

UNIVERSITÀ DI PISA



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di laurea in ingegneria idraulica, dei trasporti e del territorio

Tesi di laurea specialistica

Analisi sperimentale dei tassi di rimozione di PPCP nei processi di fitodepurazione a flusso subsuperficiale

Relatore:

Prof. Ing. Renato Iannelli

Correlatori:

Prof. Fabrizio Cinelli

Prof. Grazia Masciandaro

Studente:

Guido Cioli

Anno Accademico 2011/2012

Indice Generale

<i>Indice delle Tabelle</i>	IV
<i>Indice dei Grafici</i>	VI
<i>Indice delle Figure</i>	IX
<i>Ringraziamenti</i>	XI
<i>Riassunto analitico</i>	XII
<i>Cap. 1 – Introduzione</i>	1
<i>Cap. 2 – La fitodepurazione per il trattamento delle acque reflue</i>	3
<i>2.1 Tipologie impianti di fitodepurazione</i>	6
<i>2.2 Situazione degli impianti in Italia</i>	11
<i>2.3 Efficienza dei sistemi di fitodepurazione</i>	
<i>Cap. 3 – La pericolosità degli inquinanti PPCPs presenti negli scarichi urbani</i>	16
<i>3.1 La carbamazepina</i>	18
<i>3.1.1 Effetti delle concentrazioni ambientali del farmaco antiepilettico carbamazepina sui biomarcatori e cAMP-mediata delle cellule di segnalazione nel “Mytilus galloprovincialis”</i>	19
<i>3.1.2 Difficoltà di rimozione della CBZ negli impianti di depurazione</i>	21
<i>3.2 Il Paracetamolo</i>	23
<i>3.2.1 Studio di ossidazione elettrochimica del paracetamolo</i>	24
<i>3.2.2 Studio di ossidazione fotocatalitica del paracetamolo</i>	27
<i>Cap. 4 – Obiettivi della sperimentazione</i>	29

Cap. 5 – Materiali e metodi.....	33
5.1 Prove a scala di laboratorio.....	36
5.1.1 Prove di misurazione del pH.....	36
5.1.2 Prove di misurazione della conducibilità elettrica.....	37
5.1.3 Prove di misurazione dell'ammoniaca.....	37
5.1.4 Prove di misurazione dei nitrati.....	38
5.1.5 Prove di misurazione dei fosfati.....	40
5.1.6 Prove di misurazione dei metalli.....	40
5.1.7 Prove di misurazione dei PPCPs.....	44
Cap. 6 – Evapotraspirazione delle piante.....	45
6.1 Dati pluviometrici.....	45
6.2 Concetti base dell'evapotraspirazione.....	48
6.2.1 funzioni dell'acqua nella pianta.....	49
6.2.2 influenza del clima sull'evapotraspirazione.....	50
6.2.3 stima dell'evapotraspirazione.....	51
Cap. 7 – Risultati e discussione.....	65
7.1 Risultati pH e conducibilità.....	65
7.2 Risultati ammoniaca e nitrati.....	68
7.3 L'Adsorbimento.....	78
7.3.1 I fondamenti del processo di adsorbimento.....	79
7.3.2 Isoterme di adsorbimento.....	81
7.3.2.1 Isoterma lineare.....	83
7.3.2.2 Isoterma di Langmuir.....	84
7.3.2.3 Isoterma di Freundlich.....	86
7.3.2.4 Isoterma di BET.....	87
7.3.3 I fattori che influenzano il processo.....	88
7.3.3.1 Area superficiale.....	88
7.3.3.2 Adsorbato.....	89
7.3.3.3 pH.....	90
7.3.3.4 Temperatura.....	91

<i>7.4 Risultati fosforo.....</i>	<i>92</i>
<i>7.5 Risultati metalli pesanti.....</i>	<i>96</i>
<i>7.6 Risultati PPCPs.....</i>	<i>105</i>
<i>Cap. 8 – Conclusioni.....</i>	<i>109</i>
<i>Bibliografia.....</i>	<i>112</i>

