



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E
DELL'AMBIENTE

Corso di Laurea Magistrale

**Studio di sostenibilità ambientale di processi di trattamento
di acque reflue dell'industria farmaceutica**

**Enviromental sustainability study of waste water treatment
processes from pharmaceutical industry**

Tesi di Laurea Magistrale

di:

_Sarah Gregorio_____

Relatore: Alessia Amato

Chiar.ma Prof.

Correlatore: Alessandro Calò

Correlatore: Gianluca Scivales

Anno Accademico 2021/2022

Sommario

1. INTRODUZIONE	1
1.1 La risorsa acqua.....	1
1.2 Problematica dei reflui dell'industria farmaceutica	3
1.3 Normativa sull'inquinamento delle acque.	6
1.4 L'industria farmaceutica in Italia	11
1.5 Ulteriori criticità connesse alla gestione dei reflui industriali prodotti e soluzioni applicate per il loro trattamento	14
1.6 Tipologie di trattamenti di depurazione per i reflui farmaceutici	17
1.6.1 I trattamenti primari.....	18
1.6.2 I trattamenti secondari	18
1.6.3 I trattamenti terziari	26
1.6.4 Trattamento fanghi	27
2. IL METODO LCA (Life cycle Assesment).....	29
2.1 Stato dell'arte-Studi LCA legati sul trattamento dei reflui dall'industria farmaceutica.	33
3. SCOPO.....	45
4. Descrizione degli scenari	49
4.1 Materiali e metodi	55
4.2 Analisi dell'inventario (LCI, Life Cycle Inventory).....	56
4.3 Studio di sostenibilità.....	58
5 CONCLUSIONI	66

Capitolo primo

1. INTRODUZIONE

1.1 La risorsa acqua

Una tra le più preziose risorse naturali, insostituibile per la vita è l'acqua. Più del 70% della superficie terrestre è coperta da acqua, ma solo lo 2,5% di questa è dolce, (National Geographic, 2020) ovvero circa 35,2 milioni di miliardi di metri cubi è adatta a tutti gli usi umani. Questa piccola porzione viene raccolta e comunemente utilizzata per l'irrigazione, il consumo domestico, la produzione di energia, la produzione industriale, il trasporto di materiale, ma conseguono diverse problematiche legate alla sua disponibilità.

La conseguenza diretta all'utilizzo dell'acqua: è che questa piccola frazione è in carenza e deterioramento, a causa dell'insostenibilità delle attività umane e della produzione di scarichi che degradano ulteriormente la qualità dell'acqua disponibile, rendendola così inadatta allo scopo.

In aggiunta, continue pressioni come il cambiamento climatico e la siccità contribuiscono in modo significativo alla disponibilità di acqua dolce.

(Carmen Fernandez-Lopez et al, 2021)

L'acqua, infatti e oramai, è una risorsa scarsa, strategica per la competitività e sostenibilità di un paese, il 25% della popolazione mondiale

sta vivendo una condizione di stress idrico (United States conference, 2022) e si prevede che la domanda idrica aumenterà a livello globale nei prossimi decenni a causa dell'urbanizzazione accelerata e della crescita della popolazione, tra molti altri fattori. Di conseguenza, all'aumentare della domanda di acqua, aumenta anche la produzione di acque reflue e il loro carico inquinante. (Mamathoni & Harding, 2021)

Da ciò nasce l'obiettivo globale e la sfida dei nostri tempi, di gestire le risorse idriche in modo sostenibile.

1.2 Problematica dei reflui dell'industria farmaceutica

La presente tesi si focalizza sulla gestione e analisi delle acque nel settore farmaceutico.

I farmaci rappresentano un prodotto necessario per la cura della salute umana, nonché al mantenimento di adeguate condizioni sanitarie. Tuttavia, dalla produzione fino allo smaltimento i farmaci comportano pesanti conseguenze per l'ambiente.

All'interno dell'industria farmaceutica, infatti, e durante il processo di produzione, che sia la sintetizzazione di principi farmaceutici attivi (API) o prodotti finiti e confezionati in fusti, l'acqua viene utilizzata e reimpressa nei corpi superficiali. (Kar et al. 2008).

Queste acque reflue sono acque madri concentrate o di bonifica reparto o di processo, che contengono un alto livello di sostanze organiche e inorganiche, solventi esausti, catalizzatori, reagenti, brodi di fermentazione, alto contenuto di BOD, COD, TSS e un pH compreso tra 1 e 11, (Nadal et al. 2004) e sono tossiche per le varie forme di vita dell'ecosistema (Spina et al. 2012).

Diverse indagini di ricerca, infatti mostrano la caratterizzazione tipica delle acque reflue farmaceutiche (Debska et al. 2004 ; Heberer 2002), come riportato nelle successive tabelle.

Tab. 1.2 Caratterizzazione delle acque reflue dell'industria farmaceutica

Parameters	Reference						
	Gome and Upadhyay (2013)	(Choudhary and Parmar 2013)	Wei et al. (2012)	Lokhande et al. (2011)	Saleem (2007)	Idris et al. (2013)	(Imran 2005)
pH	6.9	5.8–7.8	7.2–8.5	3.69–6.77	6.2–7.0	5.65 ± 0.65–6.89 ± 0.12	5.8–6.9
TSS (mg/l)	370	230–830	48–145	280–1,113	690–930	29.67 ± 4.22–123.03 ± 4.56	761–1,202
TDS (mg/l)	1,550	650–1,250	–	1,770–4,009	600–1,300	136.33 ± 5.83–193.05 ± 5.35	1,443–3,788
Total solids	1,920	880–2,040	–	2,135–4,934	–	–	–
BOD (mg/l)	120	20–620	480–1,000	995–1,097	1,300–1,800	–	263–330
COD (mg/l)	490	128–960	2,000–3,500	2,268–3,185	2,500–3,200	–	2,565–28,640
Biodegradability (BOD/COD)	0.259	–	0.20–0.39	–	–	–	–
Alkalinity (mg/l)	–	130–564	–	–	90–180	–	–
Total nitrogen (mg/l)	–	–	80–164	–	–	–	–
Ammonium nitrogen (mg/l)	–	–	74–116	–	–	–	–
Total phosphate (mg/l)	–	–	18–47	–	–	–	–
Turbidity (NTU)	–	–	76–138	–	2.2–3.0	17.22 ± 0.78–28.78 ± 1.18	–
Chloride (mg/l)	–	–	–	205–261	–	–	–
Oil and grease (mg/l)	–	–	–	0.5–2.9	–	–	1,925–3,964
Phenol (mg/l)	–	–	–	–	95–125	–	–
Conductivity (µS/cm)	–	–	–	–	–	157 ± 115.84–1,673 ± 119.36	–
Temperature (°C)	–	–	–	–	–	32 ± 2.23–46 ± 3.41	31–34

Tab 1.2.1 Caratterizzazione delle acque reflue dell'industria farmaceutica

Parameters	Reference					
	(Ramola and Singh 2013)	(Rohit and Pomuragan 2013)	Rao et al. (2004)	Mayabhate et al. (1988)	Vanerkar et al. (2013)	Sirtori et al. (2009)
Iron (mg/l)	8.5–10.8	–	–	–	–	–
Chromium (mg/l)	0.12–0.31	0.01	–	–	0.057–1.11	–
Lead (mg/l)	0.158–0.262	0.03	–	–	0.559–6.53	–
Cadmium (mg/l)	0.16–0.56	–	–	–	0.036–0.484	–
Nickel (mg/l)	0.05–0.12	0.02	–	–	0.892–2.35	–
Zinc (mg/l)	1–1.3	0.20	–	–	0.583–0.608	–
Dissolved organic carbon (mg/l)	–	–	–	–	–	775
Copper (mg/l)	–	0.02	–	–	0.649–1.67	–
Selenium (mg/l)	–	–	–	–	0.428–0.666	–
Arsenic (mg/l)	–	–	–	–	0.0049–0.0076	–
Manganese (mg/l)	–	–	–	–	6.41–8.47	–
Sodium (mg/l)	–	–	–	–	155–266	2,000
Potassium (mg/l)	–	–	–	–	128–140	–
Oil and grease (mg/l)	–	10.27	–	–	140–182	–
Calcium (mg/l)	–	–	–	–	–	20
BOD (mg/l)	–	410	7,200	1,200–1,700	11,200–15,660	–
COD (mg/l)	–	548	25,000	2,000–3,000	21,960–26,000	3,420
Dissolve phosphate (mg/l)	–	6.80	–	–	–	10
Nitrogen (mg/l)	–	185	–	–	389–498	–
TDS (mg/l)	–	622	20,000	–	2,564–3,660	–
TSS (mg/l)	–	110	7,500	300–400	5,460–7,370	407
Total solids (mg/l)	–	–	–	–	8,024–11,030	–
Electrical conductivity (µS/cm)	–	945	–	–	–	–
pH	–	6.01	7.5	6.5–7.0	3.9–4.0	–
Phosphate (mg/l)	–	–	100	–	260–280	10
Sulphide (mg/l)	–	–	100	–	42–54	–
Sulphate (mg/l)	–	–	360	–	82–88	160
Nalidixic acid (mg/l)	–	–	–	–	–	45
Colour	–	White	Orange	–	Dark yellow	–
Chloride (mg/l)	–	–	200	–	–	2,800
Alkalinity (mg/l)	–	–	2,500	50–100	–	–
VFA (mg/l)	–	–	6,000	–	–	–
Phenols (mg/l)	–	–	–	65–72	–	–
Volatile acids (mg/l)	–	–	–	50–80	–	–
Total acidity (mg/l)	–	–	–	–	3,000	–

La presenza di sostanze organiche e inorganiche, potenziali cause di eutrofizzazione, bioaccumulo, tossicità e alterazione dell'equilibrio ecosistemico (ISPRA, scenari di impatto ambientale, 2015), non ne consente la re-immissione tal quali in ambiente, in quanto i corpi recettori (terreno, mari, fiumi, laghi) non sono in grado di ricevere quantità di sostanze inquinanti superiori alla propria capacità auto-depurativa senza veder compromesso l'equilibrio dell'ecosistema.

Dunque, si rende necessario e prioritario un processo di trattamento con lo scopo di ridurre il contenuto di contaminanti ad un livello accettabile, tale per cui l'acqua possa essere restituita all'ambiente limitando al minimo il danno per i possibili successivi utilizzi e per l'equilibrio ecologico.

La gestione ambientale da parte di un qualsiasi stabilimento, infatti, consiste nello sforzo ad operare in conformità delle leggi ambientali, cercando di ridurre il più possibile il suo impatto complessivo sull'ambiente.

1.3 Normativa sull'inquinamento delle acque.

La normativa sulla tutela delle acque in vigore in Italia, ad oggi, è il D. Lgs. 152/2006, portavoce del precedente decreto D. Lgs. 152/1999, -il quale recava le disposizioni sul trattamento delle acque reflue urbane e sulla tutela delle acque dall'inquinamento- ma è anche attuazione della Direttiva quadro sulle acque 2000/60/CE sulla tutela delle risorse idriche.

Con l'entrata in vigore del D.lgs. 152/2006 nonché Testo Unico Ambientale, il codice ambientale ha ereditato i contenuti ed ha provveduto ad arricchirli e modificarli ulteriormente; sono cambiate le regole sulla valutazione di impatto ambientale, difesa del suolo, tutela delle acque, gestione dei rifiuti, riduzione dell'inquinamento atmosferico e risarcimento dei danni ambientali, e sono state abrogate molte delle preesistenti norme.

In materia di acque, ha sostanzialmente ripreso le indicazioni e le strategie individuate dal decreto precedente, riscrivendo però la sezione relativa alla classificazione dei corpi idrici ed agli obiettivi di qualità ambientale. Allo scopo di tutelare le acque superficiali, marine e sotterranee si pone anche i seguenti obiettivi:

- Prevenire e ridurre l'inquinamento e attuare il risanamento dei corpi idrici inquinati;

- Conseguire il miglioramento dello stato delle acque;
- Mantenere la capacità naturale di autodepurazione dei corpi idrici, nonché la capacità di sostenere comunità animali e vegetali ampie e ben diversificate;
- Mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità;
- Impedire un ulteriore deterioramento, proteggere gli ecosistemi terrestri e delle zone umide direttamente dipendenti dagli ecosistemi acquatici sotto il profilo del fabbisogno idrico.

Le norme di riferimento sono contenute nella Parte III del D.lgs.

152/2006 (art. 53 – 176); essa è divisa in più sezioni, in particolare:

- Difesa del suolo e lotta alla desertificazione (Sezione I);
- Tutela delle acque e disciplina degli scarichi (Sezione II);
- Approvvigionamento idrico (Sezione III), coesiste con il R.D. 1775/1933;
- Acque destinate al consumo umano (Sezione III), coesiste con il D.Lgs. 31/20 e successive modifiche e integrazioni;
- Servizio idrico integrato (Sezione III).

La disciplina degli scarichi costituisce l'aspetto centrale del D.lgs. 152/2006. Gli scarichi sono da controllare in via preventiva e successiva, con particolare attenzione ai limiti di accettabilità delle sostanze inquinanti; questi sono espressi in generale come concentrazioni massime. Gli scarichi sono disciplinati in funzione del rispetto degli obiettivi di qualità dei corpi idrici e devono essere autorizzati. A tal fine, l'allegato 5 mostra i valori limite di emissione che tutte le tipologie di scarichi devono rispettare nei corpi idrici superficiali.

- Gli scarichi di impianti di trattamento di acque reflue urbane di potenzialità superiore a 2000 abitanti equivalenti (AE) devono rispettare i valori limite previsti dalla tabella 1,
- Gli scarichi di acque reflue urbane in corpi idrici superficiali, ricadenti in aree sensibili ovvero in un'area a rischio di eutrofizzazione, si aggiungono i limiti riportati in tabella 2;
- per gli scarichi degli impianti che trattano acque reflue industriali è prevista, invece, la tabella 3, che distingue tra il recapito in pubblica fogna e quello in aree superficiali.

(Fig.1.3.1)

Le regioni, tenendo conto degli obiettivi di qualità dei corpi idrici e dei valori limite di emissioni stabiliti dalla legge, definiscono il regime autorizzatorio degli scarichi di acque reflue, nell'esercizio della propria autonomia e nei casi consentiti dalla legge, e trasmettono, ogni due anni, al Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio del mare, all'Agenzia per la protezione dell'ambiente, all'Istituto Superiore Protezione Ricerca Ambiente, al Dipartimento tutela delle acque interne e marine e all'Autorità di vigilanza sulle risorse idriche e sui rifiuti, le informazioni relative alla funzionalità de depuratori, nonché allo smaltimento dei relativi fanghi.

