabili, crescenti in corrispondenza di un maggior dosaggio di reagente: il range medio di efficienze varia tra il 40% e il 98%.

Per concludere, i *metodi separativi a membrana*, dimostrano elevate efficienze, in genere sufficienti a rimuovere la maggior parte delle concentrazioni di ormoni naturali o sintetici presenti nelle acque: tanto i sistemi di ultrafiltrazione quanto quelli di nanofiltrazione e osmosi inversa raggiungono efficienze di rimozione in media superiori al 90%. La sola molecola di Estriolo non viene trattenuta efficacemente dall'UF.

Nello specifico le membrane di ultrafiltrazione operano una singolare reiezione di molecole notevolmente più piccole rispetto alle dimensioni dei pori delle superfici filtranti, ma solo in presenza di fouling: le condizioni di imbrattamento amplificano i complessi meccanismi di interazione tra soluto e membrane, consentendo di operare rimozioni con efficienze anche del 99%. Le performance dei metodi di nanofiltrazione e osmosi inversa variano tra il 90 e il 98%.

5.2 Conclusioni su BPA e sugli Alchilfenoli

Le concentrazioni nelle acque superficiali di *Bisfenolo A* esibiscono forti escursioni con picchi direttamente correlabili allo scarico di reflui industriali non trattati, originati dalla lavorazione e produzione dei plastificanti e delle resine. I livelli variano in genere dalle decine di $ng L^{-1}$, sino a valori massimi pari ad alcuni $mg L^{-1}$.

Pur ammettendo un basso potere estrogenico per la molecola di BPA, a cui corrispondono standard di qualità per il consumo di acqua potabile nell'ordine delle decine di $\mu g L^{-1}$, le

significative concentrazioni in ambiente potrebbero esercitare, ancor prima che sull'uomo, un potenziale rischio di interferenza endocrina sugli organismi acquatici.

Le ricerche analizzate permettono di affermare che i trattamenti convenzionali più efficienti nella riduzione delle concentrazioni di tale microinquinante sono i *processi di ossidazione chimica* con ipoclorito di sodio e ozono, da cui emergono efficienze massime rispettivamente del 75% e dell'80%.

Tra i metodi avanzati *l'uso di carbone attivo* permette di rimuovere in media metà delle concentrazioni di Bisfenolo, mentre i *trattamenti separativi a membrana* di ultrafiltrazione e nanofiltrazione offrono rimozioni del microinquinante con efficienze massime del 90%.

I processi di purificazione adottati sono generalmente in grado di operare una rimozione del composto adeguata al conseguimento degli standard di qualità previsti dalla normativa, tuttavia è da osservare come tale contaminante possa essere pervenuto a valle degli stessi trattamenti o in uscita all'impianto per cessione da materiali (tubi in plastica) con cui l'acqua entra a contatto.

Gli *Alchilfenoli* sono un gruppo di sostanze derivate principalmente da un processo di etossilazione delle molecole di Nonilfenolo e Ottilfenolo, sostanze riconosciute dalla Comunità europea come prioritarie e pericolose per cui è previsto il bando totale.

Gli Alchilfenoli sono stati rintracciati nelle acque superficiali di alcune nazioni del centro Europa con concentrazioni di pochi $\mu\text{g L}^{-1}$ per Nonilfenolo e decimi di $\mu\text{g L}^{-1}$ nel caso dell'Ottilfenolo. L'accumulo di tali contaminanti negli ambienti acquatici costituisce un serio problema, in particolare se osservato in riferimento agli standard di qualità ambientale, per cui si impongono fasce di rispetto nell'ordine dei decimi di ng L^{-1} e valori massimi ammissibili di qualche ng L^{-1} .

A dispetto dei ridottissimi potenziali estrogenici, l'elevate concentrazioni di Alchilfenoli potrebbero produrre un danneggiamento degli habitat acquatici: i severi restringimenti normativi impongono una sostituzione di tali molecole con composti tossicologicamente meno rilevanti.

Le concentrazioni di Alchilfenoli nelle acque primarie addotte agli impianti potabili superano raramente le decine di ng L^{-1} e si riducono a livelli inferiori alla soglia di rilevabilità in uscita dai processi di purificazione.

Le esigue fonti disponibili in letteratura non consentono di ottenere dati attendibili in merito alla rimozione di Nonilfenolo ed Ottilfenolo dagli impianti di potabilizzazione: alcuni studi riportano per *Nonilfenolo* efficienze di rimozione del 50%, mediante *processi di ozonazione, clorazione con ipoclorito e adsorbimento in PAC*. Altre ricerche esibiscono un buon risultato di adsorbimento con *carbone attivo in polvere* per *Ottilfenolo* ($\eta > 50\%$).

L'inefficacia dei processi di ossidazione chimica sono ascrivibili alla decomposizione dei composti etossilati ai monomeri di base, con conseguente incremento delle concentrazioni di Nonilfenolo e Ottilfenolo.

Si può osservare che le acque potabili diano un contributo limitato di esposizione agli Alchilfenoli: in funzione delle concentrazioni nelle acque, la quota assunta dagli organismi non è in grado di generare effetti avversi, anche di carattere estrogenico. Per una valutazione più sicura sono però necessari studi tossicologici di esposizione cronica umana e campagne di misura nelle acque potabili più approfondite.

5.3 Conclusioni sui Farmaci di largo consumo

La molecola di *Carbamazepina* è particolarmente resistente ai processi fotolitici ed è scarsamente biodegradabile, dunque è spesso riscontrata a valle dei trattamenti di depurazione con concentrazioni anche rilevanti, variabili dai 500 ai 3000 ng L⁻¹.