Indice Tabelle

Tabella 4.1 Elenco dei composti chimici con le rispettive quantità dosate utilizzate nella sintetizzazione della soluzione madre.....	32
Tabella 4.2 Suddivisione degli intervalli di campionamento.....	35
Tabella 6.1 Quaderno dell'Arsia 5/2004 per il calcolo del coefficiente ke	52
Tabella 6.2 parametrob _i in funzione della latitudine e dei mesi dell'anno.....	56
Tabella 6.3 Valori teorici di ETP.....	57
Tabella 6.4 I° Bilancio volumi immessi e uscenti.....	58
Tabella 6.5 II° Bilancio volumi immessi e uscenti.....	58
Tabella 6.6 III° Bilancio volumi immessi e uscenti.....	59
Tabella 6.7 IV° Bilancio volumi immessi e uscenti.....	59
Tabella 6.8 V° Bilancio volumi immessi e uscenti.....	59
Tabella 6.9 VI° Bilancio volumi immessi e uscenti.....	60
Tabella 6.10 VII° Bilancio volumi immessi e uscenti.....	60
Tabella 6.11 VIII° Bilancio volumi immessi e uscenti.....	60
Tabella 7.1 Dati numerici riassuntivi dell'ammoniaca nelle acque di post trattamento delle piante.....	70
Tabella 7.2 Dati numerici riassuntivi dei nitrati nelle acque di post trattamento delle piante.....	73
Tabella 7.3 Dati numerici riassuntivi dell'ammoniaca nelle acque di post trattamento del controllo.....	75
Tabella 7.4 Dati numerici riassuntivi dei nitrati nelle acque di post trattamento del controllo.....	77
Tabella 7.5 Dati numerici riassuntivi del fosforo nelle acque di post trattamento delle piante.....	93
Tabella 7.6 Dati numerici riassuntivi del fosforo nelle acque di post trattamento del controllo.....	95
Tabella 7.7 Dati numerici riassuntivi del rame nelle acque di post trattamento delle piante.....	97
Tabella 7.8 Dati riassuntivi dello zinco nelle acque di post trattamento delle piante.....	98

Tabelle 7.9 Dati numerici riassuntivi del rame e dello zinco nelle acque di post trattamento del controllo.....	103
Tabelle 7.10 Dati numerici riassuntivi della carbamazepina nelle acque di post trattamento delle piante.....	106
Tabelle 7.11 Dati numerici riassuntivi della carbamazepina nelle acque di post trattamento del controllo.....	108

Indice Grafici

Grafico 2.1 Distribuzione degli impianti di fitodepurazione nei paesi europei.....	4
Grafico 2.2 Tipologie impiantistiche.....	13
Grafico 3.1 Concentrazione carbamazepina $\mu\text{g}/\text{L}$	20
Grafico 3.2 Livelli di cAMP in differenti tessuti dei mitili esposti a carbamazepina....	20
Grafico 3.3 Attività di PKA in differenti tessuti di mitili esposti a carbamazepina	21
Grafico 3.4 Confronto tra le concentrazioni affluenti ed effluenti di carbamazepina in impianti a scala di laboratorio (L1-L4) e a tra 11 STP relativo alla concentrazione c_0 corrispondente dell' affluente.....	22
Grafico 3.5 Confronto tra le concentrazioni (valori medi, deviazione standard) dell' affluente e effluente di un impianto convenzionale a fanghi attivi vegetali (CASP) con 7000 pe e quelle di un bioreattore a membrana (MBR)	23
Grafico 3.6 Scomparsa dell' acetaminofene, nella cella divisa del reattore "plug-flow" in modalità a ricircolo con materiali anodici differenti: Ti/IrO ₂ , Ti/SnO ₂ , e BDD	
Grafico 3.7 Scomparsa di paracetamolo e comparsa di p-benzochinone utilizzando un anodo Ti/IrO ₂ diviso in un reattore con flusso a pistone.....	26
Grafico 3.8 Variazione con la corrente del tasso apparente di scomparsa del paracetamolo in un anodo BDD di un reattore plugflow diviso. Concentrazione iniziale 1.0 mM; velocità del flusso 1 mL/min in modalità ricircolo.....	26
Grafico 3.9 Variazione con la corrente del tasso apparente di scomparsa del paracetamolo in un anodo BDD di un reattore plugflow diviso. Concentrazione iniziale 1.0 mM; corrente applicata 500 mA.....	26
Grafico 3.10 Degradazione del paracetamolo usando 5 condizioni di reazione.....	27
Grafico 6.1 Precipitazioni mese di Dicembre 2011.....	45
Grafico 6.2 Precipitazioni mese di Gennaio 2012.....	46
Grafico 6.3 Precipitazioni mese di Febbraio 2012.....	46
Grafico 6.4 Precipitazioni mese di Marzo 2012.....	46
Grafico 6.5 Precipitazioni mese di Aprile 2012.....	47
Grafico 6.6 Precipitazioni mese di Maggio 2012.....	47