Tabella 3 dell'Allegato 5 alla Parte III del D.gls. 152/2006
Limiti previsti per lo scarico delle acque utilizzate nei processi produttivi.

NUMERO PARAMETRO	SOSTANZE	UNITÀ DI MISURA	SCARICO IN ACQUE SUPERFICIALI	SCARICO IN PUBBLICA FOGNATURA ^(*)
1	pH		5,5-9,5	5,5-9,5
2	Temperatura	°C	⁽¹⁾	⁽¹⁾
3	Colore		Non percettibile con diluizione 1:20	Non percettibile con diluizione 1:40
4	Odore		Non deve essere causa di molestie	Non deve essere causa di molestie
5	Materiali grossolani		Assenti	Assenti
6	Solidi sospesi totali ⁽²⁾	mg/l	≤ 80	≤ 200
7	BOD (come O ₂) ⁽²⁾	mg/l	≤ 40	≤ 250
8	COD (come O ₂) ⁽²⁾	mg/l	≤ 160	≤ 500
9	Alluminio	mg/l	≤ 1	≤ 2,0
10	Arsenico	mg/l	≤ 0,5	≤ 0,5
11	Bario	mg/l	≤ 20	-
12	Boro	mg/l	≤ 2	≤ 4
13	Cadmio	mg/l	≤ 0,02	≤ 0,02
14	Cromo totale	mg/l	≤ 2	≤ 4
15	Cromo VI	mg/l	≤ 0,2	≤ 0,20
16	Ferro	mg/l	≤ 2	≤ 4
17	Manganese	mg/l	≤ 2	≤ 4
18	Mercurio	mg/l	≤ 0,005	≤ 0,005
19	Nichel	mg/l	≤ 2	≤ 4
20	Piombo	mg/l	≤ 0,2	≤ 0,3
21	Rame	mg/l	≤ 0,1	≤ 0,4
22	Selenio	mg/l	≤ 0,03	≤ 0,03
23	Stagno	mg/l	≤ 10	
24	Zinco	mg/l	≤ 0,5	≤ 1,0
25	Cianuri totali (come CN)	mg/l	≤ 0,5	≤ 1,0
26	Cloro attivo libero	mg/l	≤ 0,2	≤ 0,3
27	Solfuri (come H ₂ S)	mg/l	≤ 1	≤ 2
28	Solfiti (come SO ₂)	mg/l	≤ 1	≤ 2
29	Solfati (come SO ₃) ⁽³⁾	mg/l	≤ 1,000	≤ 1,000
30	Cloruri ⁽³⁾	mg/l	≤ 1,200	≤ 1,200
31	Fluoruri	mg/l	≤ 6	≤ 12
32	Fosforo totale (come P) ⁽²⁾	mg/l	≤ 10	≤ 10
33	Azoto ammoniacale (come NH ₄) ⁽²⁾	mg/l	≤ 15	≤ 30
34	Azoto nitroso (come N) ⁽²⁾	mg/l	≤ 0,6	≤ 0,6
35	Azoto nitrico (come N) ⁽²⁾	mg/l	≤ 20	≤ 30
36	Grassi e olii animali/vegetali	mg/l	≤ 20	≤ 40
37	Idrocarburi totali	mg/l	≤ 5	≤ 10
38	Fenoli	mg/l	≤ 0,5	≤ 1
39	Aldeidi	mg/l	≤ 1	≤ 2
40	Solventi organici aromatici	mg/l	≤ 0,2	≤ 0,4
41	Solventi organici azotati ⁽⁴⁾	mg/l	≤ 0,1	≤ 0,2
42	Tensioattivi totali	mg/l	≤ 2	≤ 4
43	Pesticidi Fosforati	mg/l	≤ 0,10	≤ 0,10
44	Pesticidi totali (esclusi i fosforati) ⁽⁵⁾	mg/l	≤ 0,05	≤ 0,05
	Tra cui:			
45	- aldrin	mg/l	≤ 0,01	≤ 0,01
46	- dieldrin	mg/l	≤ 0,01	≤ 0,01
47	- endrin	mg/l	≤ 0,002	≤ 0,002
48	- isodrin	mg/l	≤ 0,002	≤ 0,002
49	Solventi clorurati ⁽⁵⁾	mg/l	≤ 1	≤ 2
50	Escherichia coli ⁽⁴⁾	UFC/100 ml	Nota	
51	Saggio di tossicità acuta ⁽⁵⁾		Il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore del 50% del totale	Il campione non è accettabile quando dopo 24 ore il numero degli organismi immobili è uguale o maggiore del 80% del totale

1.4 L'industria farmaceutica in Italia

Se l'acqua dolce disponibile sulla Terra risulta essere circa il 2,5%; il 22% di questa è rappresentato dalla domanda globale di acqua per l'industria farmaceutica (Steve Harris a. et al, 2021). Farmaci e vaccini, infatti, contribuiscono quotidianamente alla salute delle persone.

Il mercato farmaceutico mondiale è stimato al 2006 in circa 606 miliardi di dollari di dollari (IMS Health, 2006). Gli USA detengono la *leadership* con un mercato di 236,4 miliardi di dollari (il 46% del totale) mentre l'Unione Europea, con 139,7 miliardi, ne rappresenta il 27%, seguita dal Giappone con l'11%, pari a 57,6 miliardi di dollari. (Bernardini, 2021). L'industria chimica nella sola Europa produce 11,5 milioni di tonnellate/anno (Xevgenos et al., 2018) e il suo smaltimento nei corpi idrici può comportare impatti ambientali per la flora e la fauna locali (Commissione europea, 2014).

In Europa, le aziende farmaceutiche italiane sono tra i produttori influenti. Nel 2019 hanno registrato un valore della produzione di oltre 34 miliardi di euro, contribuendo all'economia del Paese. Nel 2021 l'Italia è il sesto mercato mondiale ed il quarto in Europa e ammonta a 19,62 miliardi di euro divisi in:

- 4,06 miliardi, il 20,7% di sostanze di base;
- 15,56 miliardi, il 79,3% di specialità medicinali.

A sua volta, il mercato delle specialità si divide in tre componenti fondamentali:

- Per uso umano vendute in farmacia (11,64 miliardi di euro, il 59,3% del mercato farmaceutico totale e il 74,8% di quello delle specialità);
- Ospedaliere (3,55 miliardi, con un peso rispettivamente del 18,1% e del 22,8%);
- Veterinarie (0,37 miliardi, con un peso rispettivamente del 1,9% e del 2,4%).

(Bernardini, 2021)

Le imprese del farmaco e il loro indotto generano, dunque, danno valore su tutto il territorio.

La presenza farmaceutica è fortemente concentrata in cinque regioni – (Lombardia, Lazio, Toscana, Emilia Romagna, Veneto) che da sole determinano quasi il 90% dell'occupazione totale.

Tuttavia, pur se circoscritta in specifiche province o aree, l'industria farmaceutica ha una presenza rilevante anche in altre regioni.

Nel centro-sud, infatti, si concentra in Abruzzo (L'Aquila, Pescara), in Campania (soprattutto in provincia di Napoli e Avellino), in Puglia (Bari e Brindisi) e in Sicilia (Catania).

Complessivamente nel Sud operano circa 4 mila addetti diretti, che salgono a più di 10 mila con l'indotto e rispetto al totale nazionale il Sud

rappresenta il 6% dell'occupazione e il 13% dell'*export*, grazie a una crescita che negli ultimi 10 anni ha portato a più che raddoppiare il valore delle esportazioni; un risultato migliore della media europea e della Germania (Fig. 1.4.1), (Farmindustria, 2018)



Fig.1.4 I numeri della farmaceutica in Italia (Farmindustria su dati Istat)

1.5 Ulteriori criticità connesse alla gestione dei reflui industriali prodotti e soluzioni applicate per il loro trattamento

Le maggiori criticità e principali motivi di monitoraggio, controllo e sorveglianza costante, presenti all'interno di un'industria, nonché in quella farmaceutica, nella fase di trattamento e depurazione delle acque reflue, sono gli impatti ambientali: le emissioni, i fanghi di depurazione e gli scarichi.

Per quanto riguarda le emissioni, sono individuati dei valori limite di emissione dalla normativa italiana, per i quali tutti gli stabilimenti industriali devono impegnarsi a rispettare. Altre sì, questi stabilimenti sono soggetti ad Autorizzazione Integrata Ambientale con dovute ispezioni ordinarie o straordinarie ed ammende o reclusione e perdite d'esercizio in caso di mancato adempimento alle prescrizioni. (D.Lgs 152/06 Parte V Titoli I)

Gli scarti o rifiuti sono i cosiddetti fanghi di supero (componente solida separabile dall'acqua per sedimentazione), ovvero il residuo finale risultante dal metabolismo batterico, in un processo di depurazione batterico, molto comune nelle industrie farmaceutiche.

I fanghi di supero costituiscono, per volumi e costi, una voce di spesa notevole nel trattamento delle acque (Allegri, 2021), poiché la loro gestione prevede lo smaltimento in discarica o incenerimento.

Ulteriore criticità a cui dare importanza nella produzione farmaceutica è la richiesta di quantità significative di acqua. Esiste una vasta gamma di soluzioni per soddisfare le esigenze di produzione (come pretrattamenti e produzione di acqua purificata per riutilizzo e quindi per lavaggio, raffreddamento e condizionamento; lavaggio fumi, trasporto idraulico) grazie anche agli ultimi progressi tecnologici per migliorare l'efficienza produttiva e ridurre i costi operativi dei clienti, senza compromettere la sicurezza del processo o la qualità del prodotto. (Sreekanth et al., 2009), La gestione di tutti gli aspetti del ciclo dell'acqua rappresenta un'importante fonte di competitività tra aziende, consentendo sinergie su larga scala con l'obiettivo finale di creare un'economia circolare. Nell'ambito della transizione energetica in corso, si mira a ridurre il fabbisogno energetico riutilizzando le risorse di acqua dolce e il trattamento delle acque reflue può offrire opportunità per recuperare preziosi sottoprodotti. Inoltre, le acque reflue farmaceutiche sono complesse e diverse da produzione a produzione, in termini quantitativi e di frequenza (possono essere prodotte in modo continuativo o in batch) e qualitativi (con concentrazioni di inquinanti più o meno degradabili). Le loro caratteristiche chimico-fisiche, tuttavia, sono estremamente da attenzionare, perché presentano microinquinanti, composti refrattari, solventi organici, catalizzatori, additivi, reagenti, intermedi, materie prime e API (Sreekanth

et al., 2009), strutturalmente complesse e difficilmente biodegradabili, tali da indurre effetti avversi sugli organismi, in particolare quelli acquatici. Documentate, infatti, sono soprattutto le implicazioni ambientali, come l'eutrofizzazione delle acque superficiali, l'ipossia e la proliferazione algale, che causano l'inquinamento delle scarse risorse idriche pulite (Pomati et al., 2006). Inoltre, alla luce delle conoscenze attuali non si possono escludere neppure effetti avversi per l'uomo derivanti dall'esposizione cronica, come ad esempio l'aumento di allergie o la selezione di ceppi batterici antibioticoresistenti (Kümmerer, 2009a).

Gli impianti di depurazione con sistemi di trattamento primario e secondario divengono inefficienti per rimuovere sostanze tanto complesse. (Chang et al., 2008) Da qui la necessità di implementare gli impianti di depurazione con trattamenti avanzati, trattamenti terziari delle acque reflue, in grado di migliorare le efficienze di rimozione. (Larsen et al., 2004).

1.6 Tipologie di trattamenti di depurazione per i reflui farmaceutici

I tipi di processi adottati per il trattamento delle acque reflue dell'industria farmaceutica dipendono principalmente dalle caratteristiche del refluo in ingresso e dagli obiettivi di qualità perseguiti. In generale, un impianto di depurazione per reflui industriali, nonché di origine farmaceutica, prevede:

- una sezione di trattamenti preliminari/primari;
- un trattamento secondario;
- un trattamento terziario;
- eventuale disinfezione;
- una linea fanghi per il trattamento e lo smaltimento finale dei fanghi.

Il diagramma di flusso riportato in Figura 1.1.5 riassume le varie fasi operative:

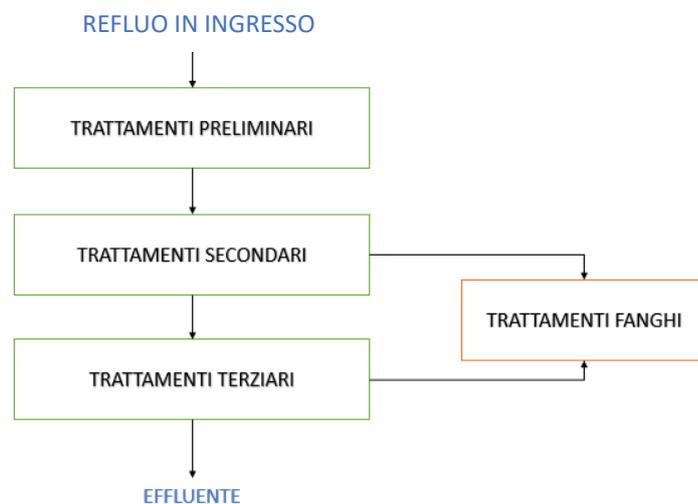


Fig. 1.6.1 Rappresentazione schematica di un processo tradizionale per il trattamento di reflui industriali, nonché farmaceutici.

1.6.1 I trattamenti primari

I trattamenti preliminari che generalmente si adoperano per i reflui farmaceutici, sono: equalizzazione e bilanciamento, neutralizzazione, accumulo, pre-ossidazione. (Kawamura S. 1991)

L'omogeneizzazione e l'equalizzazione sono processi preliminari molto utili in campo industriale, dove spesso gli scarichi dipendono dai cicli produttivi e, quindi, si ha una notevole discontinuità delle portate dove lo scarico presenta particolari condizioni di disuniformità in termini qualitativi e quantitativi.

Le vasche di equalizzazione permettono di limitare gli effetti di punte improvvise ed impreviste di carico inquinate (*shock loads*) e sono frequentemente utilizzate per proteggere i trattamenti secondari (solitamente fanghi attivi) o terziari (filtrazione) per garantire un apporto di refluio il più possibile costante ed evitare i problemi connessi alle fluttuazioni (punta di carico idraulico) (Azu Water srl, 2021).

