



POLITECNICO
MILANO 1863

Rimozione dei microinquinanti emergenti: processi disponibili e analisi di rischio



MANUELA ANTONELLI

**Department of Civil and Environmental
Engineering (DICA)**

**IL FUTURO DELL'ACQUA. Nuova direttiva europea: tecnologie innovative e
risparmio energetico, 27 ottobre 2023, ComoNExT Innovation Hub**

**27
ottobre
2023**



Evento realizzato con il contributo incondizionato di



SEAM
engineering
l'acqua e l'ambiente

11° CONVEGNO DI APPROFONDIMENTO

IL FUTURO DELL'ACQUA

**NUOVA DIRETTIVA EUROPEA:
TECNOLOGIE INNOVATIVE E
RISPARMIO ENERGETICO**

8:30 - 13:00

**ComoNExT Innovation Hub
Lomazzo (CO) Via Cavour, 2**

I microinquinanti emergenti (MIE)

I **microinquinanti emergenti (MIE)** sono presenti a concentrazioni molto basse in una matrice acquosa complessa e multi-componente

Centinaia di composti con tossicità non sempre definite in modo univoco



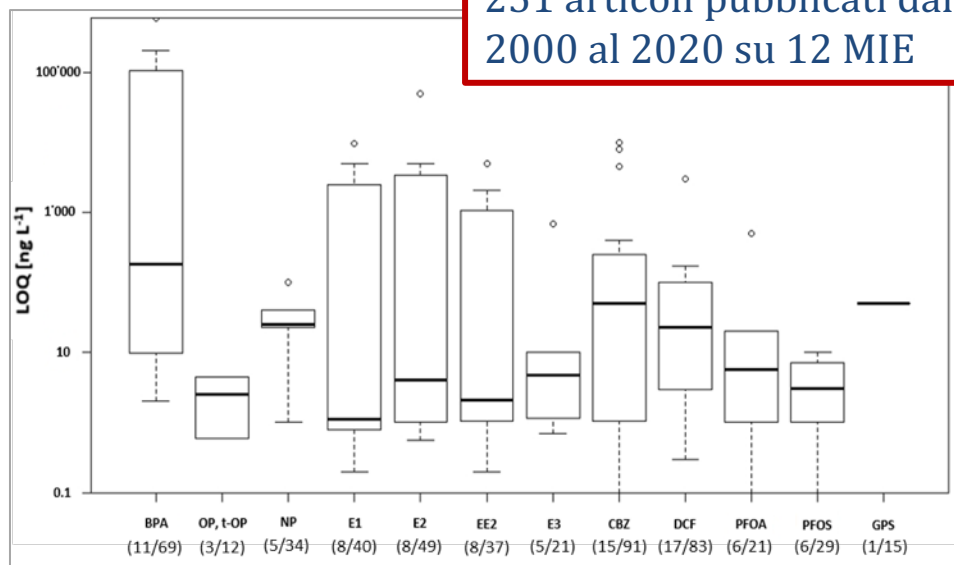
<http://www.norman-network.net/>



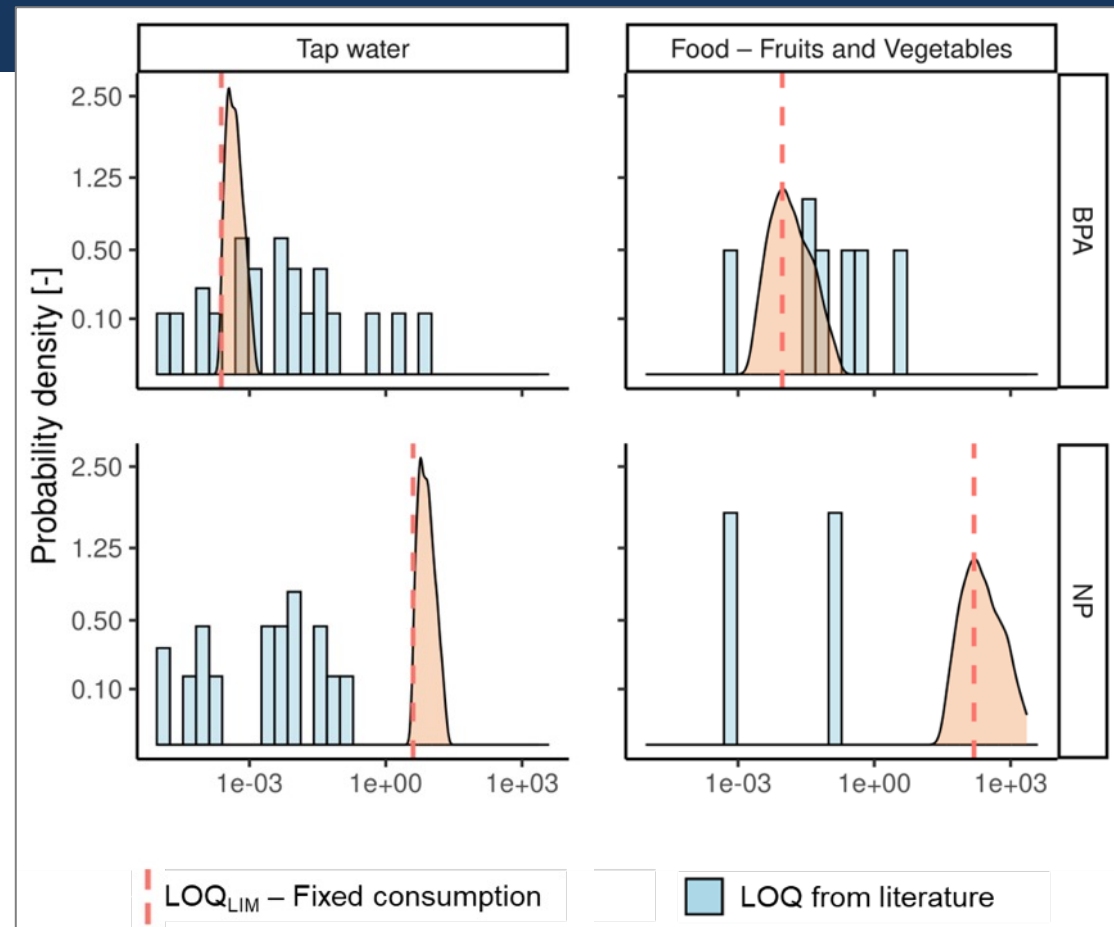
I microinquinanti emergenti (MIE): LOQ

La possibilità di identificare e quantificare i MIE dipende dal limite di quantificazione (LOQ) dei metodi analitici utilizzati

251 articoli pubblicati dal 2000 al 2020 su 12 MIE



La presenza/assenza di un MIE nella matrice acquosa analizzata dipende dal valore di LOQ → studi con LOQ diversi possono arrivare a conclusioni diverse