Dalle risorse riportate in bibliografia è possibile osservare come i livelli di tale farmaco nelle acque superficiali siano compresi tra le decine di ng L⁻¹ sino a una decina di µg L⁻¹. Sul territorio italiano le concentrazioni rilevate hanno un'escursione compresa tra i 20 e 180 ng L⁻¹. Tale farmaco non presenta effetti mutagenici o cancerogeni e non ha propensioni alla bioaccumulazione negli organismi: le poche valutazioni di rischio espositivo mediante il consumo di acqua potabile suggeriscono un valore guida di almeno 200 µg L⁻¹, in modo da tutelare i soggetti sensibili (in particolare i bambini).

Le correlate concentrazioni di Carbamazepina nelle acque potabilizzate, addotte alle reti di distribuzione idrica esibiscono valori compresi in un range da 0.8 a 258 ng L⁻¹.

In modo analogo per *Diclofenac* sono rintracciabili in ambiente livelli di contaminazione delle risorse idriche dello stesso ordine di grandezza della Carbamazepina: negli effluenti da depuratore le concentrazioni sono comprese nell'intervallo tra 140 e 1480 ng L⁻¹, mentre le acque primarie riportano variazioni tra 175 e 300 ng L⁻¹.

Data la diffusione di tale farmaco anche nelle acque potabili per concentrazioni di poche decine di ng L⁻¹ e l'incertezza dovuta alla mancanza di valori guida, si suggerisce di monitorarne la presenza in ambiente.

I trattamenti di potabilizzazione permettono di eliminare la maggior parte del carico di composti farmaceutici dalle acque: i *metodi di disinfezione, di ossidazione avanzata e di separazione a membrane* rimuovono le molecole analizzate con efficienze molto elevate, superiori al 90%.

Tralasciando gli scarsi e non sempre accertati risultati degli stadi preliminari di chiarificazione, i metodi convenzionali più efficaci sono quelli di ossidazione chimica: nel caso della *Carbamazepina* è necessario specificare come il solo *trattamento di ozonazione* permetta di conseguire rimozioni adeguate, fino al 95%; le disinfezioni con ipoclorito di sodio, biossido di cloro o raggi UV si dimostrano quasi del tutto inefficaci.

La molecola di *Diclofenac* viene invece rimossa con efficienze superiori al 90% dai processi di *ossidazione chimica con biossido di cloro, ozono e ipoclorito di sodio* oppure mediante i trattamenti fotolitici con uso della *radiazione UV*.

Anche le *tecniche di ossidazione avanzata* (UV e H₂O₂ oppure O₃ e H₂O₂) si dimostrano egualmente performanti: è possibile affermare che per crescenti dosi di reagente applicato le efficienze di rimozione dei farmaci cresce dal 50% sino al 99%

Dei trattamenti non convenzionali i processi maggiormente interessanti sotto il profilo delle performance impiantistiche sono quelli di *separazione a membrana*: tralasciando i mediocri risultati dell'ultrafiltrazione i metodi di nanofiltrazione e di osmosi inversa rappresentano la migliore soluzione adottabile, con efficienze variabili dal 90 al 99%.

Come conclusione a questa breve ricapitolazione è necessario riportare la contraddittoria tematica degli *adsorbimenti in colonna*: sebbene i processi in GAC si rivelino come una delle migliori tecnologie disponibili per l'eliminazione dei microinquinanti organici dalle acque è doveroso osservare che la natura idrofilica di Carbamazepina e Diclofenac, pregiudichi sul

lungo termine le elevatissime prestazioni offerte dal trattamento in condizioni di avvio dell'impianto, ossia a letto vergine. I contratti tempi di esaurimento delle colonne e le costose fasi di rigenerazione rappresentano i grandi limiti del processo.

5.4 Conclusioni sugli Acidi perfluorurati

Considerando la presenza di PFOS e PFOA nelle acque primarie e la correlata persistenza in ambiente, alcuni recenti studi hanno sollevato una critica alle moderne metodologie di trattamento dei microinquinanti, trovando inadeguati i processi di depurazione dei reflui se applicati ad una specifica rimozione degli acidi alchil-perfluorurati (*Sinclair et al., 2006; Yua et al., 2009*).

L'analisi condotta da *Thompson et al. (2011)* ha difatti evidenziato una sensibile discrepanza tra le concentrazioni di PFC in ingresso a due impianti di potabilizzazione delle acque. La ricerca ha ipotizzato che i maggiori livelli di contaminazione in uno dei due stabilimenti fossero causa di scarichi puntuali di tali sostanze nel bacino servito dai depuratori.

In modo analogo la ricerca di *Yua et al. (2009)* riporta un confronto della qualità delle acque tra due depuratori: il primo con scarichi quasi esclusivamente civili (al 95%) ed un secondo impianto con apporti industriali superiori al 60%. La lettura rivela come le concentrazioni di PFOS e PFOA siano doppie nel secondo impianto rispetto al primo, suggerendo un maggior contenuto di acidi perfluorurati negli scarichi industriali rispetto a quelli civili.

Le concentrazioni di PFOS nelle acque potabili sono nell'ordine dei ng L^{-1} , mentre per PFOA sono registrati livelli massimi stimati di alcune decine di ng L^{-1} ; i correlati standard di qualità per le acque destinate al consumo umano riportano soglie variabili dai 100 ai 500 ng L^{-1} . Tali limiti sono superiori alle concentrazioni rintracciate in ambiente, tuttavia, è necessario evidenziare come nel caso degli acidi perfluorurati possano sussistere potenziali implicazioni per la salute dell'uomo, data la natura bioaccumulabile ed altamente tossica dei composti considerati.

La peculiare struttura molecolare di PFOS e PFOA, con particolare riferimento all'energico legame carbonio-fluoro, rende tali composti altamente stabili ai processi di ossidazione chimica: non solo i *trattamenti di ozonazione*, bensì gli stessi *processi di ossidazione avanzata* risultano essere del tutto inefficaci nella degradazione di tali composti.