1.6.2 I trattamenti secondari

Per trattamento secondario si intende un trattamento biologico o chimico avente il fine di abbattere le sostanze non sedimentabili. I reflui farmaceutici, ancora torbidi a causa delle sospensioni colloidali e putrescibili, contengono grandi quantità di carbonio, fosforo e azoto.

I trattamenti biologici sono processi operati da microorganismi (batteri e protozoi), i quali utilizzano le sostanze organiche, colloidali e disciolte come fonte di energia per degradare gran parte del carico inquinante presente. (Fawzy et al., 2018).

Alcuni batteri specifici sono in grado di ossidare l'azoto ammoniacale con un processo detto nitrificazione, trasformando l'ammoniaca in nitriti e nitrati in presenza di ossigeno, ed altri di ridurre l'azoto ossidato ad azoto gassoso, attraverso la denitrificazione, con la contemporanea ossidazione della sostanza organica, in assenza di ossigeno. (Metcalf & Eddy, 2013).

Il fosforo può essere anch'esso rimosso da batteri in grado di accumularlo all'interno delle proprie cellule, oppure trattato con processi terziari.

Il processo biologico può essere condotto in:

- reattori con biomassa sospesa, in fase dispersa, così detti processi a fanghi attivi, che possono essere convenzionali oppure reattori con membrane biologiche (MBR);
- reattori a biomassa adesa ad una superficie (letti percolatori, bio-dischi, sistemi a letto mobile (MBBR).

Nei processi a fanghi attivi convenzionali i batteri si sviluppano e crescono formando colonie, aggregandosi insieme a materiale sospeso e formando fiocchi di fango attivo, tenuti in sospensione attraverso l'insufflazione di aria. Si rende così necessaria una successiva fase di separazione della

biomassa dall'acqua trattata, chiamata sedimentazione, che avviene per gravità in quanto il peso specifico dei fiocchi è di poco superiore a quello dell'acqua. (Edil Impianti, 2020). Questo trattamento biologico è il metodo più comune ed economico (Kulik et al., 2008), sviluppato più di un secolo fa e considerato ancora oggi come il mezzo standard per il trattamento delle acque reflue. (Calligan, 2008)

Il bioreattore a membrana (MBR) è un processo standard a fanghi attivi combinato con un processo a membrana. Tuttavia, il refluo piuttosto che passare in una seconda fase di decantazione, passa attraverso una membrana che rimuove efficacemente i solidi. (Noble J., 2006)

La dimensione dei solidi che devono essere rimossi dall'acqua determinerà quale tipo di membrana semipermeabile utilizzare (Eniola et al., 2022):

Microfiltrazione (MF) (0,05 – 10 μm) utilizzata la separazione di colloidali e di solidi in sospensione;

Ultrafiltrazione (UF) (0,005 – 0,1 μm) utilizzata per separare solidi sospesi e soluti organici con un peso molecolare > 1000 dalla fase acquosa finale dove rimangono presenti soluti organici con basso peso molecolare e i sali disciolti;

Nanofiltrazione (NF) (0,001 – 0,01 μm) utilizzata per la rimozione del colore e demineralizzazione parziale (rimozione di ioni metallici e ioni bivalenti) (Hai e Yamamoto, 2011);

Osmosi inversa (RO) ($<0,001 \mu\text{m}$) utilizzata per la produzione di acqua demineralizzata.

RO e NF producono effluenti di qualità superiore (Logisticon water treatment bv 2022).

Un confronto delle varie tecnologie a membrana è mostrato in Fig. 1.6.2

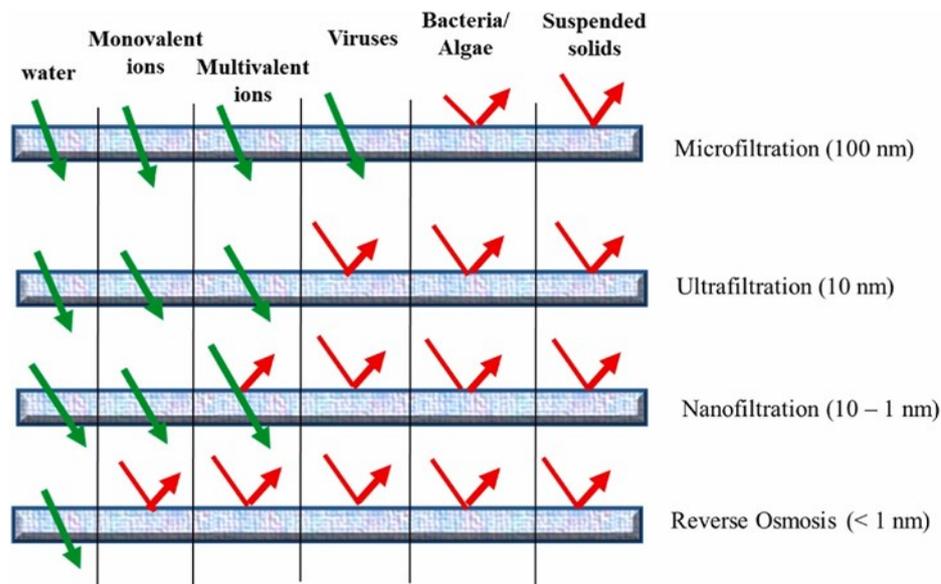


Fig. 1.6.2 Tipologie di filtrazione con differenza della dimensione di pori della membrana (Logisticon water treatment bv 2022).

Per i reflui farmaceutici un MBR singolo è in grado di rimuovere i composti organici biodegradabili ma non quelli non biodegradabili (refrattari) quindi necessita di un accoppiamento di processi chimici, come l'ossidazione avanzata (Ba et al., 2018).

Questa può essere ottenuta incorporando gli ossidanti chimici nella

membrana di filtrazione (ex elettroossidazione) (Yu et al. 2020) oppure con l'aggiunta post filtrazione, di trattamenti terziari.

Ulteriore funzione della membrana è quella del suo utilizzo come trattamento terziario. (Li et al., 2019)

I sistemi a biomassa adesa, sono rappresentati da reattori a film biologico, cioè sfruttano il biofilm, un'aggregazione complessa di microorganismi che si sviluppano adesi ad un supporto con elevata superficie specifica, che può essere mobile o fisso. Il fango attivo presente nel comparto di reazione, ossidazione/nitrificazione, non si trova in sospensione nell'acqua da trattare, ma attecchisce ad una serie di supporti in materiale plastico sospesi e mobili all'interno del reattore biologico (Edil Impianti, 2020).

Nei letti percolatori il refluo viene distribuito in modo uniforme dall'alto sulla superficie dei supporti per mezzo di particolari dispositivi quali mulinelli, idraulici o motorizzati, con bracci rotanti (Zanichelli, 2013). E' alimentato dal refluo a caduta sulla superficie dei supporti affinché quest'ultimo percoli tra un elemento di supporto e l'altro così che l'intero letto non sia mai sommerso e gli spazi liberi tra i supporti consentano il passaggio dell'aria. (Ingegneria dell'acqua, 2021)

I biodischi, da un punto di vista concettuale, il funzionamento sono del tutto analogo a quello del letto percolatore. Mentre nel letto percolatore la fase liquida scorre, percolando, su apposito supporto fisso; nei dischi

biologici sia il liquame che il supporto sono in movimento. Il supporto mobile è un rullo ruotante costituito da più dischi che ruotano attorno ad un albero, appunto rotante. La biomassa che aderisce sui dischi si stacca continuamente così come avviene nei letti percolatori e defluisce, insieme al refluo trattato, verso i comparti di valle. (Ingegneria dell'acqua, 2021)

Un altro sistema a biomassa adesa è il reattore MBBR o *Moving Bed Biofilm Reactors*. In questo processo l'affluente entra in un reattore pieno di migliaia di piccoli "pezzi" di plastica chiamati supporti. Una griglia di aerazione aiuta anche la miscelazione dei fluidi nel serbatoio e fornisce una fornitura continua di ossigeno. (Brian James, 2018)

Infine i trattamenti biologici si distinguono per il tipo di metabolismo a cui la biomassa è sottoposta, in aerobici e anaerobici. Alcuni dei trattamenti elencati, possono anche configurarsi come anaerobici. Tra questi il sistema a contatto (AC) simile ai fanghi attivi, bioreattore a membrana anaerobica (AnMBR), i filtri anaerobici (AF: Anaerobic Filter), i letti percolatori anaerobici (DSFF: Downflow Stationary Fixed Film), (Grady, 1999).

In questi sistemi, i batteri in questione sono specifici per operare in condizioni di anaerobiosi e si ha la produzione di metano oltre che di anidride carbonica. (Lettinga, 2001)

La scelta tra un sistema rispetto ad un altro è basata su valutazioni che tengono conto degli aspetti tecnologici ed economici e sulla possibilità di

trattare reflui con una quantità di COD biodegradabile sufficiente a produrre quantità di gas metano utili alla produzione di energia termica per riscaldare il refluo (Lettinga, 2001).

Subordinatamente, oltre i trattamenti biologici, i processi secondari comprendono anche i **trattamenti chimici**. Sono processi di ossidazione avanzata che sfruttano ossidanti come perossido di idrogeno, ozono, perossido e ozono combinati, reagenti di Fenton ecc. per rimuovere componenti organici e inorganici, materiali refrattari, tossici o non-biodegradabili. (Lenntech, 2023) Lo scopo ultimo delle AOP (*Advanced Oxidation Process*) è la mineralizzazione degli inquinanti, con conversione in anidride carbonica, acqua, azoto e altri minerali (Ternes et al., 2002; Huber et al., 2003).

La prima fase del trattamento consiste nel dosare specifici prodotti chimici che, a seconda del valore di pH dell'ambiente in cui si trovano a reagire, provocano l'ossidazione o la riduzione degli inquinanti rendendoli prima insolubili e poi rimuovendoli con le successive fasi di neutralizzazione, coagulazione e flocculazione per le quali vengono utilizzati altri specifici prodotti (acidi, basi, coagulanti e polielettroliti).

La seconda fase del trattamento consiste nella separazione dei fanghi dall'acqua chiarificata mediante decantazione o flottazione (Biowaste, 2022).

Il più noto tra questi, che trova applicazione nel trattamento di reflui con elevata concentrazione di COD, tensioattivi e composti tossici è il processo Fenton, basato sull'impiego di un reattivo costituito da acqua ossigenata e sali di ferro bivalente in ambiente acido (Deegan et al., 2011).

In alternativa, un impianto a ozono è particolarmente reattivo con i fenoli, i tensioattivi, nitriti, nitrati, solfuro, ferro e manganese. Inoltre, può essere utilizzato per decolorare le acque di scarico, per abbattere il COD, per ridurre la concentrazione dei componenti inorganici e organici anche con doppi legami, in questo caso le molecole vengono spezzate producendo dei composti facilmente biodegradabili (Höfl et al., 1997). Il miglioramento della biodegradabilità è un requisito essenziale dal punto di vista ambientale per gli effluenti farmaceutici resistenti al trattamento secondario o biologico (Kulik N. et al, 2008).

Fin dagli anni '90 l'ozono è considerato come uno dei più efficaci elementi utilizzabili nel trattamento di reflui particolarmente difficili da depurare, come quelli farmaceutici. (SIAD, 2016) In alcuni casi, ad esempio in caso di flusso a basso carico ma con una grande portata in ingresso, l'ozonizzazione può essere utilizzata come unico processo di trattamento o in altri casi è auspicabile la preozonizzazione o la post-ozonizzazione (Fisher PMJ et al., 2003)

Ulteriori configurazioni di trattamenti chimici sono accoppiamenti tra l'ozonizzazione e il perossido di idrogeno (perozonizzazione) oppure l'ozonizzazione con l'irradiazione ultravioletta (UV) (Ikehata & Li, 2018). Anche la fotocatalisi di Fenton e TiO₂, miscele eterogenee di ozono, perossido di idrogeno, Fenton e biossido di titanio in luce e buio si sono rivelati adatti al trattamento dei reflui. Ancora una volta la scelta deriva dalle proprietà dei prodotti farmaceutici e da considerazioni economiche (Ternes et al., 2002; Huber et al., 2003) di cui si discuterà nei paragrafi finali.

1.6.3 I trattamenti terziari

I trattamenti terziari hanno lo scopo di perfezionare e affinare il grado di depurazione. Comprendono trattamenti specifici per abbattere il contenuto di quelle sostanze che non vengono eliminate durante i trattamenti primari e secondari (Hydro Italia, 2019). Sono basati sui processi di:

- coagulazione, flocculazione e chiarificazione;
- Disinfezione per l'abbattimento del carico microbiologico;
- filtrazione (meccanici- fisici).

La coagulazione e flocculazione consiste in una sedimentazione per aggiunta alle acque reflue di agenti coagulanti come ioni metallici

multivalenti (quali il Ca^{++} , Al^{+++} e Fe^{+++}) e aggiunta di agenti flocculanti, che aiutano l'aggregazione dei fiocchi di fango e il processo di decantazione, specialmente per determinati elementi che biologicamente non riescono ad essere eliminati. Per esempio può essere effettuata una coagulazione mirata per far precipitare il fosforo, se non si riesce ad abbatterlo con il trattamento biologico.

La disinfezione può essere necessaria a seconda dei livelli di carica microbica nel refluo finale, l'obiettivo è ridurla e portarla a livelli accettabili dal punto di vista sanitario e ambientale. Dopo il trattamento dei reflui farmaceutici viene effettuata con agenti chimici: clorazione (ipoclorito di sodio che rimane la sostanza più utilizzata in Italia), ozonizzazione oppure un trattamento con agenti fisici (raggi UV).

La filtrazione può essere condotta su sabbia per la rimozione dei solidi sospesi, su carbone attivo per l'adsorbimento di tracce residue di inquinanti (COD, tensioattivi, cloro libero) oppure su resine selettive per la rimozione di inquinanti specifici (boro, nitrati, tracce metalli pesanti). (Gracia-Lor et al., 2012).

