

UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

Corso di Laurea

SCIENZE AMBIENTALI E PROTEZIONE CIVILE

PRESENZA DI CONTAMINANTI EMERGENTI NELLE ACQUE REFLUE URBANE E LA LORO RIMOZIONE ATTRAVERSO TRATTAMENTI BIOLOGICI SEGUITI DA OZONAZIONE

OCCURRENCE OF EMERGING POLLUTANGS IN URBAN WASTEWATER AND THEIR REMOVAL THROUGH BIOLOGICAL TREATMENT FOLLOWED BY OZONATION

Tesi di Laurea di:

Jonathan Bruciati

Docente Referente Chiar.ma Prof.ssa

Francesca Beolchini

Sessione straordinaria

2019/2020

Università Politecnica delle Marche Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente

Corso di Scienze Ambientali e Protezione Civile

PRESENZA DI CONTAMINANTI EMERGENTI NELLE ACQUE DI SCARICO URBANE E LA LORO RIMOZIONE ATTRAVERSO TRATTAMENTI BIOLOGICI SEGUITI DA OZONAZIONE

Tesi di Laurea di Jonathan Bruciati Docente Referente Prof.ssa Francesca Beolchini

Riassunto

- 1. Introduzione
- 2. Descrizione impianto e trattamento campioni
- 2.1 Cromatografia liquida Qtrap Spettrometria di massa
- 2.2 Gas Cromatografia / Spettrometria di massa
- 2.3 Altre analisi
- 2.4 Ozonazione
- 3 Risultati e discussione
- 3.1 Rimozione in STP
- 3.2 Rimozione mediante ozonazione

Introduzione











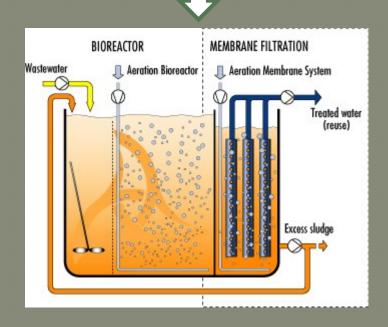


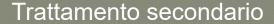


Difficoltà nella rimozione causa accumulo ed espansione in ambiente

Introduzione

Potenziamento impianto di depurazione (STP) con implementazione nuove tecnologie

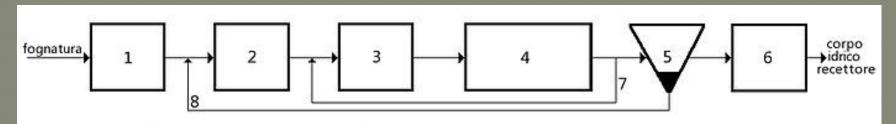






Trattamento terziario

Descrizione impianto e trattamento campioni



IMPIANTO PER IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE

- 1: filtrazione, disoleazione, desabbiatura (trattamento primario)
- 2: vasca anossica di rilascio del fosforo
- 3: vasca anossica di denitrificazione
- 4: vasca di aerazione

- 5: sedimentatore
- 6: disinfezione e abbattimento inquinanti particolari
- 7: ricircolo miscela aerata nitrificata
- 8: liquame e fango di ricircolo

Lo schema rappresenta un impianto di depurazione di acque reflue di tipo dometsico/industriale.

I dati della ricerca fanno riferimento all'impianto di Alcara de Henares (Madrid).

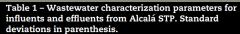
Descrizione impianto e trattamento campioni