Grafico 6.7 Precipitazioni mese d'Agosto 2012.....	47
Grafico 6.8 ETP mese di Novembre 2011.....	53
Grafico 6.9 ETP mese di Gennaio 2012.....	53
Grafico 6.10 ETP mese di Febbraio 2012.....	54
Grafico 6.11 ETP mese di Marzo 2012.....	54
Grafico 6.12 ETP mese di Aprile 2012.....	54
Grafico 6.13 ETP mese di Maggio 2012.....	55
Grafico 6.14 ETP mese di Giugno 2012.....	55
Grafico 6.15 Confronto ETE Canna Indica con ETmax teorica.....	61
Grafico 6.16 Confronto ETE Carex con ETmax teorica.....	62
Grafico 6.17 Confronto ETE Miscanto con ETmax teorica.....	62
Grafico 6.18 Confronto ETE Phragmites con ETmax teorica.....	63
Grafico 6.19 Confronto ETE Calla con ETmax teorica.....	63
Grafico 7.1 Valori del pH delle acque di post trattamento di tutti i lisimetri e della soluzione madre.....	65
Grafico 7.2 Valori della conducibilità elettrica delle acque di post trattamento di tutti i lisimetri e della soluzione madre.....	68
Grafico 7.3 Valori di abbattimento dell'ammoniaca nel I° periodo di sperimentazione delle piante.....	71
Grafico 7.4 Valori di abbattimento dell'ammoniaca nel II° periodo di sperimentazione delle piante.....	71
Grafico 7.5 Valori di abbattimento dei nitrati nel I° periodo di sperimentazione delle piante.....	74
Grafico 7.6 Valori di abbattimento dei nitrati nel II° periodo di sperimentazione delle piante.....	74
Grafico 7.7 Valori di abbattimento dell'ammoniaca nel I° periodo di sperimentazione del controllo.....	76
Grafico 7.8 Valori di abbattimento dell'ammoniaca nel II° periodo di sperimentazione del controllo.....	76
Grafico 7.9 Valori di abbattimento dei nitrati nel I° periodo di sperimentazione del controllo.....	78