In modo analogo a quanto già riportato per altre categorie di microinquinanti emergenti, il *trattamento di adsorbimento in colonna* si configura come un processo in grado di offrire buone prestazioni, ma risulta incapace di garantire la bontà del trattamento per tempi sufficientemente lunghi: anche nel caso degli acidi perfluorurati i brevissimi cicli di esaurimento delle colonne, in media non superiori ai 4 mesi, pregiudicano l'elevate efficienze del processo. Valide soluzioni potrebbero essere conseguite mediante uso di *carbone attivo in polvere*, in considerazione della natura fortemente idrofoba degli acidi perfluorurati.

L'unico trattamento rintracciato in bibliografia in grado di offrire prestazioni significative e durature è la *tecnologia separativa a membrane* di osmosi inversa: con cut-off molecolari di circa 300 Da, tale processo produce una reiezione pressoché completa degli acidi perfluorurati. In conclusione, riconoscendo la natura bioaccumulabile e la recalcitranza ai trattamenti chimico-fisici e biologici degli acidi perfluorurati e della correlata variabilità di localizzazione

degli scarichi industriali, un approccio legato al solo potenziamento degli impianti di purificazione sembra non essere risolutivo.

Un'efficace alternativa consisterebbe alla messa al bando di tali sostanze dalle attività industriali presenti sul territorio e nella loro sostituzione con composti non tossicologicamente rilevanti, al fine di escludere alla fonte un rilascio di tali sostanze negli ambienti acquatici.

5.5 Conclusioni sui Fitofarmaci

La rintracciabilità sul territorio dei pesticidi sottoposti a osservazione riporta concentrazioni medie per acque superficiali e profonde inferiori a $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, con sporadiche presenze nei campioni analizzati con valori di $1 \mu\text{g L}^{-1}$, sino ad un massimo pari a poche decine di $\mu\text{g L}^{-1}$.

Per quanto concerne la presenza in ambiente di Bentazone, Glifosate ed AMPA la WHO (World Health Organization) ha definito come non sia necessario stabilire dei valori guida per tali sostanze, poiché le concentrazioni misurate sono molto inferiori a quelle che comporterebbero un rischio effettivo per la salute. Gli standard di qualità per la salute umana proposti, rispettivamente pari a 300 e $900 \mu\text{g L}^{-1}$ per Bentazone e Glifosate, sono notevolmente inferiori alle concentrazioni rilevate nelle acque potabili.

Dato il diffuso utilizzo sul territorio italiano (in particolare in Lombardia e in Piemonte), le sostanze indicate andrebbero tuttavia monitorate, in modo da valutarne il profilo temporale nelle acque utilizzate in ambito idropotabile e per evidenziarne un'eventuale presenza in proporzioni non adeguate, tanto nelle risorse idriche quanto nelle reti di distribuzione.

Secondo le fonti disponibili in letteratura i processi di *ossidazione ad ozono* o di *nanofiltrazione* consentono di rimuovere più del 90% delle concentrazioni dei fitofarmaci dalle acque alimentate agli impianti, abbattendo la presenza di tali composti nelle acque a valori abbondantemente inferiori ai previsti standard di qualità.

Nello specifico, concentrazioni di ozono di circa 2 mg L^{-1} sono sufficienti a rimuovere più del 90% delle concentrazioni di Bentazone, Glifosate ed AMPA, mentre i sistemi di nanofiltrazione con cut-off molecolari di almeno 500 Da offrono efficienze notevoli, anche superiori al 95%. Scarse prestazioni sono invece esibite dai *processi di adsorbimento in colonna*: applicazione alternative del trattamento suggeriscono varianti progettuali in BAC o PAC.

Considerando la saltuaria presenza e le ridotte concentrazioni dei fitofarmaci nelle acque primarie, nonché le notevoli prestazioni di alcuni specifici trattamenti di potabilizzazione, si può concludere affermando che per Bentazone, Glifosate ed AMPA non sussistono rischi di contaminazione delle risorse idriche addotte alla rete di distribuzione.

5.6 Considerazioni conclusive generali

Le discussioni riportate da questo elaborato offrono una rassegna delle principali unità di potabilizzazione, consentendo una valutazione delle efficienze di rimozione dei micro-inquinanti organici emergenti dai singoli stadi di trattamento.

Le specifiche criticità o positività dei trattamenti indagati potrebbero supportare le scelte progettuali di potenziamento degli impianti esistenti oppure agevolare la progettazione di nuove installazioni, che tengano conto di una pratica eliminazione dei contaminanti emergenti in aggiunta alle consuete fonti di inquinamento delle acque primarie.

Come osservato i processi di *chiari-flocculazione* mediante sali metallici producono effetti solo marginali nell'eliminazione dei microinquinanti emergenti.

I *trattamenti di ossidazione* si rivelano al contrario altamente performanti: in particolare l'ozonazione consente un notevole abbattimento di tali composti dalle acque. Complicazioni problematiche sono state osservate per Carbamazepina (in presenza di reagenti ossidanti con cloro) e per gli Acidi perfluorurati, refrattari a qualsiasi agente - o combinazione di reagenti - ossidanti.

Le *disinfezioni fisiche con raggi UV* non costituiscono, per il livello di radiazione generalmente adottato negli impianti di potabilizzazione, un trattamento idoneo all'eliminazione degli inquinanti considerati.

Combinazioni di tale processo con reagenti ossidanti (*AOPs*) o catalizzatori metallici (*reazioni foto-catalitiche*) permettono di innalzare notevolmente le performance del trattamento: i processi fotolitici avanzati costituiscono un gruppo di tecnologie altamente innovative le cui applicazioni risultano strettamente connesse ad un miglioramento dei risultati dei processi convenzionali di ossidazione chimica o alla degradazione spinta dei composti maggiormente refrattari.