<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138259>

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127095>

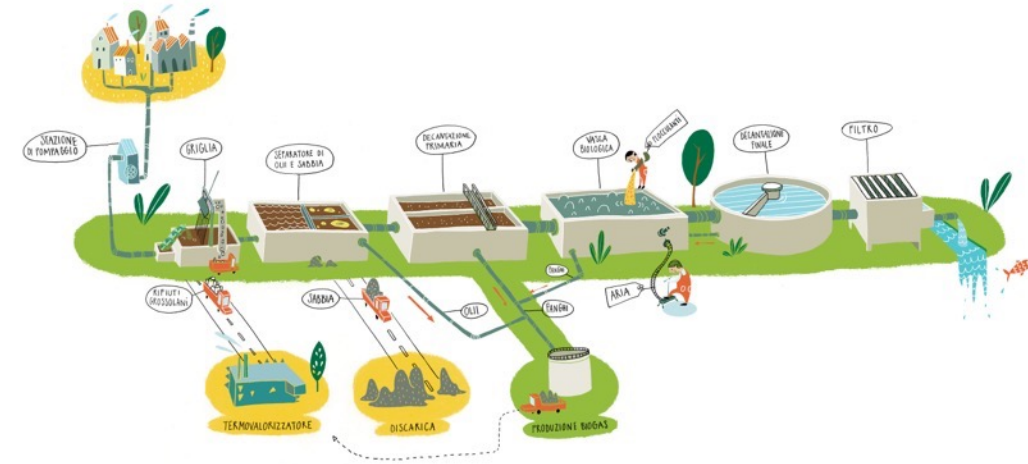


I MIE e gli impianti di depurazione

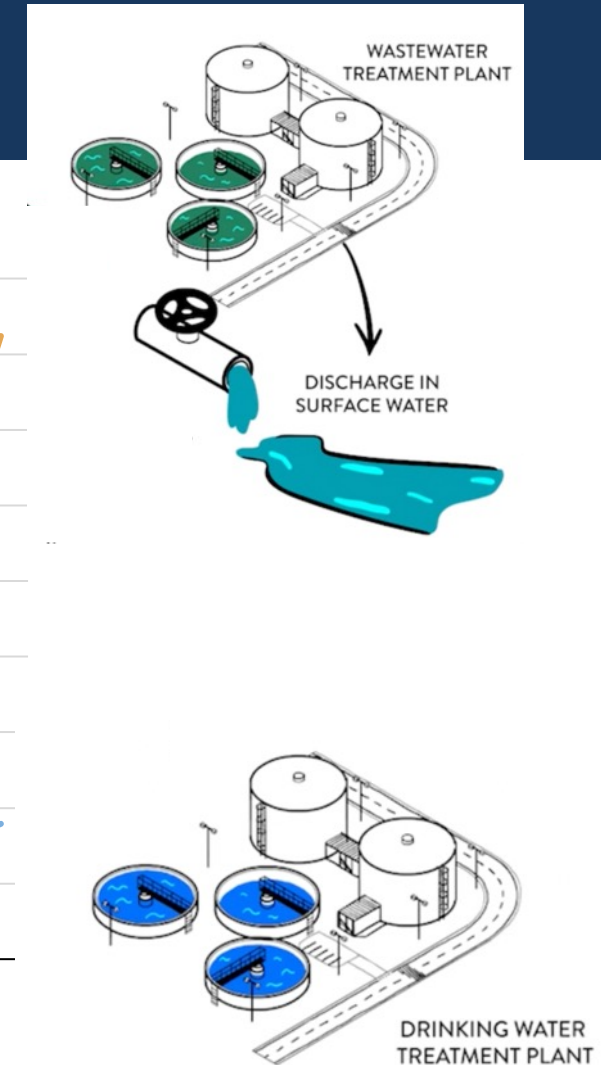
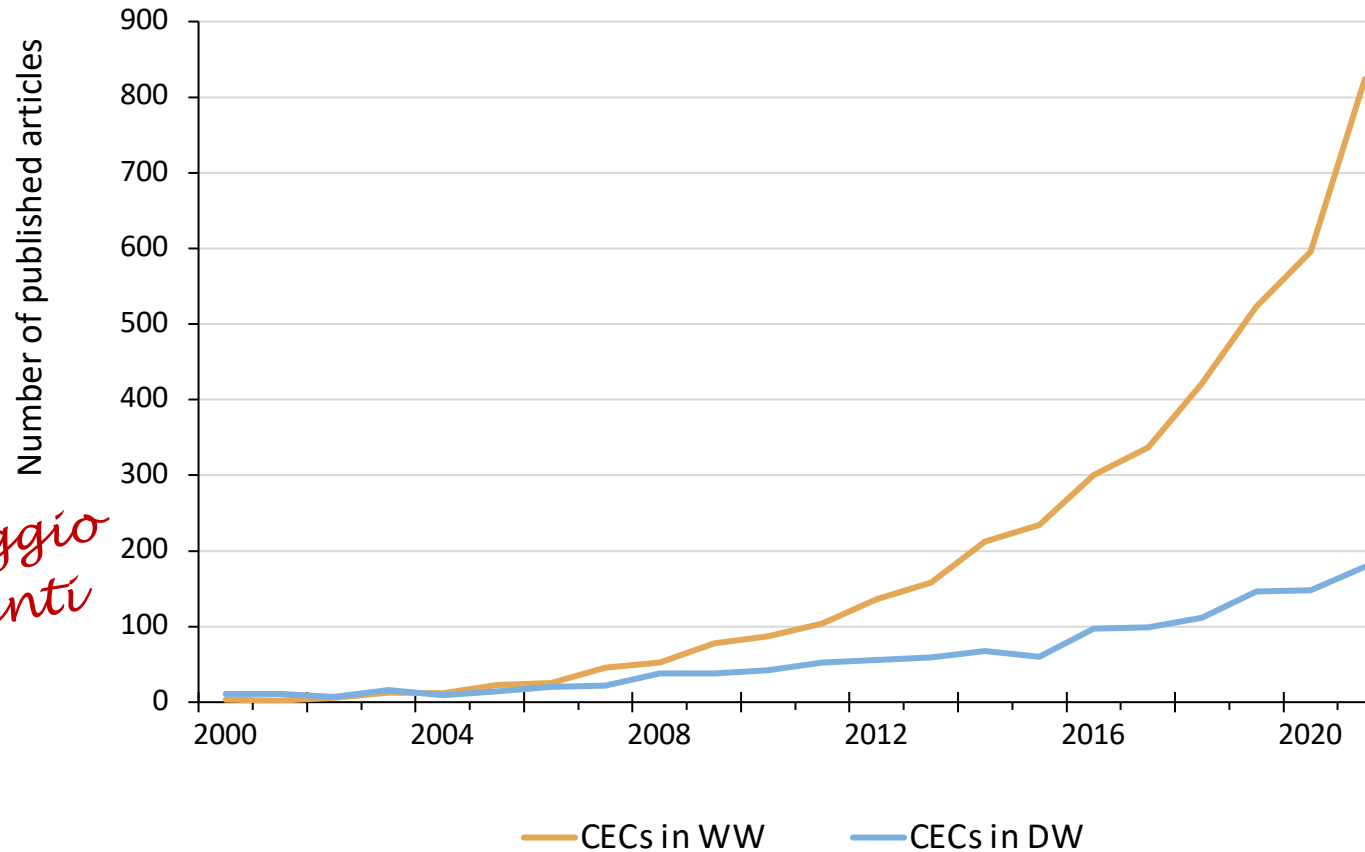
Gli impianti di depurazione sono progettati per rimuovere i macro- e i micro-contaminanti convenzionali

La possibilità di rimuovere MIE in un impianto di depurazione dipende, oltre che dalla concentrazione e della proprietà chimiche dei MIE, da molteplici fattori:

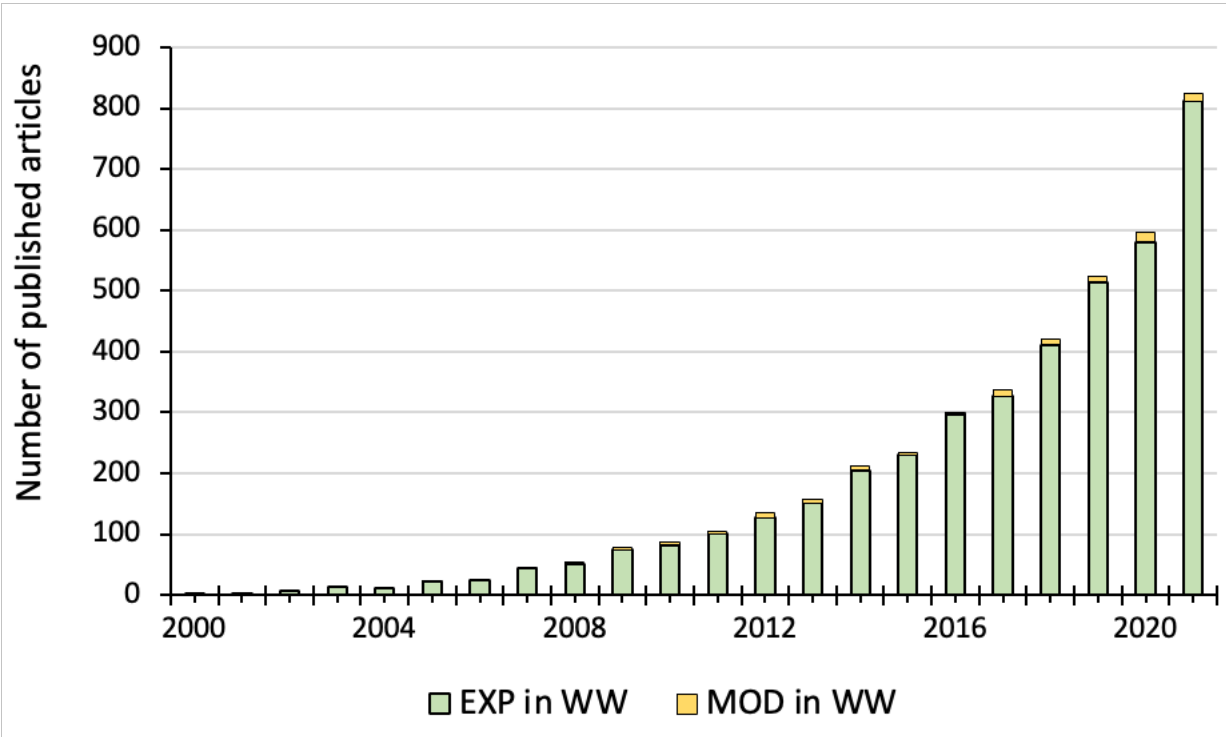
- ▶ presenza di **processi di rimozione appropriati**
- ▶ congrui valori dei **parametri operativi** dei processi di rimozione
- ▶ **configurazione di processo** (combinazione di processi in serie, pre-trattamenti, ...)