1.6.4 Trattamento fanghi

I fanghi in uscita dal trattamento biologico possiedono un contenuto molto limitato di sostanze secche, essendo costituiti per più del 98% da acqua. Il loro smaltimento avviene generalmente tramite il ritiro da parte di ditte

specializzate e risulta molto oneroso, per questo motivo diventa economicamente vantaggiosa una riduzione del quantitativo dell'acqua contenuta. Si succedono a tale proposito un trattamento di ispessimento, di disidratazione e uno successivo di essiccamento. (Condroil chemical, 2022)

Come emerge da questo paragrafo, stilato sulla base di un'ampia indagine della letteratura, esistono differenti sistemi per trattare i reflui farmaceutici. I progressi nella tecnologia di trattamento delle acque reflue sono stati oggetto di numerosi studi e il risultato di sperimentazioni su scala di laboratorio e sul campo (El-Gohary et al. 2020) per trattare le acque reflue fino a un livello sufficiente da rendere sicure e conformi agli standard normativi. (Deegan et al. 2011; Vanerkar et al. 2013).

La configurazione di trattamento di depurazione più adatta per ogni applicazione è scelta soprattutto in base alle proprietà chimiche dell'effluente, quindi dalla natura delle attività dell'industria farmaceutica nella produzione del farmaco e dal grado di depurazione richiesto. (Mayabhate et al. 1988)

Capitolo secondo

2. IL METODO LCA (Life cycle Assesment)

L'applicabilità di qualsiasi tecnologia per le acque reflue dovrebbe essere correlata non solo alla sua efficienza di degradazione, mineralizzazione o disintossicazione, ma anche ai suoi impatti ambientali.

Il Life Cycle Assessment (LCA) è uno strumento che permette di identificare e quantificare gli impatti ambientali di prodotti e servizi di diverso genere, valutando tutti i processi che li caratterizzano, dal reperimento di materie prime ed energia, al consumo fino allo smaltimento. Tale valutazione del ciclo di vita è normata dagli standard internazionali UNI EN ISO 14040 (2006- Gestione ambientale, Valutazione del ciclo di vita, Principi e quadro di riferimento) e UNI EN ISO 14044 (2018- Valutazione del ciclo di vita, Definizione e Linee guida) che ne definiscono principi di base e modalità generali di applicazione.

Un'analisi LCA è costituita da quattro fasi principali: la definizione dell'obiettivo e dello scopo, l'analisi dell'inventario, l'analisi degli impatti e l'interpretazione dei risultati.

Definire l'obiettivo implica indicare l'applicazione dello studio e il pubblico a cui è destinato. Invece, nello scopo si considerano l'unità funzionale, i confini del sistema, le eventuali procedure di allocazione, le

metodologie di analisi e le tipologie di impatti, le assunzioni e le limitazioni. Una volta indicata la funzione del sistema in esame, in base a questa si sceglie un'unità funzionale che rappresenta una caratteristica quantificabile all'interno del sistema di produzione cui fare riferimento per normalizzare i flussi di input e di output. (Commissione Ambiente, 2018)

I confini del sistema determinano quali unità di processo, elementi minimi nel sistema di prodotto, sono coinvolte nell'analisi LCA, tenendo conto dell'obiettivo e dello scopo dello studio, facendo assunzioni e utilizzando criteri di *cut-off* adeguati; graficamente sono utilizzati diagrammi di flusso che mostrano i diversi processi, le relazioni tra di essi, gli input e gli output di materia ed energia per ogni unità. La qualità dei dati è un parametro fondamentale per tutte le fasi dell'analisi LCA ed è esprimibile sotto diversi punti di vista: copertura temporale, geografica e tecnologica, completezza, riproducibilità, precisione, consistenza, rappresentatività, conoscenza della fonte dei dati. Inoltre, se lo scopo è quello di confrontare sistemi diversi, per tutti sarà necessario usare gli stessi parametri di qualità, la stessa unità funzionale, le stesse categorie di impatto, le stesse modalità di allocazione e di trattamento dei dati input e output.

La seconda fase è quella dell'analisi dell'inventario nella quale si descrive in dettaglio il sistema di prodotto, raccogliendo tutti i dati a disposizione, quelli diretti, quelli stimati e quelli calcolati che sono relativi a flussi di

input e output per ogni unità di processo; questi poi vengono correlati all'unità funzionale. Per realizzare tale fase si utilizzano dei *software* specifici i cui *database* forniscono i dati unitari per ogni flusso in input e output.

Nella successiva analisi degli impatti, in primo luogo si indicano quali categorie di impatto utilizzare ed i relativi indicatori e modelli; la scelta delle categorie deve ricadere su quelle internazionalmente riconosciute, che interessino le situazioni ambientali relative al sistema in oggetto e siano scientificamente valide. (Commissione Ambiente, 2018)

Le categorie sono suddivise in tre classi:

- Salute umana (Effetti cancerogeni sulla salute umana, Effetti non cancerogeni sulla salute umana, Radiazioni ionizzanti per la salute umana);
- Esaurimento delle risorse (Uso del suolo, Uso delle risorse energetiche e Uso delle risorse- minerali e metalli);
- Conservazione dell'ambiente (Cambiamenti climatici, Riduzione dell'ozono, Formazione di ozono fotochimico, Acidificazione terrestre e delle acque dolci, Eutrofizzazione, Ecotossicità per le acque dolci, Contaminanti inorganici dannosi per le vie respiratorie).

In particolare si fa riferimento ai documenti guida prodotti dallo *European Commission Joint Research Centre (EU-JRC)*, come l'*International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook* (E. C. J. R. Centre,

2010). Solo dopo aver definito le categorie idonee, si realizzano le fasi di classificazione e caratterizzazione: nella prima, ad ogni flusso del sistema di prodotto calcolato nell'analisi dell'inventario si correla una o più categorie di impatto e per ognuna di queste poi, nel secondo step, si ha la moltiplicazione tra i flussi in input e output e il fattore di caratterizzazione proprio di ogni categoria.

Dopo queste fasi principali possono essere realizzati passaggi facoltativi quali normalizzazione, pesatura ed analisi di qualità. Nella normalizzazione i risultati della caratterizzazione di ogni categoria di impatto sono moltiplicati rispetto allo stesso fattore di riferimento che può considerare per esempio input e output per una specifica area geografica, potendo così confrontare fra loro le varie categorie; nel raggruppamento si accorpano diverse categorie di impatto in base a livelli di priorità o per località geografica; nella pesatura si convertono i risultati della normalizzazione mediante moltiplicazione con fattori di pesatura derivanti da decisioni più soggettive, non rigorosamente scientifiche, descritte nella metodologia scelta nelle specifiche analisi. L'analisi di qualità è funzionale all'approfondimento di incertezza, sensibilità e significatività dell'analisi realizzata. Infine, l'ultima fase è quella dell'interpretazione dei dati nella quale si delineano conclusioni e raccomandazioni e si evidenziano

eventuali problematiche e limitazioni riscontrate in tutte le fasi precedenti.
(Commissione Ambiente, 2018)

2.1 Stato dell'arte-Studi LCA legati sul trattamento dei reflui dall'industria farmaceutica.

Applicato nel campo del trattamento delle acque reflue, l'LCA ha dimostrato di agire come uno strumento efficace per valutare gli effetti ambientali dei *Waste Water Treatment Plant* (WWTP) sia nelle fasi di progettazione che di funzionamento (Zang et al., 2015)

Nell'ottica della problematica sulla scarsità della risorsa idrica, si riconosce la notevole importanza di un trattamento di depurazione, ma nonostante questo, ci sono da considerare diversi impatti associati a questi processi: reperimento e produzione degli agenti chimici necessari, le emissioni giornaliere, la fornitura di energia, spesso derivante da risorse non rinnovabili e la produzione del fango, classificato come un rifiuto speciale da smaltire in discarica con un conseguente impatto per il trasporto fino alla discarica di destinazione.

La Tabella 2.1 riassume i più significativi articoli tratti dalla letteratura scientifica riguardanti i trattamenti di reflui industriali, con un focus sui farmaceutici, selezionando impianti con differenti prestazioni impiantistiche.

Dai suddetti studi si deduce che il CAS è certamente la tecnologia ampiamente adottata in tutto il mondo poiché il processo a fanghi attivi è stato scoperto più di 100 anni fa (Mannina et al., 2020).

Questo sistema può portare dei risultati di resa sul COD superiori al 80 - 90% con valori di consumi energetici rilevati tra 0,3-1 kWh/m³ (Barroso Soares, 2017), 0,38–1,12 kWh/m³ (Wakeel et al., 2016) e 0,33–1 kWh/m³ (Wang et al., 2016).

Si può notare che nello studio che utilizza il processo a fanghi attivi esteso il consumo di energia elettrica è molto più alto, ma questo è stato descritto che è dovuto a numerose pompe che forniscono acque reflue grezze nella fase di trattamento primario e soffianti d'aria nella vasca di aereazione. Quindi il consumo di energia si può relazionare all'estensione dell'impianto.

Allo stesso tempo il CAS presenta anche diversi svantaggi, quali necessità di ampio spazio, problemi di sedimentazione dei fanghi e bassa biodegradabilità su certe sostanze che possono essere metabolizzate solo parzialmente sulla biomassa come citano Yang X., Lopez V., Villaseca M. e Crespi M. (2020). Quindi, è sempre richiesto un metodo fisico-chimico terziario per dare una migliore prestazione di trattamento, che aumenterà gli impatti ambientali e il costo del processo.

Sono stati effettuati alcuni confronti olistici di CAS e MBR da Karim e Mark, 2017, Bertanza et al., 2017, Lares et al., 2018. In particolare, Karim e Mark (2017) hanno studiato l'influenza dei costi di costruzione, operativi e di manutenzione sul costo operativo totale per CAS e MBR al fine di selezionare la migliore tecnologia. Karim e Mark (2017) hanno concluso che la tecnologia CAS è raccomandata in termini di costi operativi; gli MBR hanno un consumo energetico più elevato rispetto al CAS. Per il funzionamento a lungo termine (più di 67 anni), l'MBR è l'opzione migliore poiché l'investimento iniziale ad alto costo (ordine del milione di euro) è compensato nel corso degli anni dall'eccellente qualità degli effluenti da gestire (Bertanza et al. 2017).

L'elevato consumo energetico negli MBR è connesso alle esigenze di applicare il gradiente di pressione necessario alla filtrazione, nonché di insufflare aria per il controllo dell'intasamento (fouling) (Duduku S.2021).

Il sistema generico comprende: una pompa di alimentazione e una pompa per il contro lavaggio, i serbatoi per lavaggi chimici e l'accumulo acqua pulita per il contro lavaggio, le valvole automatiche e manuali e strumentazione.

Le modalità di filtrazione si differenziano sulla base della dimensione dei pori, come esplicito nel capitolo precedente, ed associato a questo ne consegue che più piccoli sono i pori, più le membrane sono sensibili allo

sporcamento, quindi richiedono cicli di pulizia più frequenti, oltre che un dispendio energetico maggiore per il lavaggio e maggiore pressione per l'insufflaggio.

Le incrostazioni, che riducono il flusso di permeato e aumentano la pressione transmembrana, sono trattate con pulizie chimiche, pulizie fisiche o aerazione, che aumentano la domanda di energia e i costi operativi rispetto a CAS (Judd, 2016, Xiao et al., 2019). Una pulizia con aria compressa aumenta notevolmente la superficie di contatto, riduce notevolmente l'insufflaggio di ossigeno e quindi abbatta i costi energetici. Negli studi elencati in tabella, relativi ai sistemi MBR, è stata utilizzata una pulizia chimica. L'aggiunta di additivi può rafforzare il sistema biologico originale e trattare ulteriormente le sostanze organiche refrattarie. Nel lavoro descritto da Huang et al. (2019), dopo l'aggiunta di idrossido ferrico nel trattamento delle acque reflue farmaceutiche mediante bioreattore a membrana (MBR), l'inquinamento della membrana è stato ridotto del 35%, l'attività della biomassa è stata migliorata ed è stata promossa la degradazione degli inquinanti (Huang et al., 2019).

In termini di efficienza di filtrazione, la nanofiltrazione dimostra una migliore efficienza di rimozione rispetto alle altre filtrazioni, ma il problema dello smaltimento del concentrato rimane lo stesso. Pertanto, la tecnologia può essere utilizzata con altri metodi di separazione per creare

processi ibridi, come si può notare nell'ultimo studio elencato, nella sezione dei trattamenti biologici (Saleh et al., 2020).

Ulteriormente il sistema MBR può essere adoperato in un trattamento terziario e quindi ricevendo un basso carico inquinante, si applica a svolgere un processo di affinamento, come descritto da Zanghy.

Le quantità della produzione di fango di supero non sono ben specificata in tutti gli studi ma tendenzialmente risulta essere minore nei sistemi MBR rispetto al processo CAS.

Negli impianti MBR, il trattamento biologico è reso indipendente dalle caratteristiche di sedimentabilità del fango a differenza dei sistemi CAS, poiché negli impianti MBR è possibile rendere indipendente il controllo dell'HRT (*Hydraulic Retention Time*) e dell'SRT (*Sludge Retention Time*).

I valori tipici di SRT in un impianto MBR sono molto più alti (10-30 giorni) dei valori usuali per gli impianti CAS; ciò comporta una elevata concentrazione di biomassa in vasca, una riduzione nella produzione di fango e la riduzione dei volumi delle vasche (Stephenson et al., 2001; Judd, 2006). Sotto tali condizioni operative, la biomassa è mantenuta nelle condizioni ambientali in cui il substrato è limitante al fine di favorire il decadimento endogeno. Tale circostanza conduce ad una riduzione della crescita osservata della biomassa ed alla conseguente riduzione della produzione di fango rispetto ai CAS (Drew et al., 2005).

La minor produzione minore di fanghi di supero comporta una riduzione dell'impatto ambientale e dei costi per lo smaltimento (Mannina et al. 2020). Quanto detto si può riscontrare nello studio descritto da X. Yang - 2021, da Mannina G. e da Duduku S.

Il presente paragrafo non si sofferma, invece, sulla descrizione tecnica dei reattori Batch (SBR), in quanto sono particolarmente adatti per il trattamento dei reflui industriali con piccole variazioni di carico idraulico ed organico, cantine enologiche, lavanderie, caseifici, (Phathutshedzo M. 2021) quindi non adatti per il trattamento dei reflui farmaceutici.

I processi chimici di ossidazione avanzata offrono parecchi vantaggi rispetto ai processi biologici o fisici, come quello di non produrre fanghi e al posto di questi, producono altre tipologie di composti più biodegradabili. Presentano, però costi operativi più alti e richiedono alti capitali rispetto ai trattamenti biologici (Tove A. et al. 2004).

Nei trattamenti di depurazione delle acque farmaceutiche gli impianti a ozono trovano una grande applicazione.