Grafico 7.10 Valori di abbattimento dei nitrati nel II° periodo di sperimentazione del controllo.....	78
Grafico 7.11 Valori di abbattimento dei fosfati nel I° periodo di sperimentazione delle piante.....	94
Grafico 7.12 Valori di abbattimento dei fosfati nel II° periodo di sperimentazione delle piante.....	94
Grafico 7.13 Valori di abbattimento dei fosfati nel I° periodo di sperimentazione del controllo.....	95
Grafico 7.14 Valori di abbattimento dei fosfati nel II° periodo di sperimentazione del controllo.....	96
Grafico 7.15 Valori di abbattimento del rame nel I° periodo di sperimentazione delle piante.....	100
Grafico 7.16 Valori di abbattimento del rame nel II° periodo di sperimentazione delle piante.....	101
Grafico 7.17 Valori di abbattimento dello zinco nel I° periodo di sperimentazione delle piante.....	101
Grafico 7.18 Valori di abbattimento dello zinco nel II° periodo di sperimentazione delle piante.....	102
Grafico 7.19 Valori di abbattimento del rame nel I° periodo di sperimentazione del controllo.....	104
Grafico 7.20 Valori di abbattimento del rame nel II° periodo di sperimentazione del controllo.....	104
Grafico 7.21 Valori di abbattimento dello zinco nel I° periodo di sperimentazione del controllo.....	104
Grafico 7.22 Valori di abbattimento dello zinco nel II° periodo di sperimentazione del controllo.....	105
Grafico 7.23 Valori di abbattimento della carbamazepina nel I° periodo di sperimentazione delle piante.....	107
Grafico 7.24 Valori di abbattimento della carbamazepina nel II° periodo di sperimentazione delle piante.....	107
Grafico 7.25 Valori di abbattimento della carbamazepina nel I° e II° periodo di sperimentazione del controllo.....	108

Indice Figure

Figura 2.1 <i>Trapa</i>	7
Figura 2.2 <i>Elodea canadensis</i>	7
Figura 2.3 <i>Carex acutiformis</i>	7
Figura 2.4 Sistema a flusso sommerso orizzontale.....	9
Figura 2.5 Sistema a flusso sommerso verticale.....	10
Figura 2.6 Sistema a flusso superficiale.....	11
Figura 2.7 Distribuzione statistica impianti di fitodepurazione sul territorio italiano.....	12
Figura 2.8 Pianta dell'impianto di fitodepurazione per il trattamento dei fanghi di dragaggio presso i Navicelli di Pisa.....	14
Figura 3.1 Vie d'immissione nell'ambiente di farmaci per uso umano.....	16
Figura 4.1 Stratigrafia del lisimetro.....	29
Figura 4.2 Specie vegetali piantate nei lisimetri.....	30
Figura 5.1 Bilancia di precisione approssimata al grammo.....	33
Figura 5.2 Bilancia di precisione approssimata al μg	33
Figura 5.3 Soluzione madre preparata.....	34
Figura 5.4 Phmetro Metrohm Titroprocessor 672.....	36
Figura 5.5 Conducimetro Orion model 150.....	37
Figura 5.6 misuratore ammoniacca SevenMulti METTLER TOLEDO.....	38
Figura 5.7 spettrofotometro UNICAM UV 500.....	39
Figura 5.8 Cuvette al quarzo.....	40
Figura 5.9 Cuvetta al quarzo in rilievo.....	40
Figura 5.10 Fenomeno dell'assorbimento atomico.....	42
Figura 5.11 Spettrometro ad assorbimento atomico CONTRA 300.....	43
Figura.6.1 Il movimento dell'acqua nella pianta è governato da regole analoghe a quelle per il flusso di elettricità, come descritto dalla legge di Ohm.....	49
Figura 7.1 Le fasi del processo di adsorbimento.....	81
Figura 7.2 Cinetiche di adsorbimento del blu di metilene su due tipologie di adsorbenti non convenzionali.....	83
Figura 7.3 Andamento isoterma di Langmuir.....	85

Figura 7.4 Diagramma per il calcolo delle costanti a e b.....	85
Figura 7.5 Isoterma di Freundlich.....	86
Figura 7.6 Diagramma per il calcolo delle costanti di Freundlich relativamente all'adsorbimento del blu di metilene su diverse tipologie di adsorbente.....	87
Figura 7.7 Adsorbimento del vanadio utilizzando 1.40 g/L di GFH ed E-33 e 2 g/L di GTO.....	89
Figura 7.8 Dipendenza dell'adsorbimento dal pH.....	91
Figura 7.9 Andamento percentuale di rimozione degli ioni di metallo nell'adsorbimento in funzione del valore del pH.....	103
Figura 8.1 Lisimetri delle piante nell'ultimo periodo di sperimentazione.....	108

Ringraziamenti

Dedico questa pagina a tutti coloro che, direttamente o indirettamente, hanno reso possibile il mio lavoro.