Articoli pubblicati relativi ai MIE



Articoli relativi ai MIE: experimental vs. modelling 1/2



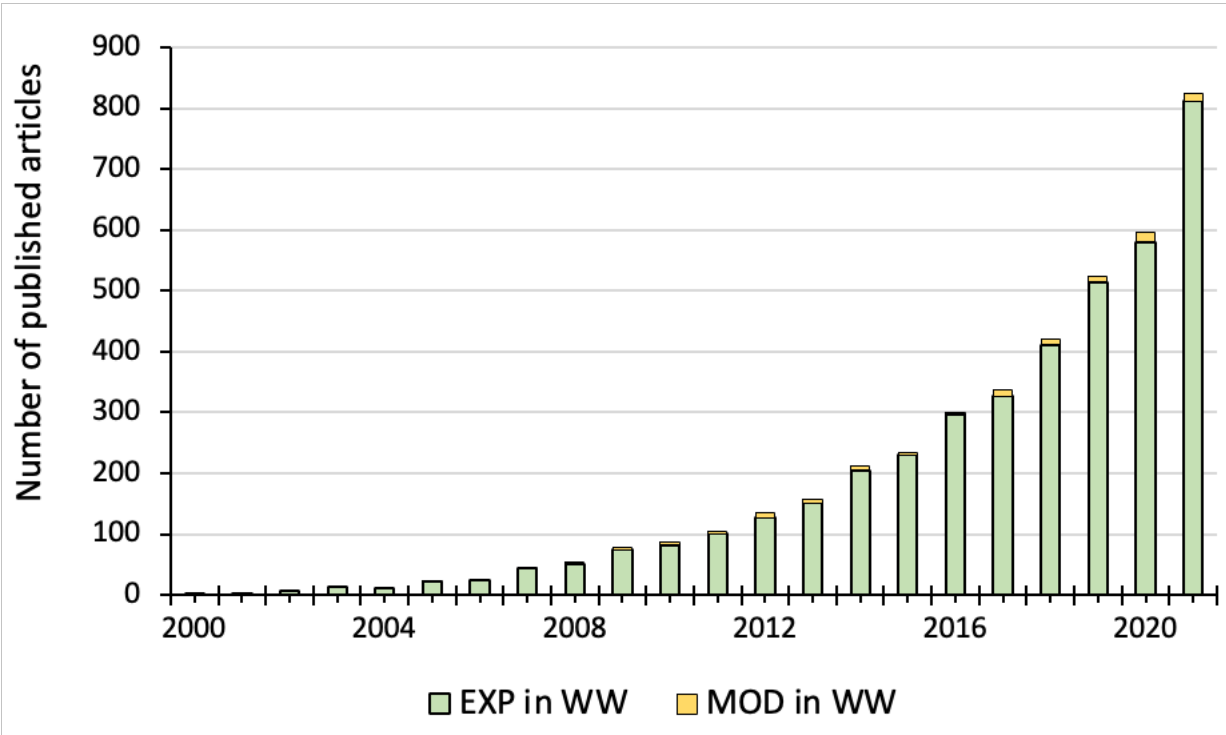
... eppure ci sono lacune:

- ▶ studi spesso non comparabili per molteplicità di differenti condizioni sperimentali
- ▶ condizioni sperimentali spesso non rappresentative delle condizioni reali
- ▶ studi con campagne di monitoraggio spesso non corredati dei parametri di processo

*Critiche sia la scalabilità
sia la trasferibilità dei
risultati*



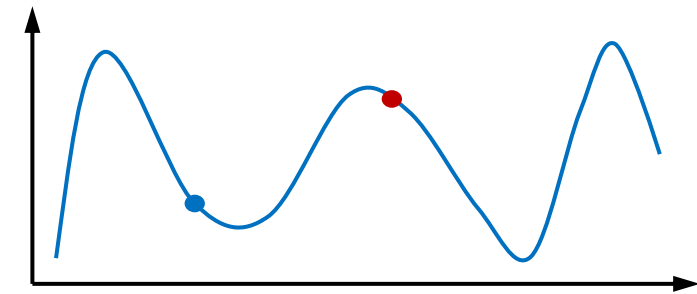
Articoli relativi ai MIE: experimental vs. modelling 2/2



Linee di indirizzo per policy-makers

Modellazione e analisi di rischio a supporto della valutazione di scenari *what-if* per guidare l'implementazione di strategie di riduzione dei MIE:

- Identificazione e prioritizzazione di azioni di prevenzione e mitigazione del rilascio di MIE
- Allocazione ottimale delle risorse economiche necessarie per l'upgrade degli impianti
- Definizione di piani di monitoraggio efficaci



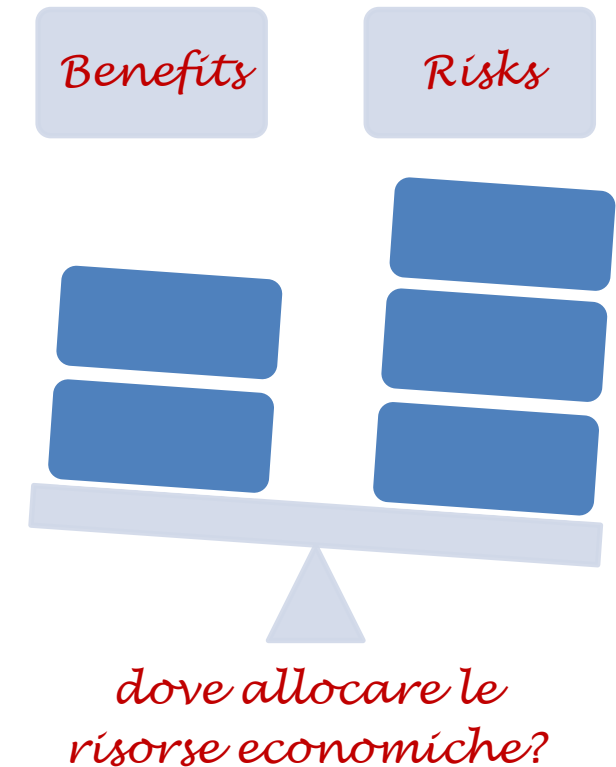
<https://doi.org/10.1039/D2EW00089J>



Perché e come fare analisi di rischio?

1/2

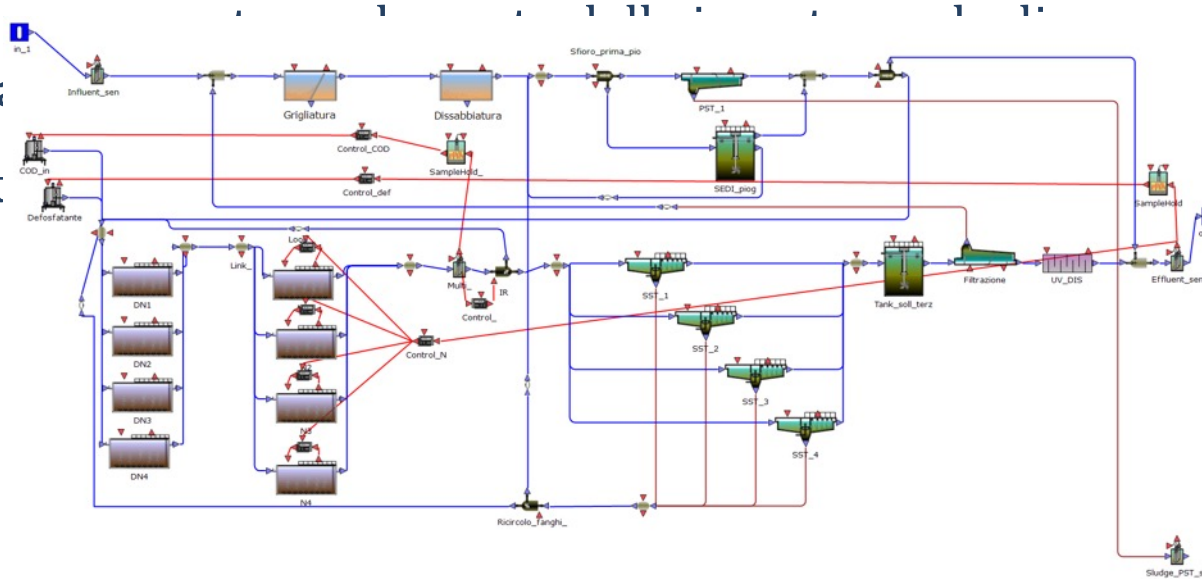
- ▶ Raccolta e analisi dei dati
- ▶ Sviluppo e/o applicazione di modelli di prestazione dei processi di mitigazione e di propagazione degli inquinanti
- ▶ Applicazione di procedure di valutazione del rischio ambientale e umano, tenendo conto delle incertezze degli input per valutare l'affidabilità dell'output
- ▶ Analisi costi – benefici sulle soluzioni più efficaci