Cromatografia liquida/spettrometria di massa

Gas cromatografia/spettrometria di massa



Altre analisi



Parameters	Influent	Effluent		
рН	7.54 (0.24)	7.63 (0.17)		
TSS (mg/L)	67.8 (40.9)	7.5 (9.3)		
Turbidity (NTU)	65 (14)	5.3 (4.4)		
Conductivity (µS/cm)	703 (139)	589 (131)		
COD (mg/L)	269 (50)	59 (24)		
BOD ₅ (mg/L)	42 (17)	7.8 (3.7)		
TOC (mg/L)	-	6.9 (1.4)		
Total-P (mg/L)	4.8 (0.3)	0.82 (1.34)		
N-NO ₃ (mg/L)	0.50 (0.47)	3.7 (2.3)		
N–NH ₄ (mg/L)	14.7 (5.6)	8.5 (1.8)		
Sulphate (mg/L)	100 (36)	107 (30)		
Chloride (mg/L)	74.2 (24.0)	78.8 (21.4)		
Sodium (mg/L)	60.2 (13.0)	60.3 (10.6)		
Potassium (mg/L)	23.6 (15.1)	11.3 (1.5)		
Magnesium (mg/L)	17.8 (3.7)	17.0 (2.4)		
Calcium (mg/L)	45.3 (8.0)	37.5 (3.8)		
Alkalinity (mg/L CaCO ₃)	-	472 (39)		



Ozonazione

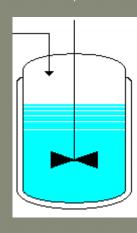


Table 2 - Concentrations of pollutants in the influent and effluent of the studied STP calculated for compounds detected over LOQ in at least four influent samples along the monitoring programme. Averages and removal efficiencies have been calculated excluding concentrations below LOQ.