Il *processo di adsorbimento* si configura teoricamente come una delle migliori soluzioni tecnologiche, dotato di efficienze rimosionali molte elevate per la maggior parte dei microinquinanti analizzati (non sono disponibili approfondite informazioni sugli Alchilfenoli) con configurazioni in colonna (GAC) e prestazioni modeste per soluzioni con uso di carbone attivo in polvere (PAC). La seconda modalità di adsorbimento può essere intesa come un valido tamponamento delle punte di inquinamento, attivabile su richiesta e dotata di prestazioni anche significative a seconda della qualità delle acque (residui organici) e del dosaggio di reagente utilizzato.

Malgrado le allettanti prospettive offerte dai sistemi in colonna è doveroso osservare come solo nel caso degli ormoni steroidei tale processo possa essere inteso in termini duraturi: la maggior parte dei microinquinanti emergenti esibisce effetti di desorbimento o perforazione dei letti per cicli operativi moderatamente brevi.

Infine, come conclusione a questa breve ricapitolazione è bene concedere attenzione ad una delle alternative impiantistiche più valide e performanti: il *metodo separativo a membrane* offre reiezioni in media superiori al 90%, con massimi maggiori al 99% nel caso dei processi ad alte pressioni di osmosi inversa.

Analizziamo nel dettaglio le differenti configurazioni impiantistiche: a dispetto dei significativi risultati delle membrane di ultrafiltrazione per gli ormoni steroidei e per la molecola di Bisfenolo A, tale soluzione si dimostra inadatta al controllo dei microinquinanti emergenti.

Pur ammettendo le elevatissime efficienze offerte, gli elevati costi di gestione di un impianto ad osmosi inversa nonché la correlata necessità di rimineralizzare le acque destinate ad uso potabile, limitano l'applicazione di tali membrane alla purificazione di acque primarie superficiali.

Considerando quanto riportato sino ad ora, la soluzione più adatta alla potabilizzazione delle acque risulta essere la nanofiltrazione, in virtù degli elevati fattori di reiezione e dei moderati

costi di gestione (riconducibili ad un funzionamento a pressioni moderatamente basse, inferiori ai 15 bar).

Un'appropriate scelta del cut-off molecolare (200 - 300 Da), dei moduli a membrana (avvolti a spirale o a fibre cave) e dello schema di processo (ricircolo multi-stadio) potrebbe garantire flussi di permeato quasi del tutto privi di microinquinanti organici emergenti, con fattori di recupero decisamente significativi (> 75%).

Le tecnologie separative a membrana conseguono una "rimozione" dei microinquinanti emergenti e di altre categorie di contaminanti presenti in soluzioni, ma non operano alcun processo di "degradazione": tali trattamenti conseguono una purificazione delle acque primarie addensando i soluti in flussi di retentato ad elevate concentrazioni, il cui smaltimento deve essere pianificato con particolare attenzione.

Considerando un fattore di recupero decisamente elevato, con flussi di retentato al massimo pari ad un quarto della portata di alimento, è ipotizzabile una linea indipendente per un trattamento *in situ* dei concentrati.

Una combinazione dei processi di ossidazione avanzata con colonne di adsorbimento in GAC o BAC (elevata presenza di microrganismi e di organico nei retentati) dovrebbe essere in grado di produrre significativi abbattimenti dei composti emergenti: si specifica come il processo fotochimico con sali di ferro bivalente e perossido di idrogeno (foto-Fenton), sia l'unico in grado di ottenere la rimozione dei recalcitranti Acidi perfluorurati.

La nanofiltrazione si configura come un'ipotesi di trattamento alternativo, in grado di sostituire in una configurazione mono-stadio l'insieme dei trattamenti convenzionali e avanzati degli impianti di potabilizzazione. La sua realizzazione dipende naturalmente dalle problematiche di imbrattamento (fouling) e polarizzazione delle membrane, nonché dalla necessità di gestire in modo appropriato e con costi contenuti lo smaltimento dei retentati.

Per evitare un eccessivo sovraccarico al singolo stadio di nanofiltrazione si possono valutare schemi impiantistici con configurazioni multi-stadio (membrane di microfiltrazione o ultrafiltrazione a monte dei processi di nanofiltrazione) per garantire una sgrossatura preliminare del carico di particelle in sospensione e ridurre gli effetti negativi precedentemente citati.

Solo applicando delle valutazioni tecnico-economiche, con simulazioni in scala pilota tra gli impianti tradizionali e quelli a membrane, sarà possibile comprendere quale soluzione sia in grado di offrire i migliori risultati di purificazione nello specifico contesto.

Bibliografia

Bibliografia Capitolo II:

1. AA.VV., Interferenti endocrini nelle acque destinate al consumo umano. Approccio metodologico e valutazioni, FrancoAngeli Editore, AMGA, 2011
2. AA.VV., Perfluorottano sulfonato (PFOS), acido perfluorottanoico (PFOA) e loro sali. Parere del gruppo di esperti scientifici sui contaminanti nella catena alimentare, EFSA Journal, 653, 2008
3. Adler P., Steger-Hartmann T. and Kalbfus W., Vorkommen natürlicher und synthetischer östrogenen Steroide in Wässern des süd-und mitteldeutschen Raumes. Acta hydrochimica et hydrobiologica, 29(4): 227-241, 2001
4. Allan T. Woodburn, Glyphosate: production, pricing and use worldwide, Pest Manag. Sci. 56: 309–312, 2000
5. Ash, M., Ash, I., Handbook of Plastic and Rubber Additives, Gower, Hampshire, UK, 1995
6. Barnes K.K., Kolpin D.W., Meyer M.T., Thurman E.M., Furlong E.T., Zaugg S.D. and Barber L.B., Water-quality data for pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000. Report 02-94, US Geological Survey, 2002
7. Begley, T.H., White, W., Honigfort, P., Twaroski. M.L., Neches R., Walzer R.A., Perfluorochemicals: potential sources of and migration from food packaging, Food Additives and Contaminants, 22 (10): 1023-1031, 2005
8. Belfroid A.C., Van der Horst A., Vethaak A.D., Schäfer A.J., Rijs G.B.J., Wegener J. and Cofino W.P., Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands, The Science of The Total Environment, 225(1-2): 101-108, 1999
9. Benachour, G.-E. Séralini, Glyphosate formulations induce apoptosis and necrosis in human umbilical, embryonic, and placental cells, Chem. Res. Toxicol., 22 (1): 97–105, 2009
10. Blok J., Wösten M.A.D., Source and environmental fate of natural oestrogens. The Netherlands, Association of River Waterworks: 51, 2000
11. Buffin, J. Topsy, Health and environmental impacts of glyphosate: the implications of increased use of glyphosate in association with genetically modified crops, Friends of the Earth, London, 2001.
12. Calafat, A.M., Kuklenyik, Z., Reidy, J.A., Caudill, S.P., Tully, J.S., Needham, L.L., Serum concentration of 11 polyfluoroalkyl compounds in the U.S. population: data from the national health and nutrition examination survey (NHANES), Environmental Science Technology, 41 (7): 2237-2242, 2007
13. Caldwell D.J., Mastrocco F., Nowak E., Johnston J., Yekel H., Pfeiffer D., Hoyt M., DuPlessie B.M. and Anderson P.D., An assessment of potential exposure and risk from estrogens in drinking water, Environmental Health Perspectives, 118 (3): 338-344, 2010

14. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption
15. Cunningham V, Perino C, D'Aco VJ, Hartmann A, Bechter R, Human health risk assessment of carbamazepine in surface waters of North America and Europe, *Regulatory toxicology and pharmacology*, 56: 343-351, 2010
16. de Mes, Grietje Zeeman, Gatze Lettinga, Occurrence and fate of estrone, 17b-estradiol and 17a-ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater, *Environmental Science and Bio-Technology*, 4: 275-311, 2005
17. de Voogt, P., Berger, U., De Coen, W., De Wolf, W., Heimstad, E., McLachlan, M., Van Leeuwen, S., Van Roon, A., Perfluorinated organic compounds in the European environment, <http://www.science.uva.nl/perforce/Final%20reportA.pdf>, 2006
18. Decreto del Ministero dell'Ambiente e del Territorio no. 56 del 14 Aprile 2009
19. Decreto del Ministero della Salute 9 Marzo 2007
20. Desbrow C., Routledge E.J., Brighty G.C, Sumpter J.P. and Waldock M., Identification of estrogenic chemicals in stw effluent. 1. chemical fractionation and in vitro biological screening, *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1549-1558, 1998
21. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration
22. Directive 2008/105/EC Of The European Parliament And Of The Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy
23. Direttiva 2001/83/CE, emanata allo scopo di definire i requisiti generali per la valutazione dei potenziali rischi ambientali indotti dai prodotti medicinali.
24. Direttiva 2006/122/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 12 dicembre 2006, *Gazzetta Ufficiale dell'Unione europea* L372 del 27 dicembre 2006
25. Direttiva 2011/8/UE che restringe l'impiego del bisfenolo A nei biberon di plastica
26. EA, Proposed predicted-no-effect-concentrations (PNECs) for natural and synthetic steroid o estrogens in surface waters. Environment Agency, Bristol, 2002
27. ETOX Datenbank für ökotoxikologische Wirkungsdaten und Qualitätsziele. Umweltbundesamt, <http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>, 2007
28. European Union Risk Assessment Report, 4,4'-ISOPROPYLIDENEDIPHENOL (Bisphenol-A) Part 1, Environment European Communities, 2010
29. Fulvio Ferrara, Enzo Funari, Elena De Felip, Giancarlo Donati, Maria Elsa Traina, Alberto Mantovani, Alchilfenoli: valutazione dei rischi per gli ecosistemi acquatici e per la salute umana con particolare riferimento agli effetti endocrini, *Ann. Ist. Super. Sanità*, 37(4): 615-625, 2001
30. Garrido, C. Lima, D. Matos, O. Brett, Electrochemical oxidation of Bentazon at a glassy carbon electrode application to the determination of a commercial herbicide, *Talanta* 46: 1131-1135, 1998
31. Gazzotti T., Sticca P., Zironi E., Lugoboni B., Serraino A., Pagliuca G., New emerging contaminants: perfluorinated compounds, XVII Convegno dell'Associazione Italiana Veterinari 14-15-16 giugno 2007, pp. 318 - 322
32. Goss G.R., M. J. Hopkinson, *Pesticide Formulations & Application Systems*, 17th Volume, 1997

33. Hannah R., J. D'Aco V., Anderson P.D., Buzby M.E., Caldwell D.J., Cunningham V.L., Ericson J.F., Johnson A.C., Parke N.J., Samuelian J.H. and Sumpter J.P., Exposure assessment of 17alpha-ethinylestradiol in surface waters of the United States and Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12): 2725-2732, 2009
34. Hansen PD, Dizer H, Hock B, Marx A, Sherry J, McMaster M & Blaise C, Vitellogenin – a biomarker for endocrine disruptors, *Trends Anal. Chem*, 17(7): 448–451, 1998
35. HERA, <http://www.heraproject.com/RiskAssessment.cfm?SUBID=30>, 2004
36. Horth and Karen Blackmore, Survey of glyphosate and AMPA in groundwaters and surface waters in Europe, final report, WRc Swindon, 2009
37. HSDB, Ethinylestradiol. Hazardous Substances Data, National Library of Medicine, 2010
38. Huber R, Otto S, Environmental behavior of Bentazone herbicide, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 137: 111–134, 1994
39. IARC, Combined Estrogen–Progestogen Contraceptives and Combined Estrogen–Progestogen Menopausal Therapy, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, France, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer: 528, 2007
40. Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J., Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography–positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1161: 132–145, 2007
41. Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J., The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43: 363-380, 2009
42. Lindhost, C., Pedersen, K.L., Pedersen, S.N., Estrogenic response of bisphenol A in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Aquatic Toxicology*, 48: 87–94, 2000
43. Liu, Xiaomin Yan, Mary Drikas, Danong Zhou, Dongsheng Wang, Min Yang, Jiu-hui Qu, Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: Kinetics, equilibrium, and mechanism, *Journal of Environmental Sciences*, 23(3): 381–387, 2011
44. Loos, Giovanni Locoro, Sara Comero, Serafino Contini, David Schwesig, Friedrich Werres, Peter Balsaa, Oliver Gans, Stefan Weiss, Ludek Blaha, Monica Bolchi, Bernd Manfred Gawlik, Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, *Water Research* 44: 4115-4126, 2010
45. Metcalfe C.D., Metcalfe T.L., Kiparissis Y., Koenig B., Khan C., Hughes R.J., Croley T.R., March R.E. and Thomas P., Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*), *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(2): 297-308, 2001
46. Nimrod A.C. e Benson W.H., Estrogenic responses to xenobiotics in channel (*Ictalurus punctatus*), *Mar. Environ. Res.*, 42: 155-160, 1996
47. OECD, Co-operation on existing chemicals: Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, 2002