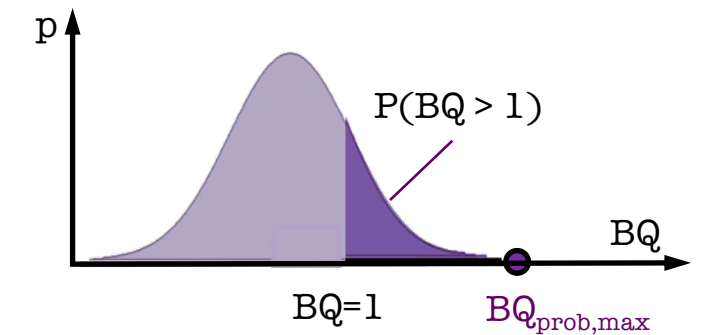
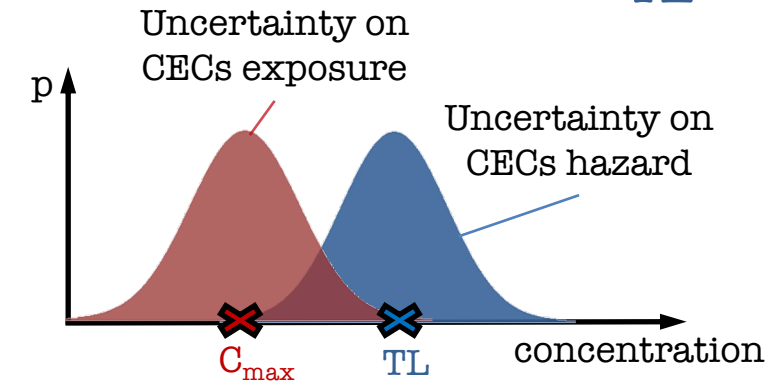
Perché e come fare analisi di rischio?

2/2

- Raccolta e analisi dei dati
- Sviluppo e/o applicazione di modelli di prestazione dei processi di mitigazione e di propagazione degli inquinanti
- Applicazione di procedure di valutazione del rischio ambientale
- Analisi costi

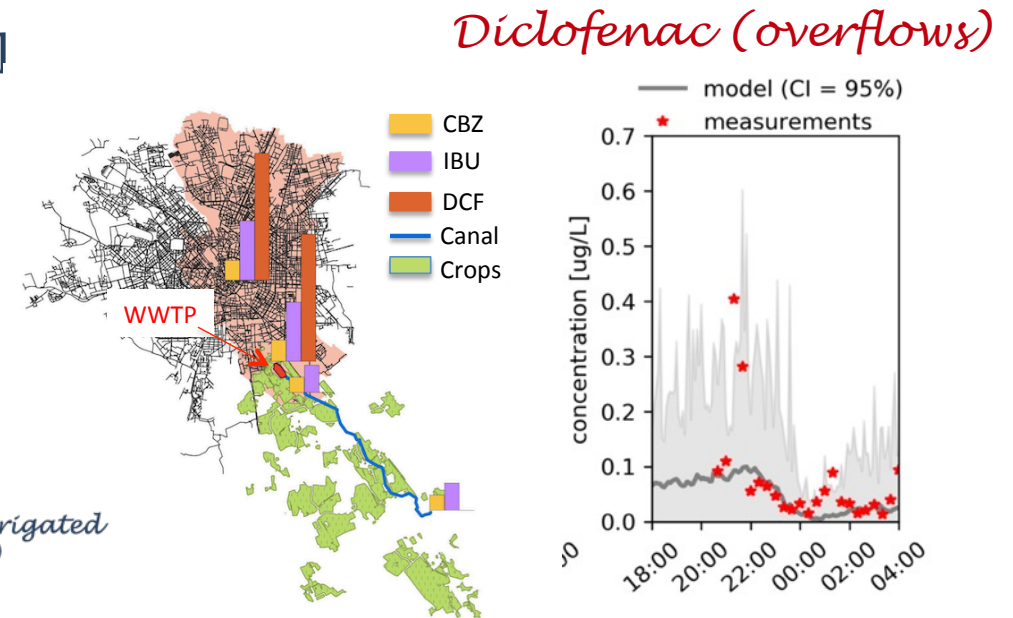
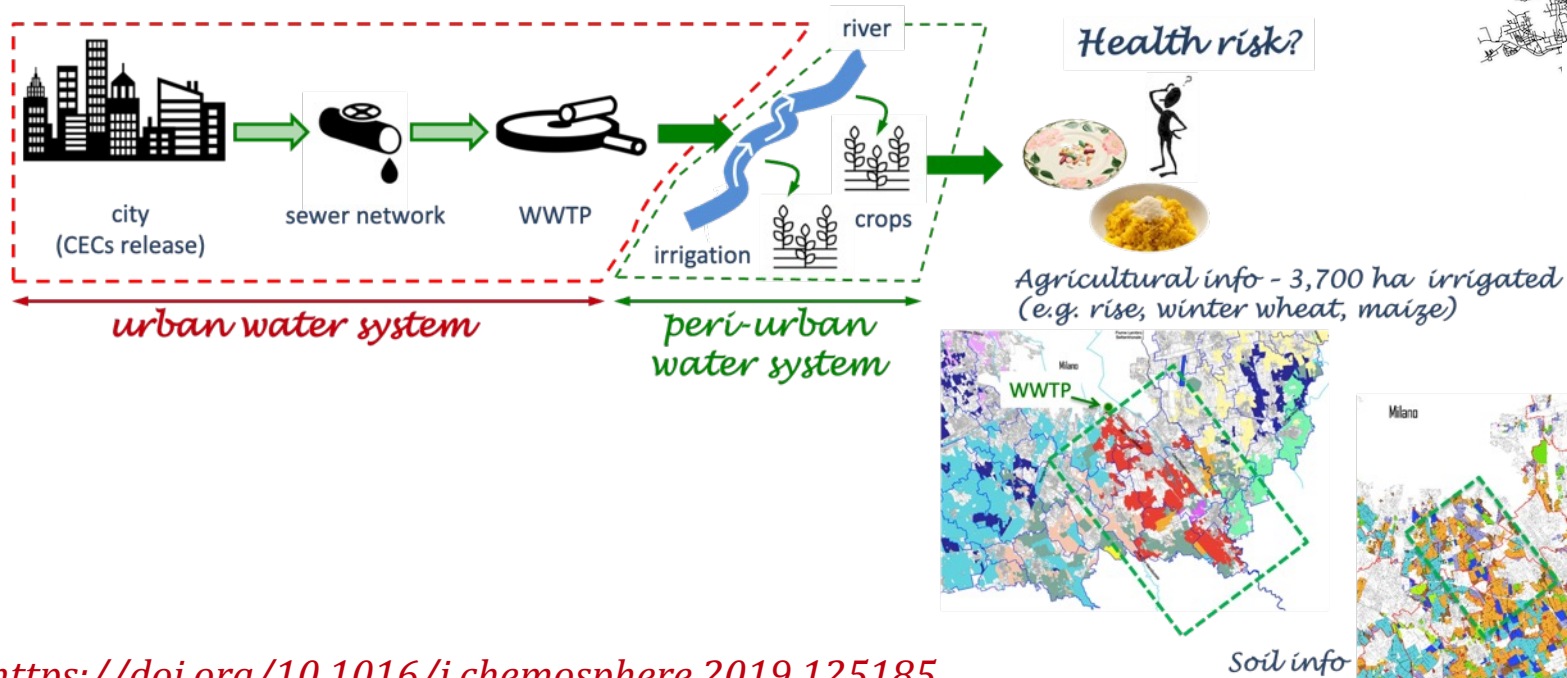


$$RQ = \frac{C_{\max}}{TL}$$



Analisi di rischio per riuso di acque reflue recuperate

Destino ambientale di contaminanti organici in un sistema integrato di gestione delle acque urbane e valutazione del rischio *from source to diet*



<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125185>



I processi quaternari per la rimozione dei MIE

Processi quaternari

- ▶ **Adsorbimento** su (ad)sorbenti granulari e/o in polvere
- ▶ **Ossidazione** (con ozono) e processi di ossidazione avanzata (**AOPs**)
- ▶ **Processi di separazione su membrana in pressione**, come nanofiltrazione (NF) e osmosi inversa (RO)

Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council concerning urban wastewater treatment

Proposal for a

DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL

concerning urban wastewater treatment (recast)

(Text with EEA relevance)

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION,

Having regard to the Treaty on the Functioning of the European Union, and in particular Article 192(1) thereof,