Compound	pKa ^a		fluent (ng/L)		Ef	Removal		
		Maximum	Minimum	Average	Maximum	Minimum	Average	efficiency (%)
4-aminoantipyrine (4-AA)	4.3	3325	262	1517	2253	127	676	55.4
4-methylaminoantipyrine (4-MAA)	4.3	1894	314	880	1098	34	291	66.9
Acetaminophen	9.4	37 458	1571	23 202	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>100</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>100</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>100</td></loq<>	100
Antipyrine	1.4	72	<loq< td=""><td>40</td><td>58</td><td><loq< td=""><td>27</td><td>32.8</td></loq<></td></loq<>	40	58	<loq< td=""><td>27</td><td>32.8</td></loq<>	27	32.8
Atenolol	9.6	2432	660	1197	2438	517	1025	14.4
Bezafibrate	3.3	361	48	141	280	33	128	9.1
Benzophenone-3	7.6	904	<loq< td=""><td>393</td><td>121</td><td><loq< td=""><td>86</td><td>78.2</td></loq<></td></loq<>	393	121	<loq< td=""><td>86</td><td>78.2</td></loq<>	86	78.2
Caffeine	10.4	65 625	5010	22849	1589	<loq< td=""><td>1176</td><td>94.9</td></loq<>	1176	94.9
Carbamazepine	13.9	173	106	129	173	69	117	9.5
Ciprofloxacin	8.9	13 625	160	5524	5692	<loq< td=""><td>2378</td><td>57.0</td></loq<>	2378	57.0
Clofibric acid	3.2	127	<loq< td=""><td>26</td><td>91</td><td><loq< td=""><td>12</td><td>54.2</td></loq<></td></loq<>	26	91	<loq< td=""><td>12</td><td>54.2</td></loq<>	12	54.2
Codeine	8.2	2087	150	521	319	<loq< td=""><td>160</td><td>69.3</td></loq<>	160	69.3
Diclofenac	4.2	561	<loq< td=""><td>232</td><td>431</td><td>6</td><td>220</td><td>5.0</td></loq<>	232	431	6	220	5.0
Diuron	NA	196	30	109	81	2	42	61.5
Erythromycin	8.9	2310	<loq< td=""><td>346</td><td>760</td><td><loq< td=""><td>331</td><td>4.3</td></loq<></td></loq<>	346	760	<loq< td=""><td>331</td><td>4.3</td></loq<>	331	4.3
Fenofibric acid	2.9	117	<loq< td=""><td>79</td><td>129</td><td><loq< td=""><td>78</td><td>1.3</td></loq<></td></loq<>	79	129	<loq< td=""><td>78</td><td>1.3</td></loq<>	78	1.3
Fluoxethine	10.1	1827	<loq< td=""><td>585</td><td>929</td><td>34</td><td>223</td><td>61.9</td></loq<>	585	929	34	223	61.9
Furosemide	3.9	1051	<loq< td=""><td>413</td><td>666</td><td><loq< td=""><td>166</td><td>59.8</td></loq<></td></loq<>	413	666	<loq< td=""><td>166</td><td>59.8</td></loq<>	166	59.8
Galaxolide	-	24971	<loq< td=""><td>10022</td><td>2766</td><td><loq< td=""><td>1225</td><td>87.8</td></loq<></td></loq<>	10022	2766	<loq< td=""><td>1225</td><td>87.8</td></loq<>	1225	87.8
Gemfibrozil	4.7	17 055	415	3525	5233	3	845	76.0
Hydrochlorothiazide	7.9	10018	617	2514	1702	679	1176	53.2
Ibuprofen	4.9	4113	<loq< td=""><td>2687</td><td>653</td><td><loq< td=""><td>135</td><td>95.0</td></loq<></td></loq<>	2687	653	<loq< td=""><td>135</td><td>95.0</td></loq<>	135	95.0
Indomethacine	4.5	113	<loq< td=""><td>42</td><td>59</td><td>20</td><td>37</td><td>11.1</td></loq<>	42	59	20	37	11.1
Ketoprofen	4.5	801	<loq< td=""><td>441</td><td>539</td><td>277</td><td>392</td><td>11.2</td></loq<>	441	539	277	392	11.2
Ketorolac	3.5	2793	<loq< td=""><td>407</td><td>607</td><td><loq< td=""><td>228</td><td>43.9</td></loq<></td></loq<>	407	607	<loq< td=""><td>228</td><td>43.9</td></loq<>	228	43.9
Mefenamic acid	4.2	220	101	141	163	87	138	1.8
Metoprolol	9.6	52	<loq< td=""><td>20</td><td>38</td><td><loq< td=""><td>19</td><td>6.5</td></loq<></td></loq<>	20	38	<loq< td=""><td>19</td><td>6.5</td></loq<>	19	6.5
Metronidazole	2.4	165	44	90	127	<loq< td=""><td>55</td><td>38.7</td></loq<>	55	38.7
N-acetyl-4-amino-antipiryne (4-AAA)	4.6	22 200	1760	8333	6745	<loq< td=""><td>4489</td><td>46.1</td></loq<>	4489	46.1
Naproxen	4.2	5228	1196	2363	2208	359	923	60.9
N-formyl-4-amino-antipiryne (4-FAA)	5.0	71 000	1005	17 579	27 444	<loq< td=""><td>5593</td><td>68.2</td></loq<>	5593	68.2
Nicotine	8.0	11671	<loq< td=""><td>4368</td><td>158</td><td><loq< td=""><td>81</td><td>98.7</td></loq<></td></loq<>	4368	158	<loq< td=""><td>81</td><td>98.7</td></loq<>	81	98.7
Ofloxacin	7.9	5286	848	2275	1651	<loq< td=""><td>816</td><td>64.1</td></loq<>	816	64.1
Omeprazole	7.1	2134	57	365	922	<loq< td=""><td>334</td><td>8.5</td></loq<>	334	8.5
Paraxanthine	8.5	98 500	4547	26722	1796	<loq< td=""><td>836</td><td>96.9</td></loq<>	836	96.9
Propanolol	9.4	61	12	36	57	<loq< td=""><td>36</td><td>1.0</td></loq<>	36	1.0
Ranitidine	1.9	1466	<loq< td=""><td>524</td><td>942</td><td><loq< td=""><td>360</td><td>31.2</td></loq<></td></loq<>	524	942	<loq< td=""><td>360</td><td>31.2</td></loq<>	360	31.2
Sulfamethoxazole	5.7	530	162	279	370	104	231	17.3
Tonalide	-	1932	<loq< td=""><td>952</td><td>315</td><td><loq< td=""><td>146</td><td>84.7</td></loq<></td></loq<>	952	315	<loq< td=""><td>146</td><td>84.7</td></loq<>	146	84.7
Triclosan	7.8	2417	<loq< td=""><td>860</td><td>512</td><td><loq< td=""><td>219</td><td>74.5</td></loq<></td></loq<>	860	512	<loq< td=""><td>219</td><td>74.5</td></loq<>	219	74.5
Trimethoprim	6.8	197	78	104	148	<loq< td=""><td>99</td><td>5.1</td></loq<>	99	5.1

Nella tabella sono elencati e descritti tutti i principali inquinanti rilevati riportandone la concentrazione prima e dopo il trattamento secondario con relativa efficacia di rimozione in percentuale.