L'ozono, di fatto, è un gas altamente reattivo e instabile composto da tre atomi di ossigeno. Ciò lo rende un elemento chimico ecologico in quanto il sottoprodotto delle reazioni chimiche in cui viene impiegato è semplice ossigeno. La sua instabilità ne rende necessaria la generazione sul luogo di utilizzo.

Quindi l'impianto di trattamento acque deve prevedere un sito di produzione di ozono con un solo generatore (se questo viene prodotto da ossigeno puro) o da un generatore + un compressore (se questo viene prodotto da aria compressa). Per ovvie ragioni la seconda opzione prevede un raddoppiamento del fabbisogno energetico (Judith L, 2004).

I principali vantaggi che derivano dall'uso di questo gas sono dovuti al suo forte potere ossidante, alla mancata produzione di fanghi o concentrati, alla capacità di degradare inquinanti, all'assenza di inquinamenti secondari, alla capacità di migliorare le caratteristiche generali delle acque aumentandone la biodegradabilità, all'annullamento della salinità dell'acqua trattata, alla possibilità di ottenere anche un refluo disinfettato (nei trattamenti che hanno come obiettivo l'ossidazione di sostanze organiche), alla capacità di evitare fenomeni corrosivi e fermentativi grazie alla forte azione disinfettante e ossigenante, alla flessibilità di dosaggio e alla semplicità impiantistica, che minimizzano i costi di gestione e il controllo operativo (Adriano J. et al., 2004).

La dose di ozono varia in base alle caratteristiche del refluo in ingresso.

A valle degli impianti di depurazione biologici o chimico-fisici, l'ozono viene utilizzato quale trattamento terziario per la rimozione del COD non degradabile, del colore e per la sterilizzazione delle acque scaricate. Come descritto nell'ultimo studio elencato in tabella.

L'ozono per la disinfezione, a livello ambientale, è più vantaggioso di una più comune clorazione; infatti, è senza azione sulla ammoniaca contenuta nell'acqua, al contrario del cloro che invece forma le clorammine, sostanze altamente tossiche. Inoltre, se dosato in eccesso, non forma nell'acqua sostanze nocive all'uomo, contrariamente al cloro che, in presenza di sostanze organiche disciolte, può formare trialometani (THM sostanze ritenute cancerogene), clorammine e clorofenoli (Judith L. 2004). L'azione dell'ozono sui composti complessi di origine chimico-farmaceutica, si è dimostrata molto efficace per la demolizione della maggior parte degli inquinanti residuali.

Il processo MBR o l'ozono hanno la vantaggiosa possibilità di essere adottati per il “*revamping*” (rinnovamento impiantistico) di un elevato numero di processi a fanghi attivi già esistenti.

A differenza degli (AOPs) processi di ossidazione avanzata negli ultimi due studi elencati in tabella sono confrontati dei trattamenti fisici terziari. Il processo di adsorbimento con carboni attivi, attua semplicemente la rimozione degli inquinanti tramite trasferimento dalla soluzione acquosa all'adsorbente, ed inoltre, se confrontato con il trattamento su membrane, risulta essere caratterizzato da costi abbastanza contenuti. Nel terzultimo studio invece, al fine di evitare un rapido intasamento della colonna il refluo viene dapprima fatto filtrare in un filtro a sabbia in modo tale da

ridurre i solidi sospesi.

Sono comunque effettuati periodicamente dei controlavaggi per l'eliminazione di eventuali solidi accumulatisi. Il principale svantaggio è legato ai costi di rigenerazione del materiale adsorbente impiegato, soprattutto qualora si realizzi mediante un processo termico, a causa del consumo di energia ed al trasporto *off-site* (Muhammad S. 2007).

Il filtro a sabbia ha una modalità molto simile ai carboni attivi, infatti, prevede il passaggio a gravità dell'acqua da trattare attraverso un letto di sabbia, profondo circa 1 m. I solidi rimossi dall'acqua vengono intrappolati entro i pori alla superficie del mezzo filtrante e ciò comporta un progressivo intasamento del letto filtrante, con aumento delle perdite di carico che rende così necessaria la periodica rimozione dei solidi depositati (“controlavaggio”). Viene completamente lavato 3-4 volte al giorno per garantire una costante efficacia di trattamento. L'acqua di controlavaggio è circa il 5-10% del flusso in ingresso regolabile con apposito sistema. Ripulito il filtro questo entra nuovamente in servizio, il letto filtrante viene cambiato quando, nonostante i lavaggi, non si raggiunge una sufficiente portata di acqua (Muhammad S. 2007).

Al fine di una migliore comprensione dei punti di forza e di debolezza dei diversi trattamenti, la valutazione degli aspetti tecnici, dovrebbe essere

combinata con valutazioni di tipo ambientale, accettazione sociale e redditività economica (Grau et al., 2007).

A questo proposito, l'analisi LCA si rende necessaria per indagare il concetto di sostenibilità ambientale, per conoscere e definire meglio le peculiarità del settore farmaceutico e per ampliare e rafforzare le conoscenze specifiche sui metodi e sulle pratiche in uso per la gestione della catena di approvvigionamento.

Tab. 2.1 studi sperimentali su diverse tipologie di trattamenti di reflui industriali.

ORIGINE DEL REFLUO	SOSTANZE TARGET DA ABBATTERE	TRATTAMENTI SECONDARI	CONSUMI DI MATERIE PRIME Kg/m ³	CONSUMI ENERGETICI (KWh/m ³)	EFFICIENZA DI ABBATTIMENTO DEGLI INQUINANTI	FANGO PRODOTTO (Kg/m ³)	AUTORE
TRATTAMENTI CHIMICI							
Reflui farmaceutici	COD, TOC, N, microinquinanti	foto-Fenton solare omogeneo assistito da ferriossalato	solfato ferroso, perossido di idrogeno, acido ossalico, acido solforico, idrossido di sodio	4,69	79%	non specificato	(Spyros Foteinis et al., 2018)
Reflui farmaceutici	COD, Cu, Fe	fenton omogeneo	FeSO ₄ : 0,025 CuSO ₄ : 0,0017 H ₂ O ₂ : 3,99 H ₂ SO ₄ : 0,069 NaOH: 0,355 Flocculante: 0,0025 Acqua rubinetto: 0,0161	0,00345 + 5,72x10 ⁻⁷	80%	0,63	(R. Rodriguez et al., 2016)
		fenton eterogeneo	H ₂ O ₂ : 14 Fe/SBA-15: 0,0145 FeCl ₃ : 0,0077 Etanolo: 0,017 HCl: 0,033 SiCl ₄ : 0,0158 H ₂ SO ₄ : 0,069 NaOH 0,0345 Acqua rubinetto: 0,154	0.000186	80%	non genera fango catalizzatore esausto: 0,0145	
Laboratorio farmaceutico (Spagna)	COD, TOC microinquinanti (antipirina)	reattore CPC (due pannelli fotovoltaici e due batterie)	H ₂ O ₂ ; FeSO; NaOH; H ₂ SO ₄ ; FeSO ₄ ; C ₂ H ₄ O ₄	1,92	90%	quantità trascurabile	(Spyros Foteinis et al., 2019)
TRATTAMENTI BIOLOGICI							
Reflui tessili	COD, BOD, N, P, colore, SST	CAS	decolorante: 0,2	0,96	88%	0,83	(Xuefei Yang et al., 2020)
		MBR	no decolorante	2,72	oltre il 90%	0,023	
		MBBR	decolorante: 0,1	0,48	oltre il 90%	0,29	
Reflui tessili	COD, BOD, N, P, colore, SST	MBR-MBBR	decolorante: 0	1,12	93%	0,021	(Xuefei Yang et al., 2021)
Miniera salina in Sud Africa	COD, N, P	EASP	carbonato di sodio e cloro	7,01	80%	\	
		SBR	calce, cloruro ferrico, cloro	1,04	93%	50 % in più rispetto all' EASP	
acque reflue industriali generiche	COD, NH ₄ , NO ₂ , NO ₃ , TSS	CAS	coagulanti	0,36	85%	\	(Giorgio Mannina et al., 2020)
		MBR	coagulanti e ipoclorito	0,65	93%	\	
acque reflue industriali generiche	COD, N, P	MBR	bicarbonato di sodio ammonio	2,72	88%	\	(Duduku Saidulu et al., 2021)
		MBBR	NaOH 0,2	0,6	80%	\	
		MBMBR	tecnologia molto recente, mancanza analisi di fattibilità in letteratura, ma ipoteticamente superiore ad entrambe		93%	\	
TRATTAMENTI BIOLOGICI + CHIMICI							
Reflui farmaceutici	COD, BOD TSS, Torbidità	CAS + FILTRAZIONE A SABBIA + ADSORBIMENTO GAC	studio su scala pilota che ha confermato un'ottima efficienza di rimozione				(Muhammad Saleem 2007)
Industria farmaceutica	microinquinanti	CAS + ozonizzazione	ozono	0,1	90%	\	(Tove A. Larsen et al., 2004)
Reflui farmaceutici	COD BOD TSS e microinquinanti	CAS+ O ₃ + filtraz. sabbia	A ₂ O ₃	contributi energetici alti		\	(Yi Li et al., 2019)
		CAS+ CAG+ filtraz. Sabbia	CAG fresco e rigenerato	scelta migliore		\	
		CAS+ MF + RO	HCl, NaHSO ₃ e NaOH	onere ambientale più elevato		\	

Legenda:

CAS: *Conventional Active Sludge* – Processo a fanghi attivi

MBR: *Membrane Bioreactor* – reattore a biomembrana

MBBR: *Moving Bed Biofilm Reactor* – Bioreattore a letto mobile

EASP: *Extended Active Sludge Process* – Processo a fanghi attivi esteso

SBR: *Sequencing Batch Reactor* – Reattori a ciclo discontinuo

MBMBR: ibrido MBR+MBBR

CAG: *Granulated Activated Carbon* – Carboni attivi granulari

MF: *Microfiltration* - Microfiltrazione

RO: *Reverse Osmosis* – Osmosi inversa

Capitolo terzo

3. SCOPO

Questa tesi mira a fornire una panoramica sulle diverse configurazioni e tipologie di trattamento delle acque reflue farmaceutiche, al fine di ottenere una conoscenza di base dell'efficacia delle varie opzioni di depurazione.

Questa conoscenza potrebbe risultare utile per le strutture di produzione farmaceutica ad essere preparate ad adottare misure preventive, capaci di garantire elevati livelli di sostenibilità ambientale.

L'idea nasce da alcune riflessioni poste durante uno *stage* formativo, svolto nel reparto di trattamento acque di un'azienda farmaceutica, la Sanofi di Brindisi.

Questo stabilimento si estende su una superficie di 145.000 mq e produce per via fermentativa, principi attivi farmaceutici (API) che comprendono la Rifampicina, la Teicoplanina, il Deflazacort e la Spiramicina.

L'unità centrale di depurazione biologica è un processo a fanghi attivi caratterizzato da una vasca di ossidazione nella quale sono predisposti 25 soffiatori per ossigenare e favorire la degradazione batterica e da due sedimentatori biologici a trazione periferica diametrale, i quali fanno precipitare sul fondo i solidi sedimentabili. Questo processo è preceduto da diverse unità di equalizzazione e da due bioreattori di pre-ossidazione, che fungono da trattamenti primari ed è seguito da trattamenti terziari: una

vasca di sedimentazione chimica, una fase di disinfezione e un'ulteriore vasca di sedimentazione.

Il fango decantato dai sedimentatori biologici e chimici entra nel processo di linea fanghi: viene, quindi, inspessito in apposite vasche dette "ispessitori" che, in seguito, alimentano le apparecchiature per la disidratazione finale del fango poste a valle (2 centrifughe, 1 filtro a nastro e, ancora a valle, un essiccatore fanghi per ulteriore disidratazione del fango prodotto). Il fango prodotto, dunque, viene raccolto in un cassone di fango umido e un cassone di fango secco, i quali saranno destinati allo smaltimento presso discarica autorizzata.

Nella figura 3 è rappresentato lo schema di processo di quanto descritto.

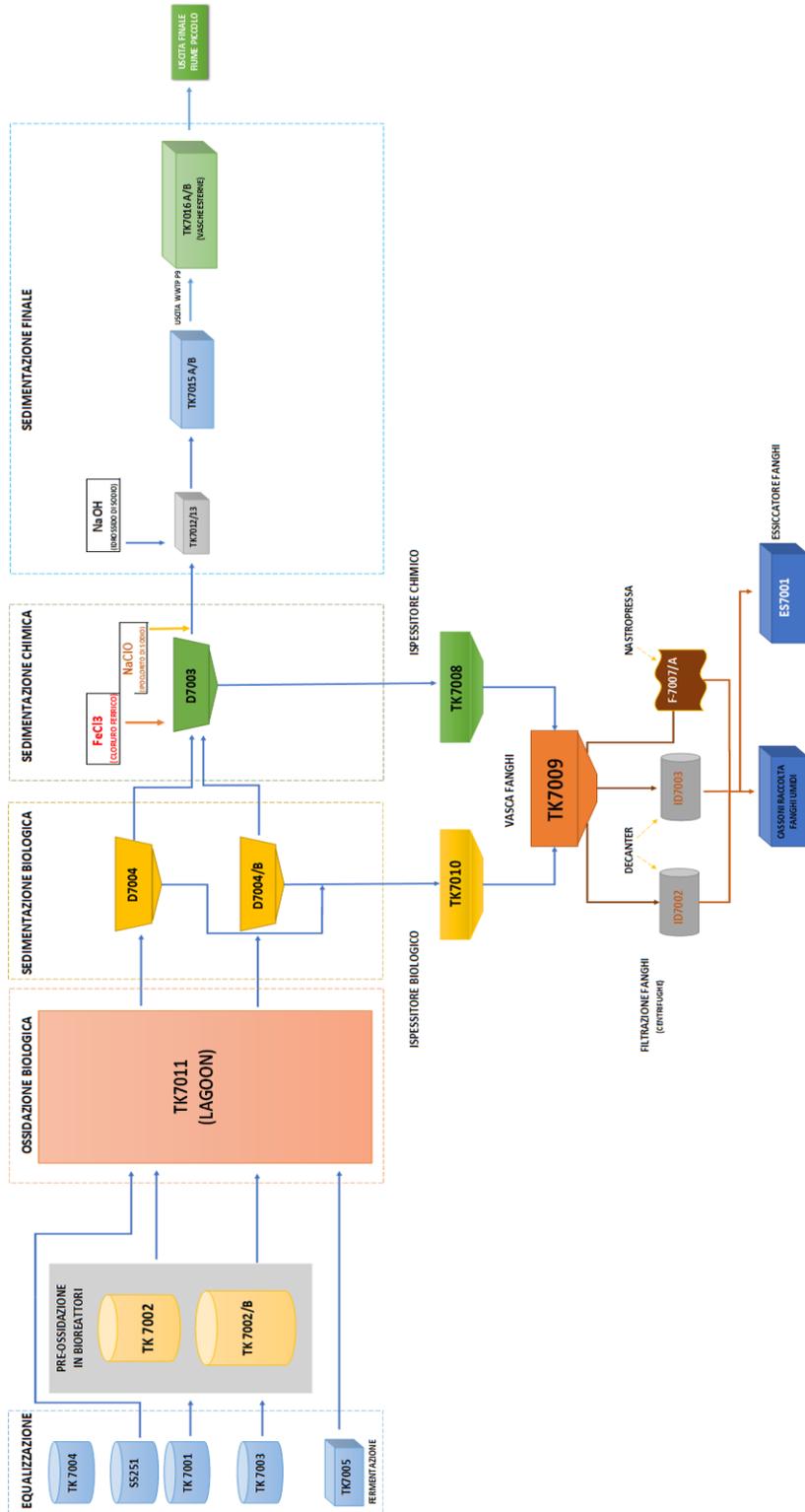


Fig. 3 Schema di processo – azienda Sanofi

A partire dall'analisi della gestione operativa dell'intero processo, delle problematiche usuali, delle relative soluzioni applicate e, considerando anche, il fatto che questo trattamento è stato uno dei primi ad essere applicato in Europa, l'obiettivo della presente tesi è stato l'identificazione delle possibili alternative applicabili in un sistema di depurazione dei reflui farmaceutici. A tale scopo, gli aspetti considerati sono stati: l'innovazione e l'elevato livello di sostenibilità ambientale.