Having regard to the proposal from the European Commission,

After transmission of the draft legislative act to the national parliaments,

Having regard to the opinion of the European Economic and Social Committee¹,

Having regard to the opinion of the Committee of the Regions²,

Acting in accordance with the ordinary legislative procedure,



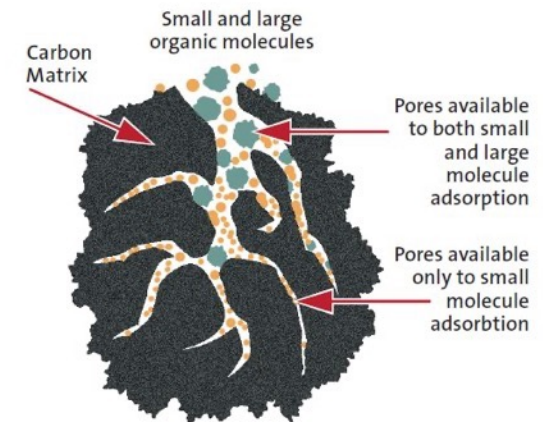
Adsorbimento su carbone attivo

1/4

L'adsorbimento dei MIE segue i principi dell'adsorbimento di altri composti organici a più elevata concentrazione

I fattori chiave nel determinare l'entità dell'adsorbimento:

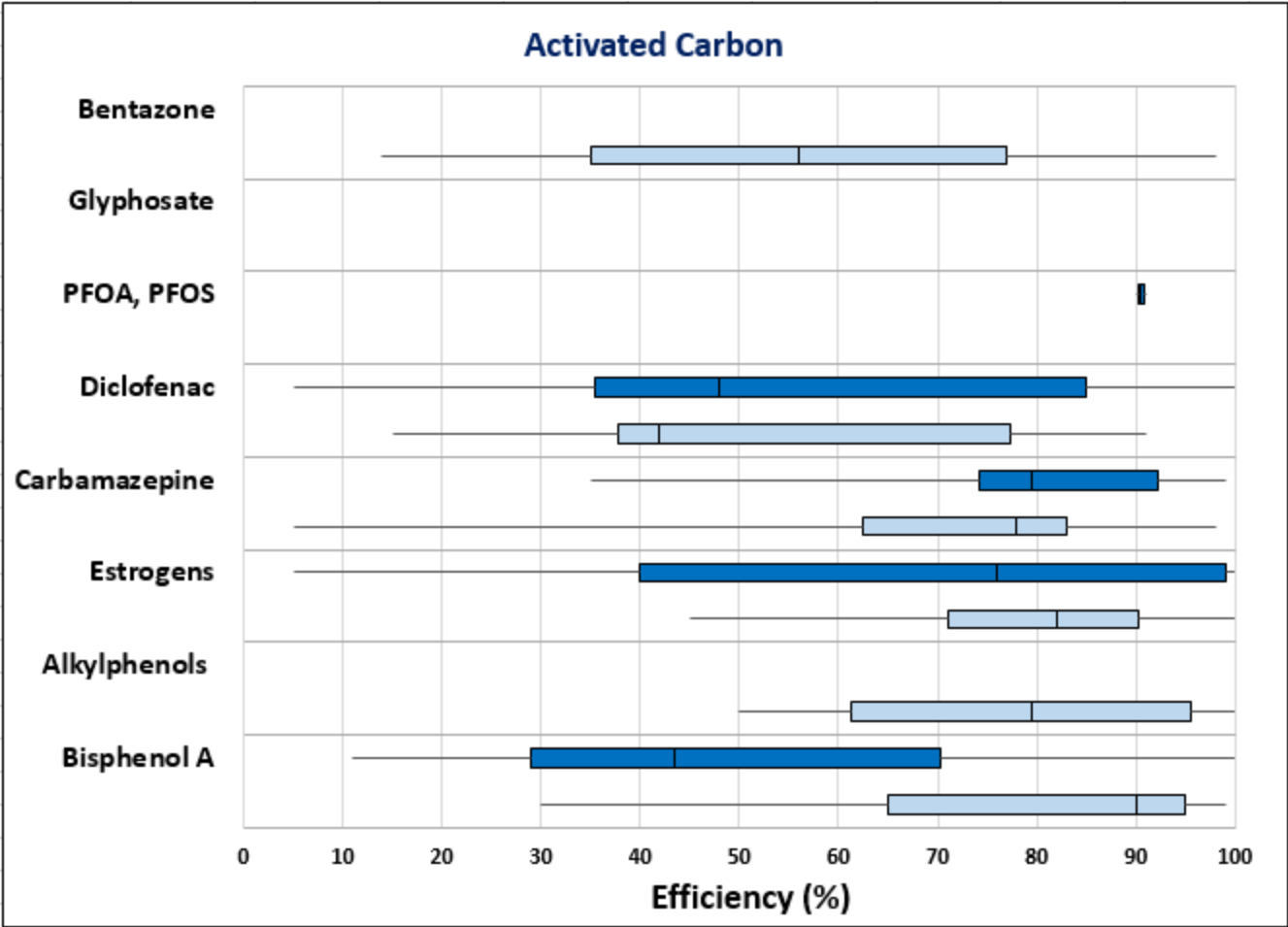
- ▶ presenza di composti a concentrazione di ordini di grandezza superiore (efOM → mg/L, macro- e micro-inquinanti convenzionali → µg/L a mg/L)
- ▶ fenomeni di competizione in una matrice multi-componente
- ▶ potenziale rilascio di composti precedentemente adsorbiti
- ▶ variazioni della concentrazione influente nel caso di adsorbimento su GAC



Adsorbimento su carbone attivo

2/4

Intervallo di efficienze di rimozione di alcuni MIE



Acqua sintetica
Acqua reale

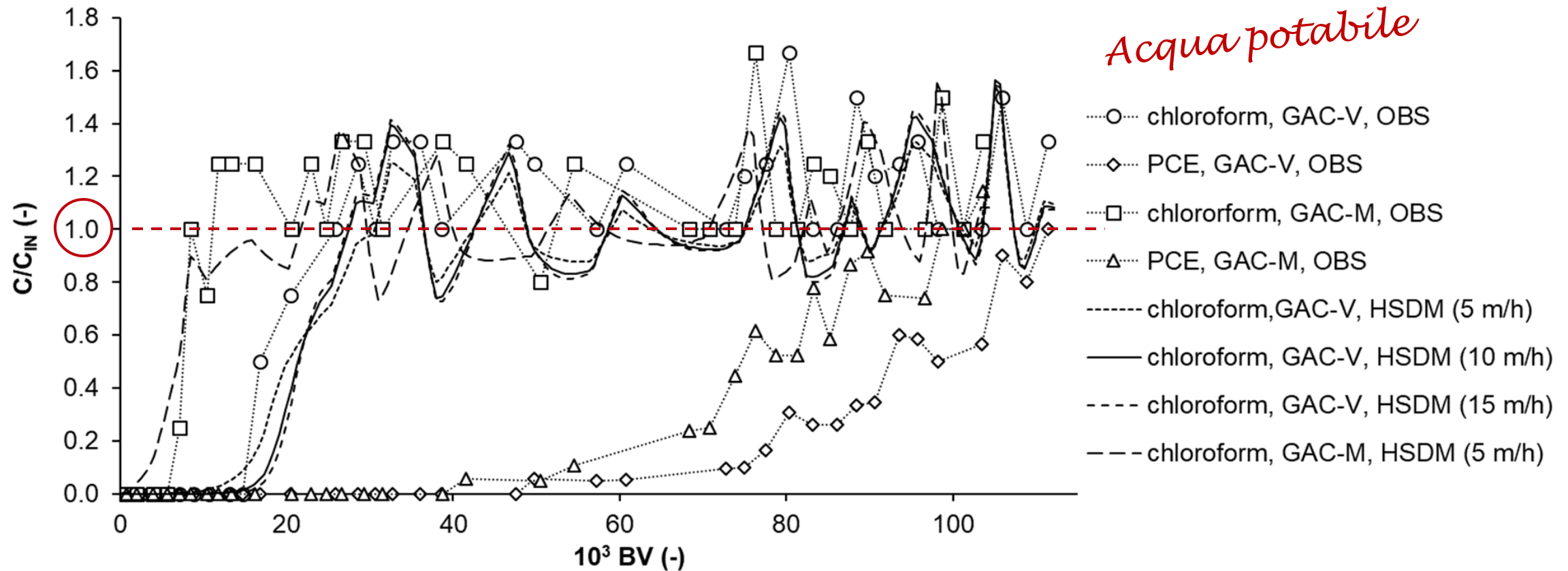
C _{AC} [g/L]	
Synthetic	Real
0.01 - 45	0.005 - 1