Ringrazio il Prof. Ing. Renato Iannelli, tutor di questa tesi; la Prof. Grazia Masciandaro e la Dott. Cristina Macchi per avermi seguito durante il mio periodo di stage presso il CNR di Pisa. Voglio ringraziare il prof. Fabrizio Cinelli, il cui aiuto prezioso, tramite la sua assistenza tecnica e i suoi suggerimenti, ha contribuito a migliorare la stesura della mia tesi. Infine un ringraziamento al Servizio Meteorologico dell'Aeronautica Militare e al SIAN per avermi fornito i dati climatici necessari allo svolgimento della sperimentazione.

Riassunto analitico

La tesi, basata su una sperimentazione, che mi ha accompagnato dal 09/11/2011 al 28/08/2012 è stata il prosieguo naturale di una ricerca iniziata il 20 giugno 2011 con l'installazione presso la serra del CNR di Cisanello (Pisa) di 6 lisimetri stratificati, contenenti ghiaia di pezzatura variabile, costituente il supporto per l'installazione delle macrofite utilizzate nei processi di fitodepurazione. Nella mia ricerca però si è tenuto conto anche dell'installazione di un nuovo lisimetro denominato “*controllo*”, riempito di sola ghiaia dalle stesse caratteristiche fisico-chimiche degli altri lisimetri, utile per verificare i processi di adsorbimento nella rimozione dei composti emergenti e valutarne l'impatto rispetto alle capacità di abbattimento offerte dalle singole piante. In laboratorio sono state preparate soluzioni sintetiche, che simulassero le caratteristiche dei reflui civili e sono state introdotte nei lisimetri, dove sono state mantenute per intervalli regolari di tempo crescente, prima di essere raccolte e analizzate. La tesi è strutturata in modo da poterla vedere divisa in due parti: la prima di ricerca bibliografica, dove si sono messi in luce nei primi capitoli i concetti fondamentali della fitodepurazione, la pericolosità della diffusione dei PPCPs e i loro effetti sull'ambiente, la seconda di attività sperimentale, riportando gli obiettivi specifici, i materiali e i metodi impiegati per la realizzazione delle prove e i risultati ottenuti con le conclusioni finali.

The research of my thesis is focused on the evaluation of the efficiency of removal of micro pollutants: heavy metals and PPCPs, such as carbamazepine and paracetamol, through the use of a subsurface flow constructed wetland systems with non-conventional plants. The process that took me from 09/11/2011 to 08/28/2012 was the continuation of a natural search begun June 20, 2011 with the installation in the conservatory of CNR Cisanello (Pisa) of 6 laminated lysimeters, containing gravel of variable size, forming the support for the installation of macrophytes used in the processes of phytoremediation. In my research, however, I have also taken into

account the installation of a new lysimeter called "*control*", filled with gravel only by the same physico-chemical characteristics of the other lysimeters, useful for verifying the adsorption processes in the removal of the compounds emerging and evaluate the impact than the ability to reduce offered by individual plants. In the laboratory synthetic solutions were prepared, which would recreate the characteristics of the civil waste and were introduced in the lysimeters, where they were maintained for growing regular intervals of time, before being collected and analyzed. The thesis is structured in such a way as to be divided into two parts: the first one being a bibliographic research, where the fundamental concepts of wetlands, the danger of the spread of PPCPs and their effects on the environment are all brought to light in the early chapters, the second one being an experimental activity, reporting on specific objectives, materials and methods, used for the performance of the tests and the results, obtained with the final conclusions.