In particolare, questa tesi intende presentare una valutazione LCA (focalizzata sugli impatti sul cambiamento climatico) applicata a diverse tipologie di trattamento terziario per la depurazione e delle acque reflue provenienti da un'industria farmaceutica.

Si tratta, dunque di uno studio comparativo, che si pone l'obiettivo di approfondire e valutare l'impatto ambientale nell'ultima fase del processo di depurazione delle acque, prima che queste vengano immesse nel corpo ricettore superficiale, evidenziando le fasi più impattanti all'interno di ciascuno e identificando le possibili alternative più sostenibili per l'ambiente.

Capitolo quarto

4. Descrizione degli scenari

Vengono prese in esame quattro configurazioni impiantistiche tecnologicamente diverse, descritte in Figura 4.1.

Il primo scenario è stato applicato sul caso studio reale dell'azienda Sanofi, presenta un trattamento terziario dei reflui equivalente a un processo di clorazione, quindi aggiunta di Ipoclorito di sodio (NaClO) per disinfettare le acque reflue finali, preceduto da un processo di coagulazione con l'aggiunta di FeCl_3 e uno specifico flocculante (per permettere l'abbattimento di quelle sostanze, come fosfati e ulteriori solidi, che non vengono eliminate durante i trattamenti biologici secondari). Queste fasi sono seguite da un'aggiunta di NaOH per regolare il pH e un'ulteriore sedimentazione di finitura, che prevede il dosaggio di un flocculante per un affinamento del grado di depurazione prima dell'immissione nel corpo ricevente.

Gli altri scenari sono stati sviluppati sulla base dello studio della ricerca scientifica.

In particolare, il secondo scenario è un trattamento di ozonizzazione, nel quale l'ozono viene generato in-situ. L'ozonizzazione viene preceduta dal processo di coagulazione, analogo al primo scenario, con l'aggiunta di

FeCl₃ e flocculante e seguito da una filtrazione a sabbia e una leggera disinfezione finale.

Il terzo scenario è un processo di adsorbimento a carboni attivi granulari, preceduto dal processo di coagulazione con l'aggiunta di FeCl₃ e flocculante e un processo di filtrazione a sabbia.

Il quarto scenario è caratterizzato da un biorattore a membrana MBR che consiste nello specifico in una ultrafiltrazione e una successiva minima disinfezione con ipoclorito di sodio, escludendo il processo di coagulazione. Per il lavaggio della membrana è considerato un'aggiunta ipoclorito di sodio e acido citrico dosati sulla portata di controlavaggio, diluiti quindi con acqua, una volta a settimana circa.

Tutte le tipologie di trattamenti portano ad una produzione di fango di quantità confrontabile, eccetto lo scenario 4, come si può notare successivamente nel proseguo dell'analisi.

Il trattamento primario, il trattamento secondario e il trattamento dei fanghi sono stati esclusi dal confine del sistema di analisi poiché ipotizzati comuni a tutti gli scenari.

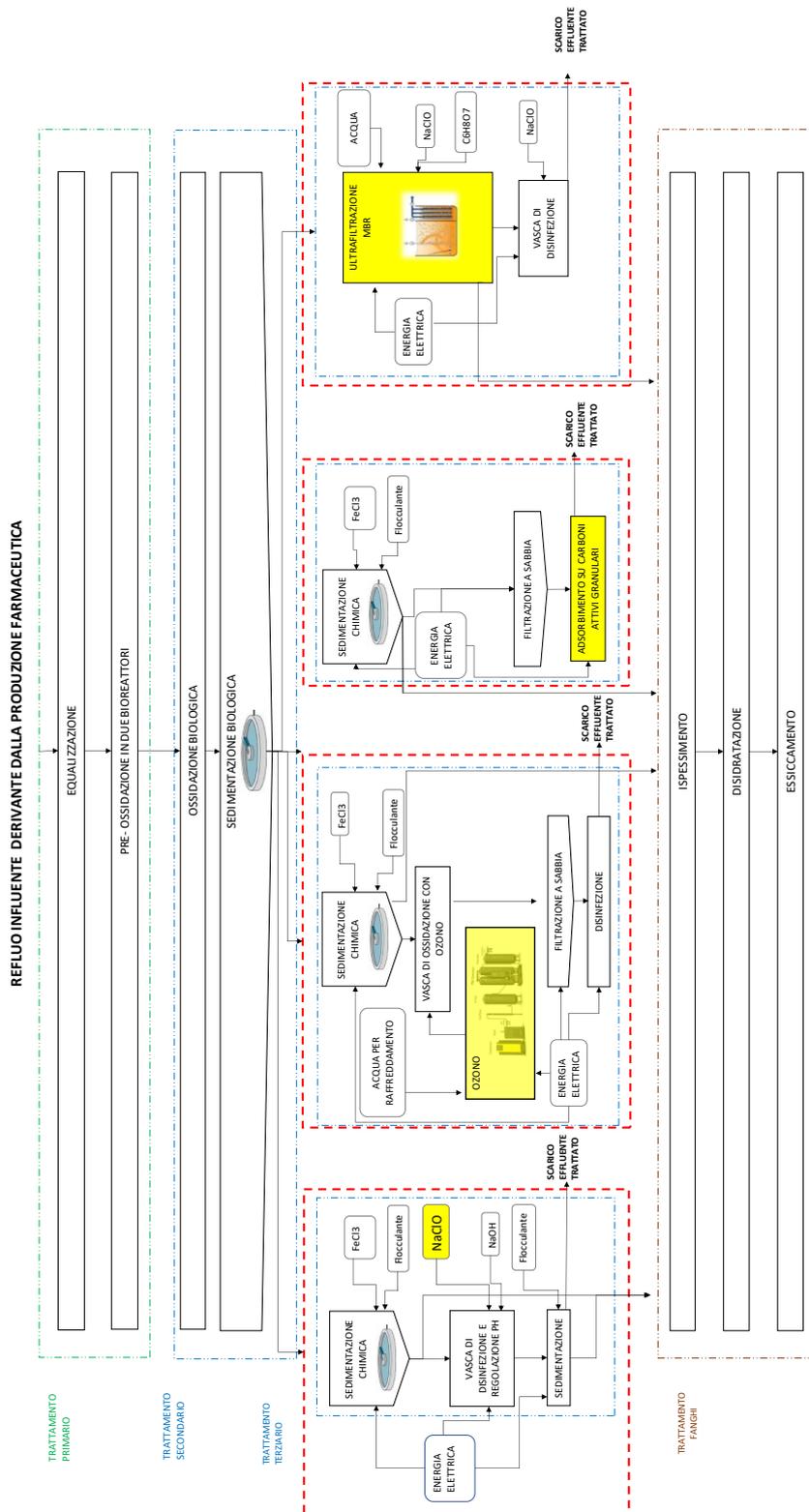


Fig. 4.1 Rappresentazione degli scenari a confronto, con i rispettivi input ed output.

Considerato lo scopo del lavoro, è utilizzato un approccio “*from gate to gate*”, che racchiude la sola fase di trattamento terziario.

L'unità funzionale scelta per lo studio è pari a 1 m³ di effluente trattato con la caratterizzazione riportata in Fig. 4.1 (fornita dall'azienda Sanofi). Tale unità garantisce la possibilità di eventuali confronti con ulteriori studi.

Caratteristiche delle acque in uscita dal trattamento secondario		
Parametri	Valore	Unità di misura
Q	1500	m ³ /d
COD	320	mg/l
N	59	mg/l
P	20	mg/l
NH₄	2,5	mg/l
NO₂	0,5	mg/l
NO₃	20	mg/l
Mn	3,3	mg/l
Tens. Anion.	10	mg/l
SST	200	mg/l

Fig. 4.1 Caratterizzazione del refluo in ingresso al trattamento terziario

Assunzioni

Per realizzare l'analisi del ciclo di vita dei diversi processi sono state fatte delle assunzioni; alcune di queste risultano trasversali rispetto a diversi articoli, in particolare:

- Per quantificare il consumo energetico del primo scenario si assume un funzionamento di 24h su tutto il trattamento, tendente a una sovrastima del valore;
- Si assume che la produzione di ozono, nel secondo scenario, utilizzi aria compressa come gas di alimentazione, quindi l'energia nella fase di ozonizzazione include quella del compressore oltre che quella del generatore;
- Il consumo di acqua per il controlavaggio della sabbia (nella filtrazione a sabbia) e del materiale adsorbente (nel carbone attivo) è considerato trascurabile in quanto si assume di poterla utilizzare per più cicli di lavaggio;
- Considerato il loro tempo di vita, rapportato alla quantità di refluo trattato (essi sono sostituiti ogni 6 mesi), i quantitativi di materiale sabbioso e adsorbente consumato sia nella fase operativa di filtrazione che per la fase di smaltimento, inteso come rifiuto, è un valore molto piccolo (<1%), quindi trascurabile ai fini dello studio preso in esame.

- Si assume che l'acqua per il lavaggio della membrana, nel quarto scenario, sia utilizzata quella permeata/filtrata post-membrana, quindi non implica una fornitura di acqua esterna.

4.1 Materiali e metodi

Il reperimento dei dati è stato possibile grazie a una raccolta fatta in campo, specialmente per il primo scenario e grazie a numerosi studi tratti dalla letteratura scientifica per gli altri scenari; questi sono serviti per iniziare l'analisi, definire i confini del sistema e l'analisi dell'inventario, al fine anche di verificare la confrontabilità tra i processi.

Per il reperimento dei dati unitari relativi ad ogni fase e la quantificazione degli impatti è stato utilizzato il *software* Gabi 9.5. Il metodo selezionato per l'analisi è l'*Environmental Footprint 3.0*. Questo metodo si basa sulle raccomandazioni 2013/179/UE della Commissione Europea che ha introdotto così le *Product and Organisation Environmental Footprint* (PEF ed OEF); per quantificare l'impatto nel ciclo di vita di prodotti ed organizzazioni, recependo le normative ISO così come il sistema ILCD già citati. (C.E. 2013)

La categoria di impatto utilizzata è stata *Climate change*, relativa alla conservazione ambientale e che fa riferimento al fenomeno dell'aumento della temperatura media a livello di atmosfera e oceani che, in accordo con la maggioranza degli scienziati è principalmente legato alle emissioni antropogeniche di gas serra (CO₂, CH₄, N₂O e O₃).

4.2 Analisi dell'inventario (LCI, Life Cycle Inventory)

Questa seconda parte di studio si basa sulla raccolta di tutti i dati coerenti con gli obiettivi fissati nella prima fase di studio, che sono relativi ai flussi di input e output per ogni unità di processo, riferiti all'unità funzionale di 1 m³ di effluente trattato. Come risultato avremo una tabella che rappresenta tutti gli usi delle risorse associate all'unità funzionale.

La tabella in esame è la seguente:

Tab. 4.1.2 Analisi dell'inventario relativa ai diversi trattamenti su di 1m³ di acqua trattata.