48. Parere 2006/C195/03 del Comitato economico e sociale europeo del 17 maggio 2006. Gazzetta Ufficiale dell'Unione europea C195 del 18 agosto 2006
49. Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates, *Environmental Science Technology*, 40: 32–44, 2006
50. Regulation (EU) N. 10/2011 on plastic materials and food contact materials
51. Rodriguez-Mozaz S., Lopez de Alda M. J and Barcelo D., Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solidphase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1045(1-2): 85-92, 2004
52. Safe SH., Endocrine disruptors and human health: is there a problem? An update, *Environ. Health Perspect*, 108(6): 487–493, 2000
53. SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks), Opinion on draft environmental quality standards under the Water Framework Directive – 17 β -estradiol, 30 March 2011a
54. SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks), Opinion on draft environmental quality standards under the Water Framework Directive – Ethinylestradiol (EE2), 30 March 2011b
55. Seki M., Yokota H., Maeda M. and Kobayashi K., Fish full life-cycle testing for 17 β -estradiol on medaka (*Oryzias latipes*), *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(5): 1259-1266, 2005
56. Shimada K, Mitamura K & Higashi T., Gas chromatography and high-performance liquid chromatography of natural steroids, *J. Chromatogr. A*, 935 (1–2): 141–172, 2001
57. Solomon, D. Thompson, Ecological risk assessment for aquatic organisms from overwater uses of glyphosate, *J. Toxicol. Environ. Health*, B 6 (3): 289–324, 2003
58. Staples, C.A., Dorn, P.B., Klecka, G.M., O'Block, S.T., Harris, L.R., A review of the environmental fate effects and exposures of BPA, *Chemosphere*, 36: 2149–2173, 1998
59. Streat M, Horner D J, Adsorption of highly soluble herbicides from water using activated carbon and hypercrosslinked polymers, *Transactions of the Institute of Chemical Engineers, Part B*, 78: 363–382, 2000
60. Swedish Chemicals Inspectorate (KemI), Proposal for listing Perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Annex A of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2005
61. Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J., Haberer K., Wilken R.D. and Servos M., Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil., *Sci. Total Environ.*, 225: 81-90, 1999
62. Thomas, K.V., Hilton, M.J., The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.*, 49: 436–444, 2004
63. USEPA, <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html> , 2009
64. Vethaak AD, Rijs GBJ, Schrap SM, Ruiter H, Gerritsen A & Lahr J, Estrogens and xenoestrogens in the aquatic environment of the Netherlands; Occurrence, potency and biological Effects, RIZA Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment, RIKZ Institute for Coastal and Marine Management, Almere, 292 pp, 2002
65. Wenzel A., Muller J. and Ternes T., Study on endocrine disruptors in drinking water, Final Report, 2003

66. WHO, Glyphosate and AMPA in Drinking-water, Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd edition, 2004
67. Xiao X.Y., McCalley D.V. and McEvoy J., Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives, *J Chromatogr. A.*, 923: 195-204, 2001
68. Young W.F., Whitehouse P., Johnson I. and Sorokin N., Proposed Predicted-No-Effect Concentrations (PNECs) for Natural and Synthetic Steroid Oestrogens in Surface Waters. R&D Technical Report P2-T04/1, WRc-NSF for UK-Environment Agency: 172, 2004
69. Zhang Y., Geissen S., Gal C., Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 73: 1151-1161, 2008

Bibliografia Capitolo III:

1. AA.VV., Riva A. Pierluigi e Guadagni Andrea, *Manuale dell'Ingegnere Civile e Ambientale*, Hoepli, 2011
2. American Water Works Association, Raymond D. Letterman, *Water Quality and Treatment. A handbook of community water supplies*, Fifth Edition, McGraw-Hill, 1999
3. Bonomo Luca, *Trattamenti delle acque reflue*, McGraw-Hill, 2008
4. Pizzichini, C. Russo, E. Ferrero, E. Tuccimei, *Ricerca Sistema Elettrico, Le tecnologie separative mediante membrana*, ENEA, Report RSE/2009/19

Bibliografia Capitolo IV:

1. Alum, A., Yoon, Y. Westerhoff, P. Abbaszadegan, M., Oxidation of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity, *Environ. Toxicol.*, 19: 257-264, 2004
2. Andreatti R., Campanella L., Frayse B., Garric J., Gonnella A., Lo Giudice R., Marotta R., Pinto G., Pollio A., Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals, *Water Science and Technology*, 50 (5): 23-28, 2004
3. Baronti C., Curini R., D'Ascenzo G., Di Corcia A., Gentili A. and R. Samperi, Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (24): 5059-5065, 2000
4. Benotti, Benjamin D. Stanford, Eric C. Wert, Shane A. Snyder, Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water, *Water Research*, 43: 1513-1522, 2009
5. Bing-zhi, Wang Lin, Gao Nai-yun, The removal of bisphenol A by ultrafiltration, *Desalination* 221: 312-317, 2008
6. Boleda, M. Teresa Galceran, Francesc Ventura, Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments, *Environmental Pollution*, 159: 1584 - 1591, 2011