	C _{in} [µg/L]	
	Synthetic	Real
Bisphenol A	20 - 350,000	1 - 60
Alkylphenol	1 - 1,600	~ 0.1
Estrogens	1 - 3,000	0.1 - 200
Carbamazepine	1 - 100,000	0.005 - 200
Diclofenac	100 - 100,000	0.04 - 200
PFOA, PFOS	5 - 250,000	0.02 - 300
Glyphosate	5,000 - 100,000	~ 1,000
Bentazone	5,000 - 250,000	-



Adsorbimento su carbone attivo

3/4

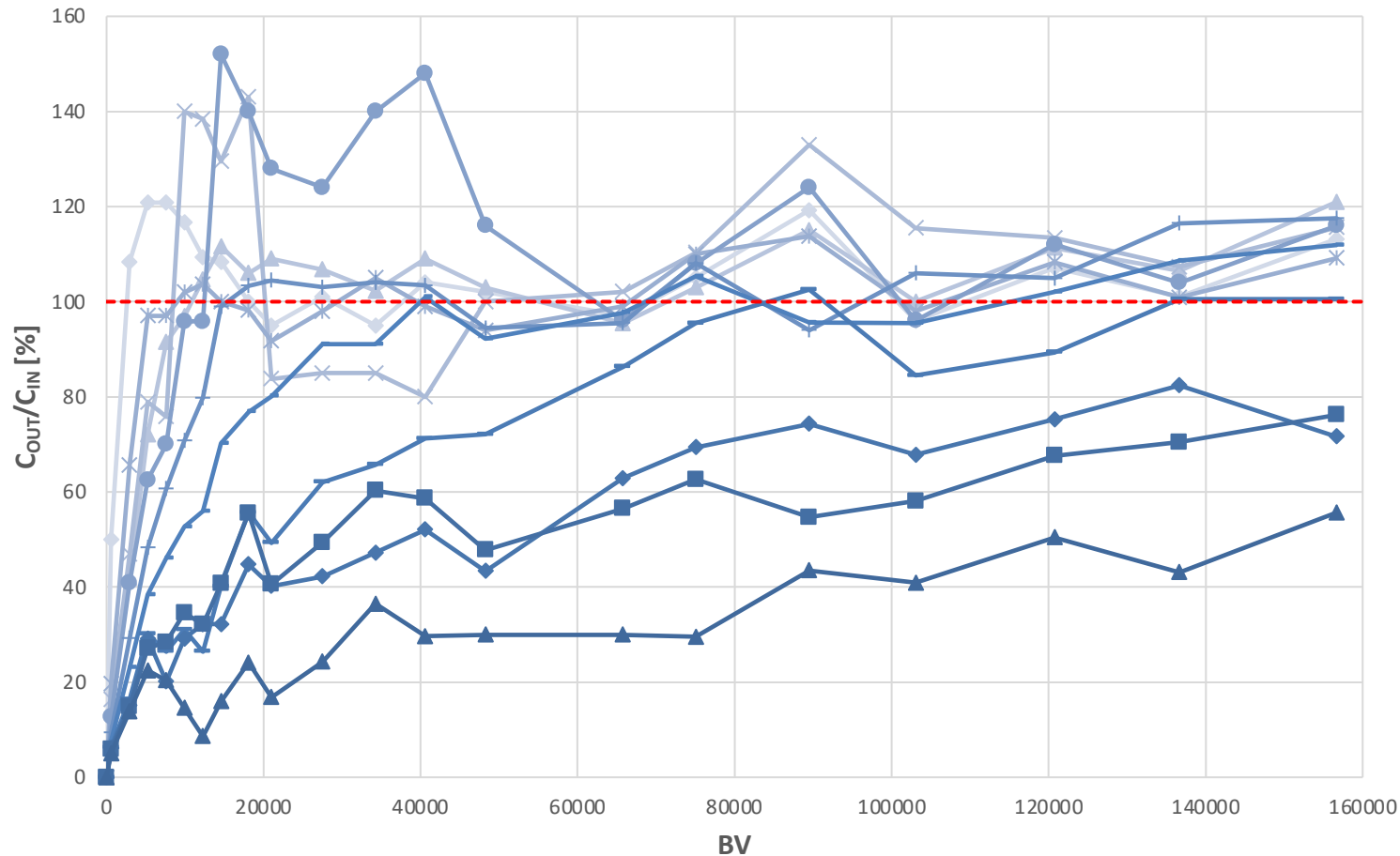


<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.027>



Adsorbimento su carbone attivo

4/4



Idrofobicità

*Acque reflue affinate con
trattamento terziario
(chiariflocculazione e ozono)*

Rimozione PFAS



Adsorbimento su carbone attivo: in prospettiva

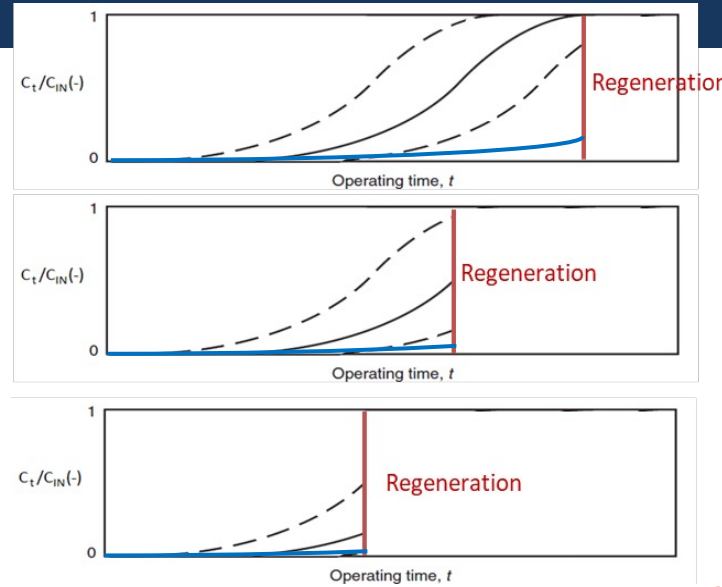
1/2

PROGETTO LIFE CASCADE



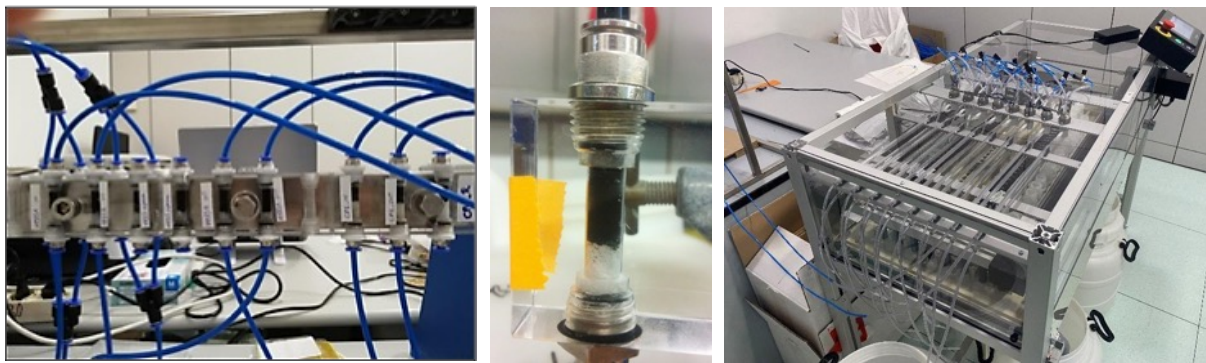
Rimozione dei PFAS da effluenti pre-trattati

- ruolo dell'ozonizzazione nella riduzione degli effetti competitivi con una estensione della vita utile del carbone attivo (BAC → *Biological Activated Carbon*)