SCENARIO 1: COAGULAZIONE + CLORAZIONE							
INPUT				OUTPUT		EFFICIENZA (abbattimento COD)	REFERENZA
UNITA	CONSUM ENERGETICO (kWh)	CONSUM MATERIE PRIME (kg)		EFFLUENTE FINALE (m ³)	PRODUZIONE FANGO (kg)		
SEDIMENTAZIONE CHIMICA	0,3440	FeCl ₃	1,0324	999,834	0,1655	85-90%	caso studio reale
		flocc. Nalco 71403	0,0091				
DISINFEZIONE	0,0598	NaClO	2,6577				
REGOLAZIONE pH		NaOH	1,4559				
SEDIMENTAZIONE FINALE	0,8640	flocc. Nalco 71403	0,0132				
SCENARIO 2: COAGULAZIONE + OZONIZZAZIONE							
INPUT				OUTPUT		EFFICIENZA (abbattimento COD)	REFERENZA
UNITA	CONSUM ENERGETICO (kWh)	CONSUM MATERIE PRIME (kg)		EFFLUENTE FINALE (m ³)	PRODUZIONE FANGO		
SEDIMENTAZIONE CHIMICA	0,3440	FeCl ₃	1,0324		0,1655	93%	caso studio reale
		flocc. Nalco 71403	0,0091				
PRODUZIONE O ₃	12,1000	O ₃	0,5500				
		acqua raffreddamento	1,6000				
FILTRAZIONE A SABBIA	0,1760	sabbia	0,0146	cambio filtro:	0,0146		(Yi Li, et al., 2019)
		acqua controlavaggio	5-10% Dell'infl.	0,0146	filtro esausto:	0,0146	
DISINFEZIONE FINALE	0,0118	NaClO	0,0100				
SCENARIO 3: COAGULAZIONE + ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI							
INPUT				OUTPUT		EFFICIENZA (abbattimento COD)	REFERENZA
UNITA	CONSUM ENERGETICO (kWh)	CONSUM MATERIE PRIME (kg)		EFFLUENTE FINALE (kg)	PRODUZIONE FANGO		
SEDIMENTAZIONE CHIMICA	0,3440	FeCl ₃	1,0324		0,1655	50%	caso studio reale
		flocc. Nalco 71403	0,0091				
FILTRAZIONE A SABBIA	0,1760	sabbia	0,0146				
		acqua controlavaggio	5-10% Dell'infl.		0,0146		
CAG	0,1280	carboni attivi granulari	0,0146	cambio materiale ad	0,0146	71%	(Muhammad Saleem 2007)
SCENARIO 4: ULTRAFILTRAZIONE SU MEMBRANA							
INPUT				OUTPUT		EFFICIENZA (abbattimento COD)	REFERENZA
UNITA	CONSUM ENERGETICO (kWh)	CONSUM MATERIE PRIME (kg)		EFFLUENTE FINALE	PRODUZIONE FANGO		
SOFFIANTI	3,7760			999,9280	0,0720	oltre il 90%	GE-ZeeWeed, 2023
FERMENTO	0,9280						
CONTROLAVAGGIO MEMBRANA	0,1600	acqua	recuperata				
		NaClO	0,0569				
		C ₆ H ₈ O ₇	0,0164				Gestione acqua, 2019
DISINFEZIONE	0,0118	NaClO	0,0100				Ing. Cinzia Cantoni, 2020 - eco srl

4.3 Studio di sostenibilità

In questa sezione, sono riportati gli impatti ambientali sui cambiamenti climatici, evidenziando i contributi delle singole fasi di ogni processo allo scopo di identificare punti di forza e criticità.

I quattro scenari sono stati definiti attraverso una sommatoria dei contributi di ogni fase, al fine di dedurre la Carbon Footprint di ogni scenario.

Dalla figura 4.3.1

Si può osservare che i processi a minore emissione di CO₂ equivalente sono lo scenario terzo e il quarto, con un vantaggio nel terzo (processo di adsorbimento a carboni attivi). Il quarto scenario (processo di ultrafiltrazione) richiede soprattutto un significativo apporto di energia, paragonabile a circa 92% di peso sull'intero processo, la letteratura suggerisce che è dovuto principalmente all'areazione e all'alta pressione necessaria per la membrana.

Inoltre, il processo a filtrazione permette di recuperare l'acqua permeata dalla membrana e utilizzarla per la fase di lavaggio della membrana stessa, riducendo il consumo di acqua di pozzo e rete.

Infine, essendo privo di una fase di coagulazione e separazione del fango dall'acqua, perché avviene già fisicamente con la membrana, il suo impatto risulta più basso rispetto agli altri processi in esame. Considerando che un processo di coagulazione comporti un impatto di 1,05 KgCO₂ eq. (dosaggi

agenti chimici + energia), il processo di filtrazione riduce il suo impatto complessivo di circa 34%.

D'altro canto per lo scenario 2 di ozonizzazione, il contributo più importante è la produzione stessa di ozono con un peso del 80% rispetto all'intero processo; un impatto dovuto esclusivamente all'energia spesa in questo step che rappresenta circa il 95% dell'energia totale richiesta dall'intero processo, ai fini di applicare opportune scariche elettriche, ad alto voltaggio e medio-alta frequenza per la generazione di ozono stesso. Il secondo scenario più critico risulta essere il processo di clorazione con un contributo significativo dovuto all'aggiunta dei diversi agenti chimici. I più impattanti risultano NaClO e NaOH, con un peso rispettivo di 48% e 22% dell'impatto complessivo, determinato dall'elevata instabilità chimica, pericolosità e tossicità.

Tra i due scenari peggiori, intesi anche come processi di disinfezione, si possono applicare delle riflessioni interessanti. Nonostante il processo ad ozonizzazione risulti più impattante, presenta diversi vantaggi tecnici rispetto alla clorazione, uno tra questi è che ha chimismi di depurazione diversi. La velocità di disinfezione dell'ozono è molto superiore, comparata a quella del cloro, e risulta indipendente dalla presenza di ammoniaca (l'ipoclorito se dosato in eccesso può indurre alla formazione di Clorammine) e dal valore di pH dell'acqua (l'acidità delle acque in seguito

alla clorazione necessita di una regolazione del pH attraverso il dosaggio di una base, ulteriormente impattante per l'ambiente). Inoltre, l'utilizzo di ozono rende l'acqua trattata priva di odori e sapori sgradevoli, grazie all'eliminazione di contaminanti organici. (Edil Impianti). Considerando questi punti di forza molto vantaggiosi, si potrebbe ipotizzare di integrare il sistema con un impianto fotovoltaico (ipotesi molto plausibile considerando gli spazi messi a disposizione da un impianto di questo tipo), capace di ridurre gli impatti sul cambiamento climatico del 70%. Questa possibilità permetterebbe di includere questo scenario tra i migliori di questo studio, rendendolo confrontabile allo scenario 4 di ultrafiltrazione. Altra considerazione è quella relativa alla produzione di fango (gestito come rifiuto speciale) che sulla *Carbon Footprint* non gioca un ruolo chiave.

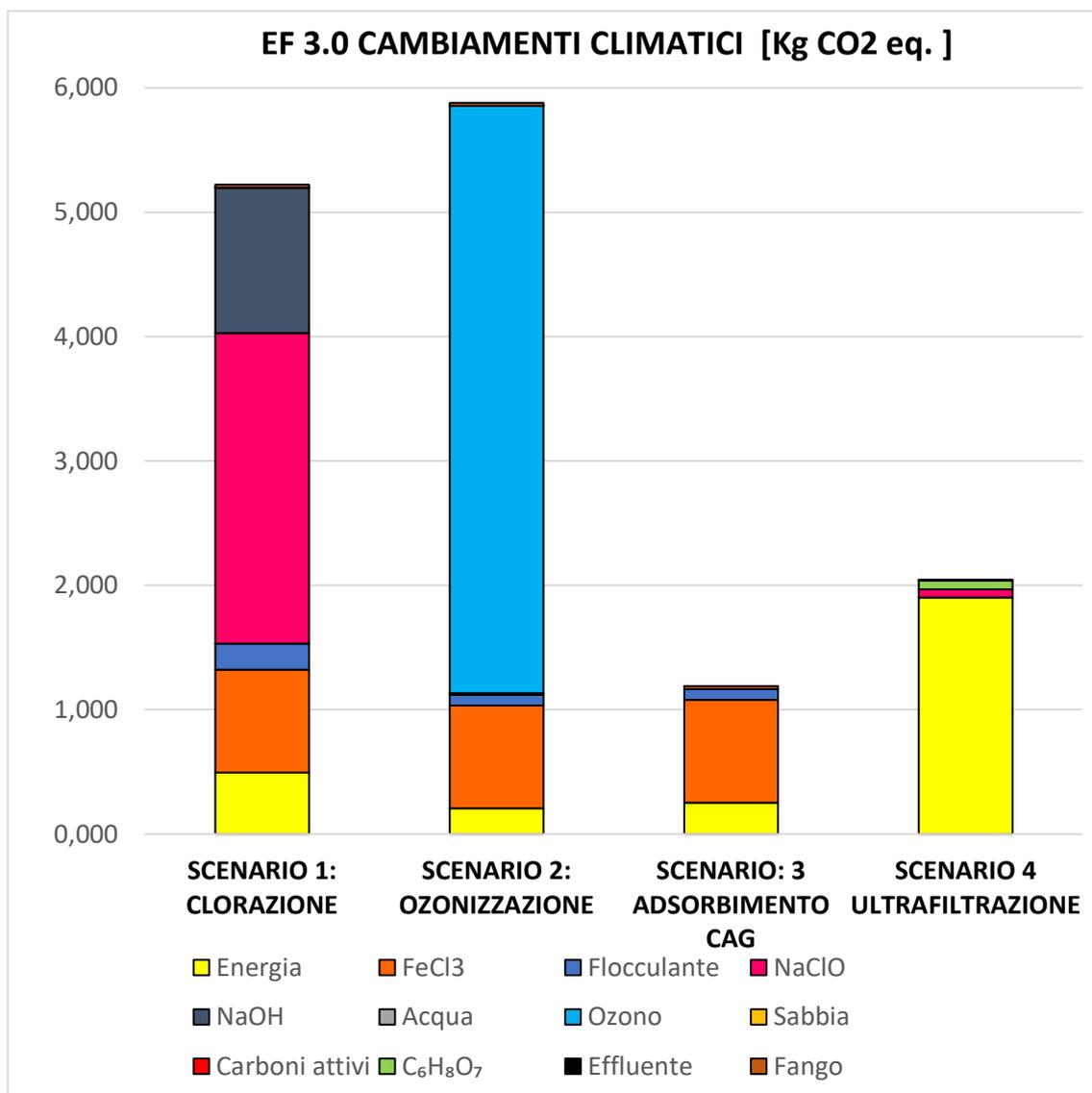


Fig.4.3.1 Rappresentazione grafica della carbon footprint dei processi.

I vantaggi ambientali degli scenari risultano evidenti. Dal migliore al peggiore si possono classificare: scenario 3, scenario 4 e scenario 2 (con fotovoltaico). Tuttavia, nell'ottica dell'implementazione in un impianto reale, occorre fare anche delle riflessioni di tipo economico per comprendere l'effettiva convenienza per un'azienda.

Ai fini del confronto economico sono stati valutati sia i costi di investimento, con un ammortamento di 5 anni (periodo tipico per questi investimenti) che quelli operativi, considerati su 1m³ di refluo trattato, rappresentati nella tabella seguente.

Una prima riflessione va fatta sui costi di investimento tali per cui lo scenario 3 risulta il migliore, il 4 il peggiore e 1 e 2 confrontabili.

Tab. 4.3.2 Stima sui costi economici per scenario

	Costi operativi €/m ³	Costi di investimento (installazione)	Riferimenti
SCENARIO 1	4,11 €	600.000,00 €	caso studio reale
SCENARIO 2	3,15 €	550.000,00 €	Friedler, 2006
SCENARIO 3	0,52 €	380.000,00 €	Publiacqua Spa
SCENARIO 4	1,01 €	1.000.000,00 €	Roccaro, 2010

A questo punto la riflessione si sposta su quelli che sono i costi operativi, per cui lo scenario 3 risulta il migliore, poiché il sistema di filtrazione a sabbia e quello ad adsorbimento a carboni attivi non richiedono un dispendio elevato nè per reagenti nè per consumo energetico. Per questo scenario vi è un costo di gestione fanghi e un costo relativo allo smaltimento del materiale sabbioso e del materiale adsorbente ogni 6 mesi circa, relativamente basso.

Segue lo scenario 4, il quale non richiede un particolare costo per il dosaggio dei reagenti, perché utilizzati solo per il lavaggio della membrana 1 volta a settimana circa. Richiede però una quantità di energia da non

sottovalutare e consente di dimezzare i costi relativi alla gestione del fango che risultano, comunque, non essere una problematica economica principale, in questa fase di processo.

Lo scenario 2 risulta abbastanza critico in termini di costi operativi, i quali sono associati, come già esposto in precedenza, all'elevata richiesta energetica. Questa problematica si potrebbe compensare valutando l'opzione di integrare un impianto fotovoltaico in modo tale da ridurre notevolmente il costo operativo, però andrebbe considerato anche qui il rispettivo costo d'investimento relazionandolo nell'ammortamento annuo.

Considerando altre opzioni di risparmio energetico ed economico, l'ozonizzazione potrebbe anche essere combinata diversamente: utilizzata sia sul trattamento terziario e sia sul trattamento dei fanghi per ridurre un'altra fase industriale particolare, oppure utilizzato in partenza come processo secondario, previo pre-trattamenti.

Infine, lo scenario 1 risulta quello più costoso in costi operativi, perché comporta il dosaggio di molti reagenti che pesano sia in termini ambientali che economici. Nonostante questo però, prevale tra le scelte aziendali, perché non prevede un costo d'investimento elevato.

Quindi, complessivamente l'analisi suggerisce che un investimento sullo scenario 3 comporterebbe vantaggi sia ambientali che economici. D'altro canto gli scenari 4 e 2 possiedono dei vantaggi tecnici per i quali vale la

pena investire sulla base del grado di depurazione che si desidera raggiungere. In combinazione con impianti fotovoltaici rappresenterebbero dei processi sostenibili a livello ambientale ed economico.