7. Broséus, S. Vincent, K. Aboulfadl, A. Daneshvar, S. Sauvé, B. Barbeau, M. Prévost, Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment, *Water Research*, 43: 4707–4717, 2009
8. Bundy, William J. Doucette, Laurie McNeill and Jon F. Ericson, Removal of pharmaceuticals by bench-scale drinking water treatment, *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 56.2: 105-115
9. Caus, Stefaan Vanderhaegen, Leen Braekena, Bart Van der Bruggena, Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production, *Desalination* 241: 111-117, 2009
10. Deborde M, Rabouan S, Gallard H, Legube B., Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors, *ES&T*, 38: 5577–5583, 2004
11. Gerard, M.C., Barthelemy, J-P., and Copin, A., Characterization of adsorption behaviors of pesticides on activated carbon in drinking water treatment, *Mededelingen-Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen (Universiteit Gent)* 63 (2a): 231–242, 1998
12. Heberer T., Feldmann D., Reddersen K., Altmann H.-J., Zimmermann T., Removal of pharmaceutical residues and other persistent organics from municipal sewage and surface water applying membrane filtration, *Water Resources update*, 120: 18-29, 2001
13. Heberer T., Feldmann D., Reddersen K., Altmann H.-J., Zimmermann T., Production of drinking water from highly contaminated surface waters: Removal of organic, inorganic, and microbial contaminants applying mobile membrane filtration units, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 30 (1): 24 - 33, 2002
14. Heberer T., Feldmann D., Removal of pharmaceutical residues from contaminated raw water sources by membrane filtration, Kümmer K. (Ed.): *Pharmaceuticals in the environment*, 2. Aufl., Springer-Verlag, 2004
15. Hopman, R., Beerendonk, E.F., Puijker, L.M., Glyphosate and AMPA in the production of drinking water, *KIWA report SWE 95.026*, 1995
16. Hua, Erin R. Bennett, Robert J. Letcher, Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada, *Water Research*, 40: 2259-2266, 2006
17. Huber M. M., Ternes T. A., von Gunten U., Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α -ethinylestradiol, *Environmental Science and Technology*, 38 (19): 5177-5186, 2004
18. Huber, M., Korhonen, S., Ternes, T.A., von Gunten, U., Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide. *Water Research*, 39: 3607-3617, 2005(a)
19. Huber, M.C., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., Mcardell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 4290-4299, 2005(b)
20. Huber, M.M., Canonica, S., Park, G. Y., von Gunten, U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (5): 1016–1024, 2003

21. Huerta-Fontela, Maria Teresa Galceran, Francesc Ventura, Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment, *Water Research*, 45: 1432-1442, 2011
22. Ijpelaar, G.F., Beerendonk, E.F., Hopman, R., Glyphosate and AMPA: presence in raw water sources and removal techniques, Seminar on Glyphosate and Water, Monsanto Europe, Brussels, September 19-20, 2000
23. Kempeneers, S., Removal of Glyphosate and AMPA during drinking water production: a case study, Seminar on Glyphosate and Water, Monsanto Europe, Brussels, September 19-20, 2000
24. Kim, Jaeweon Cho, In S. Kim, Brett J. Vanderford, Shane A. Snyder, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41: 1013–1021, 2007
25. Kleywegt, Vince Pileggi, Paul Yang, Chunyan Hao, Xiaoming Zhao, Carline Rocks, Serei Thach, Patrick Cheung, Brian Whitehead, Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada – Occurrence and treatment efficiency, *Science of the Total Environment*, 409: 1481–1488, 2011
26. Kosaka K, Yamada H, Matsui S & Shishida K, The effects of the co-existing compounds on the decomposition of micropollutants using the ozone/hydrogen peroxide process, *Water Sci. Technol.* 42(7–8): 353–361, 2000
27. Kruithof, J. C., Hopman, R., Meijers, R. T. and Hofman, J. A. M. H., Presence and removal of pesticides in Dutch drinking water practice, *Water Supply*, 12: SS-10-SS-15, 1994
28. Lambert, S. D., Graham, N. J. D. and Croll, B. T., Degradation of selected herbicides in a lowland surface water by ozone and ozone hydrogen peroxide, *Ozone Science and Engineering*, 18: 251-269, 1996
29. Lange, F.T., Post, B, Occurrence of Glyphosate and AMPA in German rivers and their behavior in drinking water treatment, Seminar on Glyphosate and Water, Monsanto Europe, Brussels, September 19-20, 2000
30. Nakada, Hiroyuki Shinohara, Ayako Murata, Kentaro Kiri, Satoshi Managaki, Nobuyuki Sato, Hideshige Takada, Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Research*, 41: 4373–4382, 2007
31. Ning, Nigel J.D. Graham, Yanping Zhang, Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part I: Direct reaction, *Chemosphere*, Volume 68: 1163-1172, 2007
32. Pabon, M., Corpart, J.M., Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment, *Journal of Fluorine Chemistry*, 114: 149–156, 2002
33. Petrovic M, Diaz A, Ventura F, Barcelo, Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compounds and their halogenated derivatives during drinking water production, *ES&T*, 37: 4442–4448, 2003