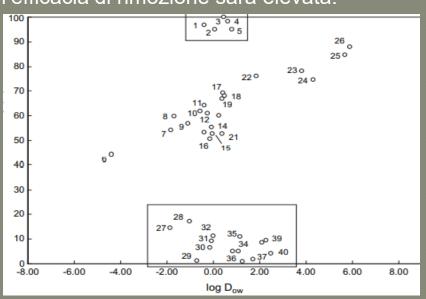
Rimozione in STP

Durante il trattamento secondario i PPCP si spartiscono nella fase solida del refluo oppure rimangono in forma disciolta; ciò dipende dall'idrofobicità della molecola. Per le molecole neutre l'idrofobicità dipende dal Kow, mentre per le molecole non neutre va considerato l'equilibrio acido-base.

Nel nostro caso l'efficacia di rimozione è strettamente correlata (per la maggior parte dei composti) al Dow; più il coefficiente è elevato più l'efficacia di rimozione sarà elevata.

$$D_{ow} = \frac{K_{ow}}{1 + 10^{pH - pKa}}$$
 \longrightarrow Per composti acidi

$$D_{ow} = \frac{K_{ow}}{1 + 10^{pKa - pH}} \longrightarrow \text{Per composti basici}$$



Ozonation time (min)	LOQª	0	2	4	6	10	15	Ozone doses for remotion	k _R (M ⁻¹ s ⁻¹
3-(4-methylbenzylidene) camphor	39	55	50	65	39	72	54	Not removed	
4-aminoantipyrine	19	58	-	-	-	-	-	<50 μM	
4-methylaminoantipyrine (4-MAA)	2	389	-	-	-	-	-	<50 μM	
Antipyrine	8	30	16	-	-	-	-	<90 μM	
Atenolol	3 12	911 235	655	265	24	-	-	<220 μM	
Azithromycin	33	123	- 89	100	102	119	119	<50 µM Not removed	
Benzophenone-3 Bezafibrate	33 4	123	72	67	37	119	4	Still detected	3260 ± 780
bezanbrate	*	115	12	6/	3/	15	**	at 340 µM	3200 ± 780
Carbamazepine	1	106	17	2	_	_	_	<130 μM	
Carbamazepine epoxide	9	32	23	19	13	_	_	<220 μM	
Ciprofloxacin	5	522	334	28	_	_	_	<130 μM	
Citalopram hydrobromide	2	60	31	4	_	_	_	<130 μM	
Clarithromycin	5	39	_	_	_	_	_	<50 μM	
Codeine	5	378	_	_	_	_	_	<50 μM	
Cotinine	12	100	61	54	48	38	28	28% remained	680 ± 29
								for 340 μM	
Diclofenac	1	433	_	-	-	-	-	<50 μM	
Diuron	1	100	60	46	25	6	1	Still detected	3890 ± 200
								at 340 µM	
Erythromycin	10	72	16	-	-	-	-	<90 μM	
Ethylkexyl methoxycinnamate	15	234	274	322	231	214	204	Not removed	
Famotidine	14	1045	-	-	-	-	-	<50 μM	
Fluoxethine	2	17	-	-	-	-	-	<50 μM	
Furosemide	82	840	-	-	-	-	-	<50 μM	
Galaxolide	23	1486	749	552	178	196	173	83% for 340 μM	
Gemfibrozil	1	332	50	18	19	15	15	95% for 340 μM	
Hydrochlorothiazide	1	707	461	199	-	-	-	<130 μM	
Indomethacine	2	37	_	-	-	-	_	<50 μM	
Ketoprofen	2	162	156	102	68	18	3	Still detected	3040 ± 770
Ketorolac	2	533	165		_			at 340 μM	
				-		-	-	<90 μM	
Lansoprazole Lincomycin	9	337 12	162	84	32	-	-	<220 μM <50 μM	