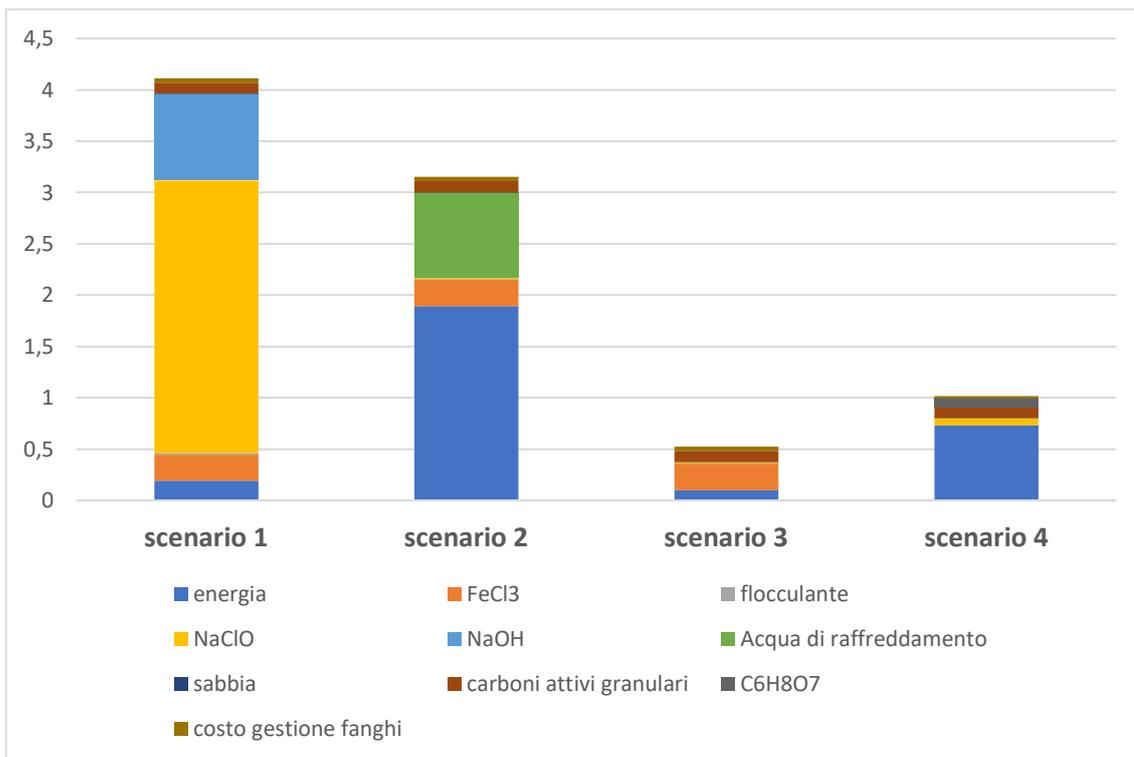


Fig. 4.3.3 Costi operativi per ogni scenario di trattamento

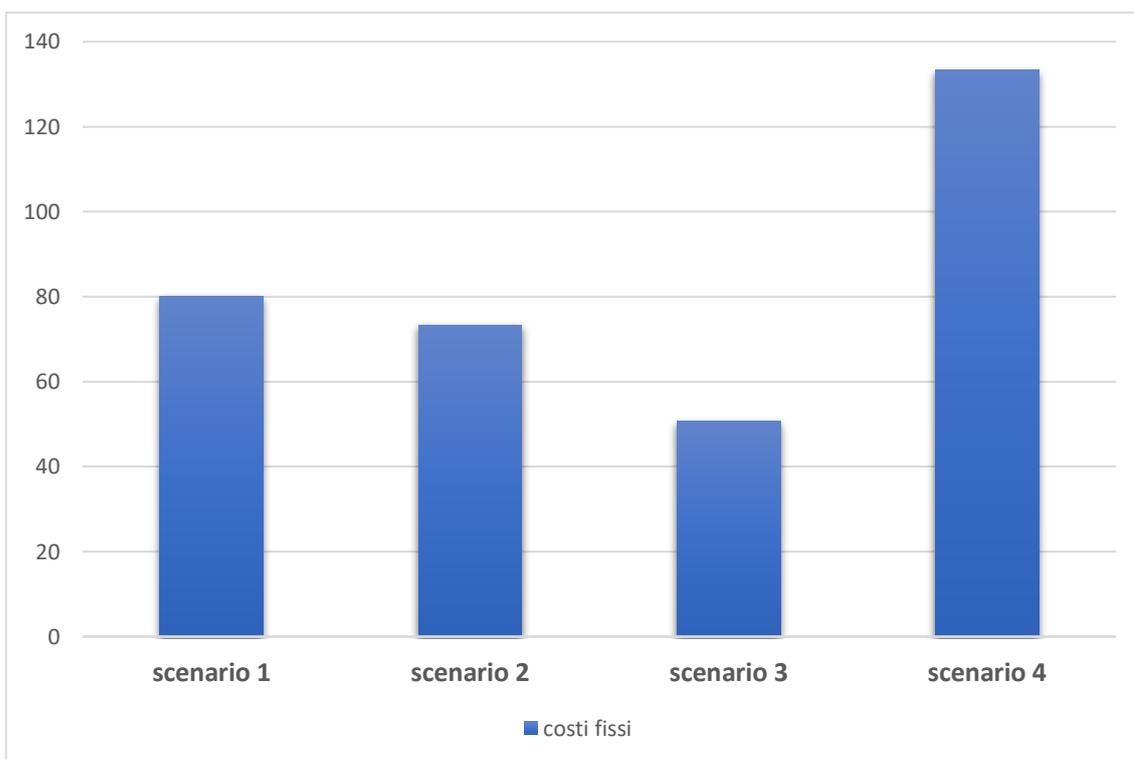


Fig. 4.3.4 Costi fissi di ammortamento in 5 anni su ogni scenario per 1 m³ di refluo trattato.

5 CONCLUSIONI

Lo studio ha dimostrato come nella scelta impiantistica di una tipologia di trattamento, un'analisi ambientale con approccio LCA combinata con un'analisi economica possano essere di grande riferimento.

Nel caso specifico, è emerso come un possibile vantaggio possa derivare dalla sostituzione dell'attuale scenario 1 con una tecnologia di adsorbimento a carboni attivi granulari. Va precisato comunque che questo sistema è un trattamento terziario di affinamento e finitura delle acque, quindi il refluo in ingresso in questa ultima fase deve essere già ben degradato; non vi è necessità di trattamenti terziari preliminari a patto che il trattamento secondario sia molto efficiente. La scelta va sempre integrata con conoscenze tecniche legate anche alla specificità del refluo.

È evidente che il presente studio prende in considerazione il solo trattamento terziario e che i risultati presentati sono ad esso riferiti.

Per un'analisi più completa capace di orientare le scelte dell'impianto occorrerebbe ampliare i confini del sistema all'intero del trattamento acque. Tuttavia, il presente lavoro rappresenta un ottimo strumento, perché prova l'efficacia di un approccio olistico capace di integrare gli aspetti tecnici con quelli della sostenibilità.

Da questo studio sono emersi, quindi, vari metodi di trattamento delle acque reflue farmaceutiche che hanno contribuito notevolmente alla nostra conoscenza sulla loro gestione.

Si può pertanto concludere che per un utilizzo sostenibile delle acque, la ricerca è necessaria in questo settore per continuare a migliorare l'efficienza del trattamento, indirizzare studi identificando la degradazione specifica per certe sostanze e determinare il costo ambientale ed economico e la fattibilità delle applicazioni su vasta scala. Dovrebbero essere prese in considerazione analisi approfondite sulle caratteristiche del sistema per comprenderne i vantaggi o i limiti da una prospettiva individuale e globale. C'è anche interesse nell'accoppiare i trattamenti secondo diverse configurazioni, ad esempio accoppiare le AOP con trattamenti a carbone attivo.

Benché non sia oggetto della presente tesi, una riflessione andrebbe fatta sul problema di inquinamento nelle acque, che non può essere risolto -anche se notevolmente alleggerito- semplicemente adottando misure di fine ciclo. Le misure alla fonte come la sostituzione di sostanze chimiche critiche e la riduzione del consumo di materie prime dovrebbero continuare a essere perseguite come priorità assoluta.

Dunque, è necessario lo sviluppo di soluzioni in tutte le fasi dei processi produttivi che comportano impiego di acqua, occorre porre maggiore enfasi

su approcci finalizzati al riutilizzo, al recupero ed al riciclo, in un'ottica di economia circolare e minimizzando la produzione di flussi di rifiuto da inviare a smaltimento finale.

BIBLIOGRAFIA

M. Naveen Kumar (2020) - Avanzamenti nel trattamento delle acque reflue - Edizioni Sapienza.

Bernardini C. (2021) - Il settore farmaceutico in Italia
<https://www.adicu.it/2021/01/03/il-settore-farmaceutico-in-italia/>

Ferrucci F. (2020) - Come sta cambiando l'industria farmaceutica in Italia
<https://crasecrets.com/come-sta-cambiando-lindustria-farmaceutica-in-italia/>

Attucci P. (2020) La depurazione degli scarichi industriali Fast Ambiente Academy
<https://fast.mi.it/events/la-depurazione-degli-scarichi-industriali-3/>

E. Benacci, COMPENDIO DI DIRITTO DELL'AMBIENTE, Parte Terza – Edizioni Giuridiche.

Kawamura, Susumu. "Integrated Design of Water Treatment Facilities. New York: John Wiley & Sons." (1991).

Metcalf, Eddy, Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse, 1991- 3rd Edition, Singapore

R. Rodriguez, J.J.Sword, M.I. Relative, J.A. Melero, F. Martinez, R. Molina (2016). Comparative life cycle assessment (LCA) study of heterogeneous and homogeneous Fenton processes for the treatment of pharmaceutical wastewater. In *Journal of Cleaner Production* (Volume 124, pp. 21-29). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.064>

- Chang, C. Y., Chang, J. S., Vigneswaran, S., & Kandasamy, J. (2008). Pharmaceutical wastewater treatment by membrane bioreactor process - a case study in southern Taiwan. *Desalination*, 234(1–3), 393–401.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.109>
- Deegan, A. M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J., & Morrissey, A. (2011). Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *Int. J. Environ. Sci. Tech*, 8(3), 649–666.
- Höfl, C., Sigl, G., Specht, O., Wurdack, I., & Wabner, D. (1997). Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: A comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Water Science and Technology*, 35(4), 257–264. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00033-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00033-4)
- Ikehata, K., & Li, Y. (2018). Ozone-Based Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 115–134). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00005-X>
- Li, Y., Zhang, S., Zhang, W., Xiong, W., Ye, Q., Hou, X., Wang, C., & Wang, P. (2019). Life cycle assessment of advanced wastewater treatment processes: Involving 126 pharmaceuticals and personal care products in life cycle inventory. *Journal of Environmental Management*, 238, 442–450.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.118>
- Mamathoni, P., & Harding, K. G. (2021). Environmental performance of extended activated sludge and sequential batch reactor using life cycle assessment. *Cleaner Environmental Systems*, 2. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100039>
- Mannina, G., Cosenza, A., & Rebouças, T. F. (2020). A plant-wide modelling comparison between membrane bioreactors and conventional activated sludge. *Bioresource Technology*, 297. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122401>
- Zang, Y., Li, Y., Wang, C., Zhang, W., & Xiong, W. (2015). Towards more accurate life cycle assessment of biological wastewater treatment plants: A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 107, pp. 676–692). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.060>

Spyros Foteinis, JoseMaria Monteagudo, Antonio Durán, Efthalia Chatzisyneon (2018) . Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale. In *Science of The Total Environment* (Volume 612, pp. 605-612). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.277>

Duduku Saidulu, Abhradeep Majumder, Ashok Kumar Gupta (2021). A systematic review of moving bed biofilm reactor, membrane bioreactor, and moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment: Comparison of research trends, removal mechanisms, and performance. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Volume 9, Issue 5) Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106112>

Tove A. Larsen, Judit Lienert, Adriano Joss, Hansruedi Siegrist (2004). How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. In *Journal of Biotechnology* (Volume 113, pp. 295-304) Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.03.033>

Muhammad Saleem (2007). Pharmaceutical wastewater treatment: physicochemical study. In *Journal of Research (Science)* (Vol. 18, No. 2, pp. 125-134)

Yi Li, Shanxue Zhang, Wenlong Zhang, Wei Xiong, Quanliang Ye, Xing Hou, Chao Wang, Peifang Wang (2019). Life cycle assessment of advanced wastewater treatment processes: Involving 126 pharmaceuticals and personal care products in life cycle inventory. In *Journal of Environmental Management* (Volume 238 pp. 442- 450) Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.118>

Phathutshedzo Mamathoni, Kevin G. Harding (2021). Environmental performance of extended activated sludge and sequential batch reactor using life cycle assessment. In *Cleaner Environmental Systems* (Volume 2) Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100039>

SITOGRAFIA

National Geographic: [Crisi dell'acqua dolce | National Geographic](#)

[Summit of the Americas - United States Department of State](#)

United Nations: [THE 17 GOALS | Sustainable Development \(un.org\)](#)

Commissione europea: [sito web ufficiale \(europa.eu\)](#)

C. Europa, 2013/179/UE- Raccomandazione relativa all'uso di metodologie comuni per misurare e comunicare le prestazioni ambientali nel corso del ciclo di vita dei prodotti e delle organizzazioni, 2013

E. C.-J. r. centre, Product Environmental Footprint (PEF) Guide, 2012: [European Platform on LCA | EPLCA \(europa.eu\)](#)

ISPRA: <https://www.isprambiente.gov.it/it/attivita/acqua/la-depurazione-delle-acque-reflue/trattamenti-biologici>

Decreto legislativo 152/06: “Norma in materia ambientale”, testo Unico, Gazzetta ufficiale n.88 del 14.04.2006 – supplemento ordinario n. 96

[Dati e numeri del settore farmaceutico in italia - Uno studio iCRIBIS | iCRIBIS](#)

Report ISTAT “Utilizzo e qualità della risorsa idrica in Italia” 2015

Farindustria: [I numeri dell'industria farmaceutica in Italia – Farindustria](#)

Valli Gestioni Ambientali: [valli-ambiente.it](#)

Azu water srl: <https://www.azuwater.it/category/trattamento-acque-reflue-industriali/equalizzazione-omogeneizzazione/>

Edil impianti: [Impianto Biologico Ossidazione Totale Fanghi Attivi da 10 a 300 a.e. \(edilimpianti.it\)](#)

Opera costruzioni generali: [OPERA CG – Building General Contractor](#)

Logisticon: <https://www.logisticon.com/en/sectors/chemicals/>

Hydro Italia: <https://www.hydroitalia.com/impianti/impianti-biologici/>

Veolia water technologies: <https://www.veoliawatertechnologies.it/>

Lenntech: <https://www.lenntech.it/>

Biowaste: <https://biowaste.it/trattamento-delle-acque/impianti-chimico-fisici/>

Condoroil chemical: https://condoroil.com/IT/prodotti_condoroil.asp?t=1

ISO, Valutazione del ciclo di vita, Definizione e Linee guida, 2018

C. Europea, 2013/179/UE- Raccomandazione relativa all'uso di metodologie comuni per misurare e comunicare le prestazioni ambientali nel corso del ciclo di vita dei prodotti e delle organizzazioni, 2013

E. C.-J. r. centre, Product Environmental Footprint (PEF) Guide, 2012

Ingegneria ecologica: [Sperimentazione e ricerca \(ingecosrl.it\)](http://www.ingecosrl.it)

Andion Global: <https://www.andionglobal.com/it/tecnologia-trattamento-delle-acque-reflue/>

Osmo sistemi – tecnologie trattamento acque: <https://osmosistemi.it/it/tecnologie-filtrazione/>

Vefim: <https://www.vefim.it/it/prodotti/carboni-attivi/carboni-attivi-per-acqua-granulari>

Centor depurazione acque: <https://centrodepurazione.com/carbone-attivo/>

Ecochimica Stingo S.r.l.: <https://www.ecochimicastingo.it/it/impianti/acque-reflue-2/>