LAB

PILOT



DEMO



Adsorbimento su carbone attivo: in prospettiva

1/2

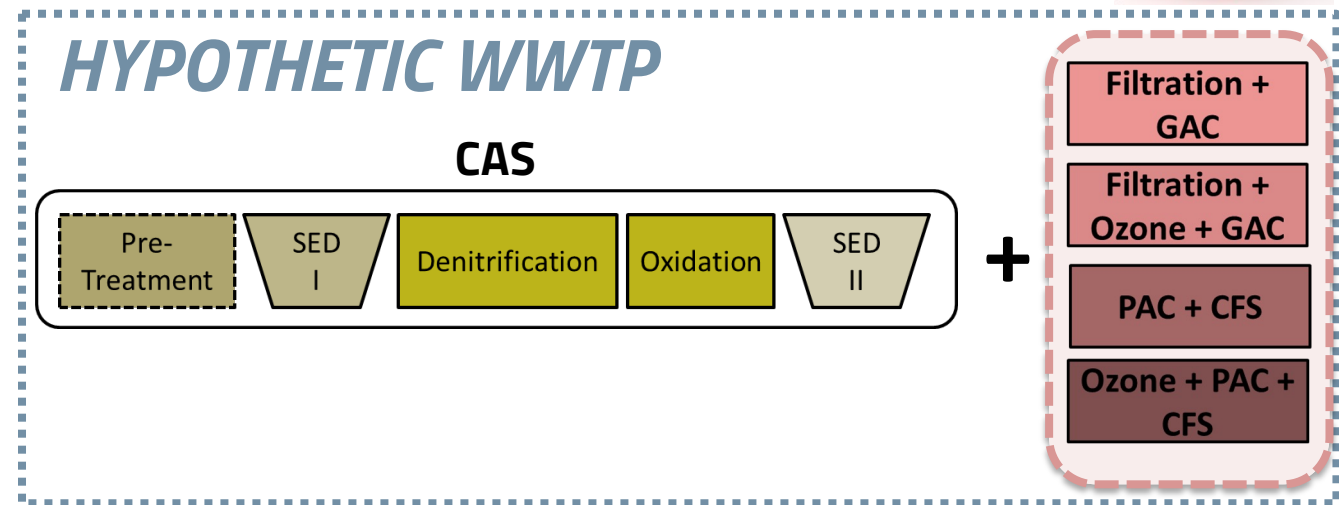
PhD PON «Managing micropollutants contamination in integrated urban wastewater systems: environmental impact and risk assessment»

Analisi tecnico-economica dei trattamenti quaternari (adsorbimento) per la riduzione dei MIE allo scarico in tempo secco



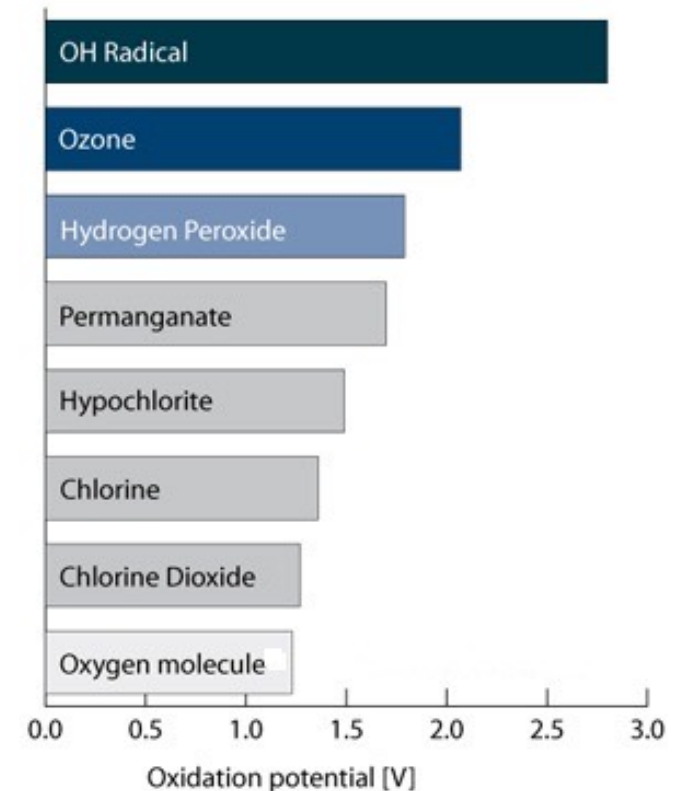
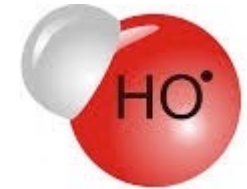
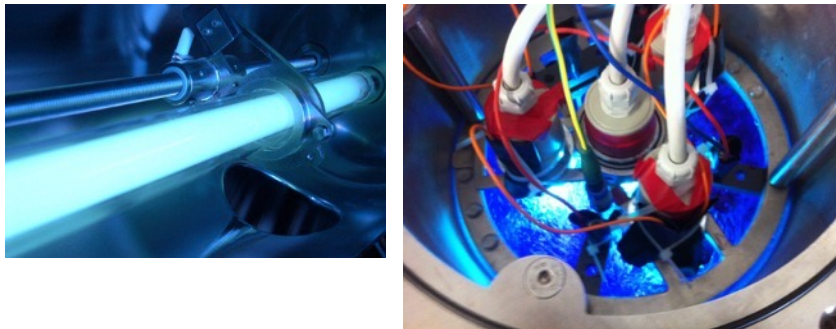
DIRETTIVA:

- Implementation of quaternary treatments for WWTP with >200.000 PE by 2045
- 80% removal of a specific set of micropollutants

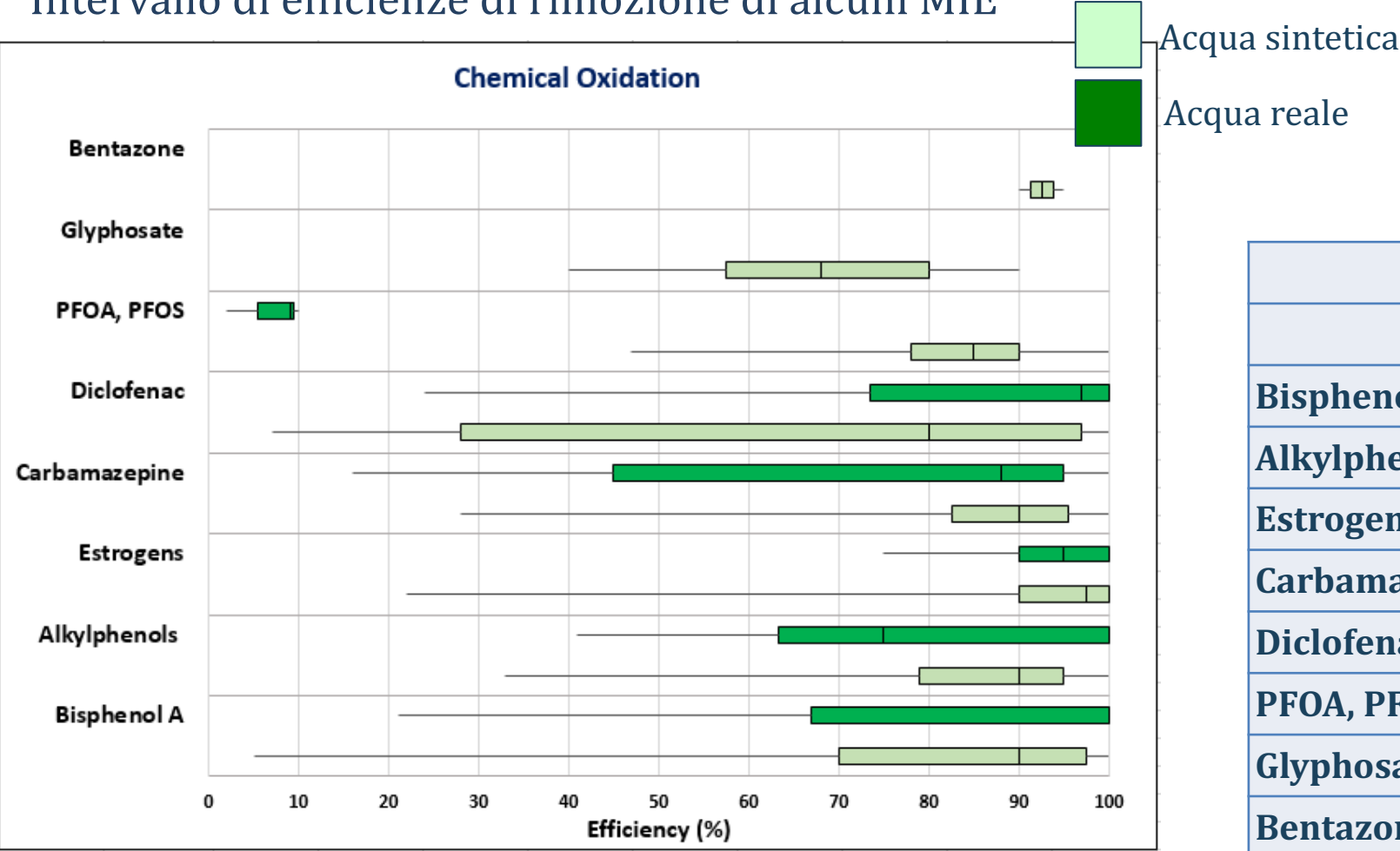


Due famiglie di processi:

- ▶ Processi consolidati
 - Ossidazione con ozono
 - Processi di ossidazione avanzata (AOPs) in cui si combinano ozono, acqua ossigenata, radiazione UV
- ▶ Processi in fase di studio (*proof of concept*) per favorire la produzione di specie reattive (→ ROS, reactive oxygen species)