Loratadine	1	29	18	7	2	_	-	<50 μM <220 μM	
Mefenamic acid	2	59	18	_	_	_	_	<220 μM <50 μM	
Metoprolol	3	27	17	5	_			<130 μM	
Metronidazole	3	113	73	85	56	14	3	Still detected	3100 ± 780
Metronidazole	3	113	/3	83	36	146	3	at 340 µM	3100 ± 780
Musk xylene	3	89	92	95	89	98	91	Not removed	
Musk ketone	36	123	125	140	95	105	76	38% for 340 μM	
N-acetyl-4-aminoantipyrine (4-AAA)	50	8605	2419	101	_	_	_	<130 μM	
Naproxen	12	109	_	_	_	_	_	<50 μM	
N-formyl-4-aminoanttipyrine (4-FAA)	17	1776	471	21	_	_	_	<130 μM	
Nicotine	4	81	12	10	13	10	14	Still detected	
								at 340 µM	
Norfloxacin	8	38	56	_	_	_	_	<90 μM	
Octocrylene	16	114	115	113	81	95	91	20% for 340 μM	
Ofloxacin	3	3594	276	18	11	9	10	Still detected	
								at 340 µM	
Omeprazole	3	1015	231	7	-	_	-	<130 µM	
Primidone	5	80	86	65	40	_	-	<220 μM	
Propanolol	2	32	7	-	-	-	-	<50 μM	
Propyphenazone	2	23	_	-	-	-	-	<90 μM	
Ranitidine	2	111	3	-	-	-	-	<90 μM	
Sulfamethoxazole	8	95	39	19	15	-	-	<220 μM	
Sulfapyridine	12	50	-	-	-	-	-	<50 μM	
Tonalide	19	188	131	130	53	67	53	72% for 340 µM	
Triclosan	52	246	55	72	79	70	53	Still detected	
								at 340 μM	
Trimethoprim	2	73	7	-	-	-	-	<90 μM	
Venlafaxine	6	179	127	21	_	-	_	<130 µM	

Rimozione mediante ozonazione La reazione prevede la rimozione dei composti organici disciolti mediante l'azione ossidativa dell'ozono e del

radicale ossidrile.

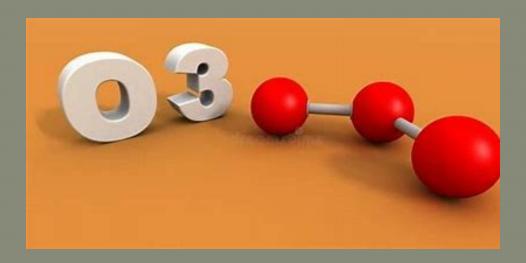
$$-\frac{dC_i}{dt} = Ko_3C_iCo_3 + K_{HO}.C_iC_{HO}.$$

Per alcuni composti il contributo dell'ozono sarà minore rispetto a quello del radicale; ciò è dato dalla tipologia di inquinante e dal pH del refluo.

La maggior parte degli inquinanti viene eliminata con efficienza dell'86% con concentrazioni di ozono da 90μM a 340μM.

I trattamenti con ozono mostrano eccellenti risultati per quanto riguarda la rimozioni delle singole molecole di inquinanti, determinando una cinetica di secondo ordine per la maggior parte degli inquinanti. Tuttavia non tutti i composti vengono facilmente eliminati in quanto presentano elevata resistenza all'azione ossidante dell'ozono e del radicale ossidirile.

Dall'altra parte però alcuni composti che erano refrattari ai trattamenti biologici hanno mostrato un'elevata rimozione anche a basse quantità di ozono.



Grazie per l'attenzione