34. Pojana, Andrea Fantinati, Antonio Marcomini, Occurrence of environmentally relevant pharmaceuticals in Italian drinking water treatment plants, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91 (6): 537-552, 2011
35. Radjenović, M. Petrović, F. Ventura, D. Barceló, Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment, *Water Research*, 42: 3601–3610, 2008
36. Roche, P., Lescourret, A.S., Suty, H., Traitabilité de composés phytosanitaires sur une filière de traitement, JIE Poitiers, Conférence 32, 2004
37. Rogers HR, Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and sewage sludges, *Sci. Total Environ*, 185: 3–26, 1996
38. Sacher F., Brauch H.-J., Anthropogene Spurenstoffe - Bedeutung für die Wasserversorgung, *gwa*, 1/2005: 11-16, 2005
39. Schäfer, Ime Akanyeti, Andrea J.C. Semião, Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens, *Advances in Colloid and Interface Science* 164: 100–117, 2011
40. Scheytt, Petra Mersmann, Ralph Lindsta and Thomas Heberer, 1-octanol/water partition coefficients of 5 pharmaceuticals from human medical care: carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone, *Water, Air, and Soil Pollution*, 165: 3–11, 2005
41. Schröder et Roland J.W. Meesters, Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes. A follow up of degradation products using flow injection–mass spectrometry, liquid chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–multiple stage mass spectrometry, *Journal of Chromatography*, 1082: 110–119, 2005
42. Shishida, S. Echigo, K. Kosaka, M. Tabasaki, T. Matsuda, H. Takigami, H. Yamada, Y. Shimizu & S. Matsui, Evaluation of Advanced Sewage Treatment Processes for Reuse of Wastewater Using Bioassays, *Environmental Technology*, 21 (5): 553-560, 2000
43. Shubo Deng, Qin Zhou, Gang Yu, Jun Huang, Qing Fan, Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation, *Water Research*, 45: 1774-1780, 2011
44. Siegers W., Beerendonk E., Removal of EDC's during drinking water treatment - Laboratory-scale study, Kiwa N.V. Report BTO 2002, 149: 1-20, 2003
45. Sinclair, E., Mayack, D.T., Roblee, K., Yamashita, N., Kannan, K., Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish, and birds, *New York State Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50: 398–410, 2006
46. Skutlarek, D., Exner, M., Farber, H., Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters, *Environmental Science and Pollution Research*, 13 (5): 299–307, 2006
47. Snyder, Samer Adham, Adam M. Redding, Fred S. Cannon, James DeCarolis, Joan Oppenheimer, Eric C. Wert, Yeomin Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, 202: 156–181, 2007

48. Sotelo, J.L, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. García, Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column, *Chemical Engineering Research and Design*, 2011
49. Speth, Glyphosate removal from drinking water, *Journal of Environmental Engineering*, 119: 1139-1157, 1993
50. Stackelber, Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, Steven D. Zaugg, Alden K. Henderson, Dori B. Reissman, Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant, *Science of the Total Environment*, 329: 99–113, 2004
51. Stackelberg, Jacob Gibs, Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, Steven D. Zaugg, R. Lee Lippincott, Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds, *Science of the Total Environment*, 377: 255–272, 2007
52. Suling V., Wohlers J., Reinhard M., Thiemann W., Photooxidation durch UV-Bestrahlung und Behandlung mit ionisierter Luft von ausgewählten Antibiotika, *Vom Wasser*, 98: 145-158, 2002
53. Takagi, Fumie Adachi, Keiichi Miyano, Yoshihiko Koizumi, Hidetsugu Tanaka, Isao Watanabe, Shinsuke Tanabe, Kurunthachalam Kannan, Fate of Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes, *Water Research* 45: 3925-3932, 2011
54. Tang, et al., Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV–Fenton process, *Chem. Eng. J.*, 2012
55. Ternes T. A., Hirsch R. W., Stumpf M., Eggert T., Schuppert B. F., Haberer K., Nachweis und Screening von Arzneimittelrückständen, Diagnostika und Antiseptika in der aquatischen Umwelt, Abschlussbericht eines Vorhabens des BMBF und des hessischen Ministeriums für Umwelt (02WU9567/3), 1-234, 1999
56. Ternes T. A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H.-J., Haist-Gulde B., Preuß G., Wilme U., Zullei-Seibert N., Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental Science and Technology*, 36 (17): 3855-3863, 2002
57. Ternes T.A., Janex-Habibi M.-L., Knacker T., Kreuzinger N., Siegrist H., Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse, *POSEIDON*, 2004
58. Thompson, Geoff Eaglesham, Julien Reungoat, Yvan Poussade, Michael Bartkow, Michael Lawrence, Jochen F. Mueller, Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia, *Chemosphere*, 82: 9–17, 2011
59. Vaalgamaa, Anssi V. Vähätalo, Noora Perkola, Sami Huhtala, Photochemical reactivity of perfluorooctanoic acid (PFOA) in conditions representing surface water, 2011
60. Van der Bruggen, Carlo Vandecasteele, Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environmental Pollution*, 122 : 435–445, 2003

61. Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., d'Ischia M., Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV / H₂O₂ and ozone, *Water Research*, 38: 414-422, 2004
62. von Gunten U., Verminderung der Konzentration von Spurenstoffen, *gwa, Wasser*, 1: 53-59, 2005
63. Westerhoff, Yeomin Yoon, Shane Snyder, Anderic Wert, Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes, *Environmental Science Technology*, 39: 6649-6663, 2005
64. Ying, Rai S. Kookana, Dana W. Kolpin, Occurrence and removal of pharmaceutically active compounds in treatment plants with different technologies, *Journal of Environmental Monitoring*, 11: 1498-1505, 2009
65. Yua, Jiangyong Hua, Shuheii Tanakab, Shigeo Fujiib, Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants, *Water Research*, 43: 2399 – 2408, 2009
66. Zhanga, C. Causserand, P. Aimar, J.P. Cravedi, Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production, *Water Research*, 40: 3793 – 3799, 2006
67. Zwiener C., Frimmel F. H., Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Research*, 34 (6): 1881-1885, 2000
68. Zwiener C., Frimmel F. H., Residues of clofibric acid, ibuprofen and diclofenac in the aquatic environment and their elimination in sewage treatment and drinking water production, Kümmer K. (Ed.): *Pharmaceuticals in the environment*, 2. Aufl., Springer-Verlag, 2004