Intervallo di efficienze di rimozione di alcuni MIE



	Ossidante	
	Acqua sintetica	Acqua reale
O ₃ [mg/l]	1,4 – 120	0,2 – 5
H ₂ O ₂ [mg/l]	5 – 1.360	0,2 – 100

	C in [µg/L]	
	Acqua sintetica	Acqua reale
Bisphenol A	400 – 300.000	0,01 – 50.000
Alkylphenol	1.000 – 100.000	0,04 – 1.000
Estrogens	50 – 30.000	0,03 – 15.000
Carbamazepine	1.000 – 20.000	0,001 - 150
Diclofenac	4000 – 80.000	0,002 - 500
PFOA, PFOS	50 – 5,000	0,001 – 0,3
Glyphosate	100 - 500	-
Bentazone	500 – 35.000	-

Cosa influenza le rese di processo:

- ▶ Fenomeni competitivi con EfOM (effluent organic matter)
- ▶ Azione di *scavenging* dei costituenti inorganici (alcalinità) e dell'acqua ossigenata negli AOPs



Le rese sono proporzionali al numero di eventi di collisione tra ROS e inquinante target: l'ossidazione dei MIE è svantaggiata

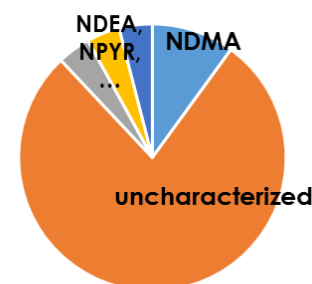


Incremento dei consumi energetici da 5 a 20 volte

Carenza di dati tossicologici riferiti sia ai MIE che ai sottoprodotti derivanti dall'ossidazione dei MIE

I MIE, nonostante le basse concentrazioni, possono essere precursori di sottoprodotti cancerogeni (→ formazione di N-nitrosammina da PPCPs, anche per semplice clorazione)

total N-nitrosamines (TONO)



unpublished data

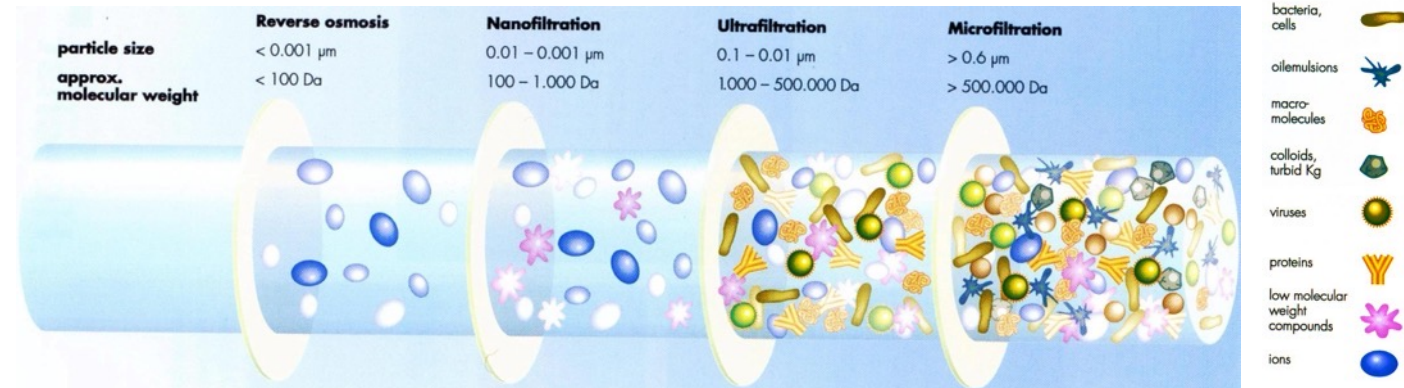
Separazione per NF e RO

1/3

Solo la nanofiltrazione (NF) e l'osmosi inversa (RO) sono considerate processi per la rimozione diretta dei MIE

Scarsa disponibilità di dati da depuratori a piena scala:

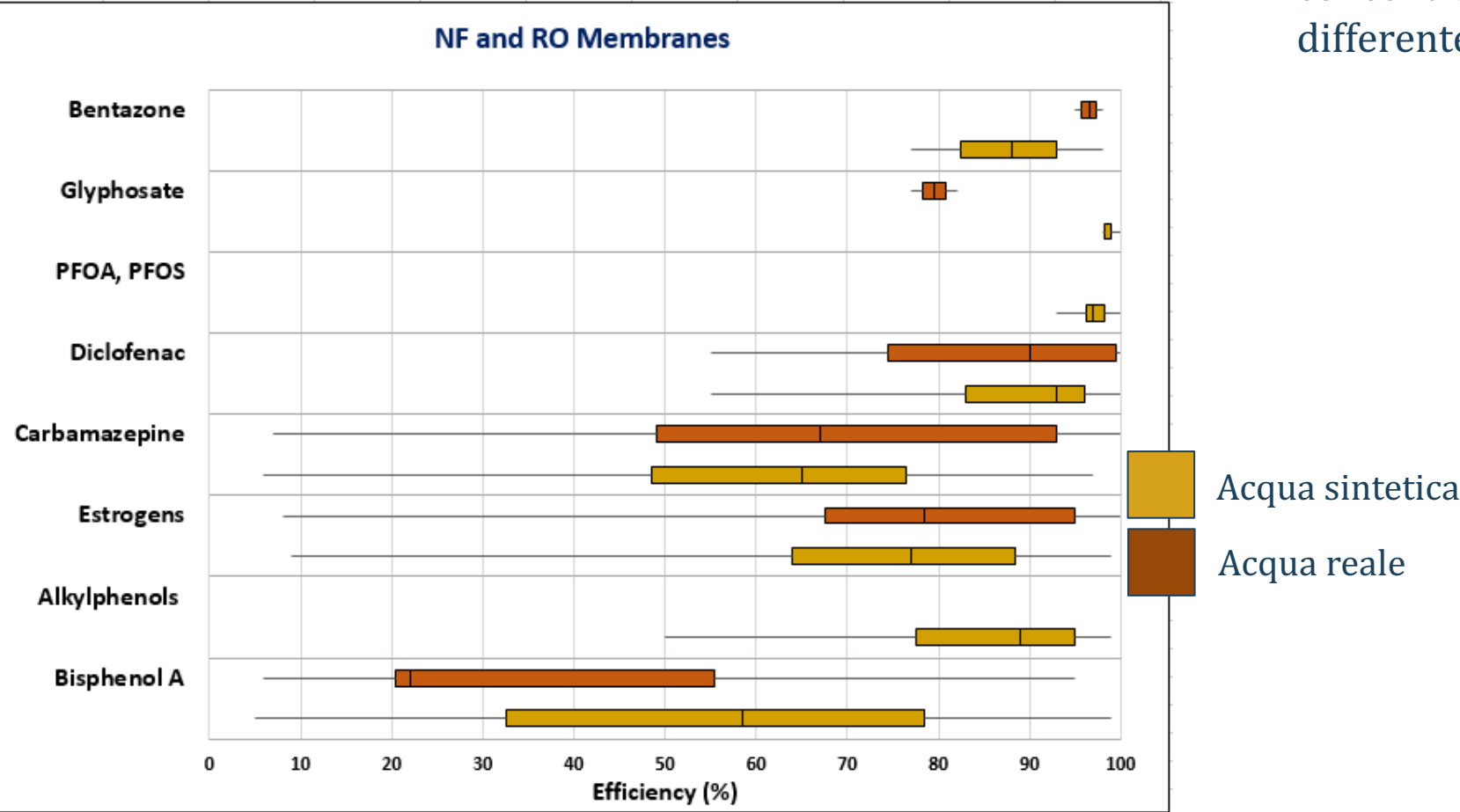
- ▶ NF e RO sono raramente presenti nella filiera di trattamento
- ▶ se presenti, NF/RO poste a valle di altri processi che ne mascherano l'effettiva efficacia sui MIE
- ▶ se presenti, la configurazione d'impianto e/o i parametri operativi adottati per NF/RO non sono specificatamente ottimizzati per la rimozione dei MIE



Separazione per NF e RO

2/3

Intervallo di efficienze di rimozione di alcuni MIE



Le rese di processo sono indipendenti dalla concentrazione iniziale del contaminante target, diversamente dagli altri processi applicabili

	C in [µg/L]	
	Acqua sintetica	Acqua reale
Bisphenol A	100 - 300'000	~ 1
Alkylphenol	~ 1	~ 1,000
Estrogens	0.1 - 150	0.1 - 150
Carbamazepine	20 - 800	0.01 - 100
Diclofenac	0.03 - 10,000	0.01 - 0.3
PFOA, PFOS	1 - 120,000	-
Glyphosate	40 - 200,000	~ 48,000
Bentazone	~ 10	~ 1,000



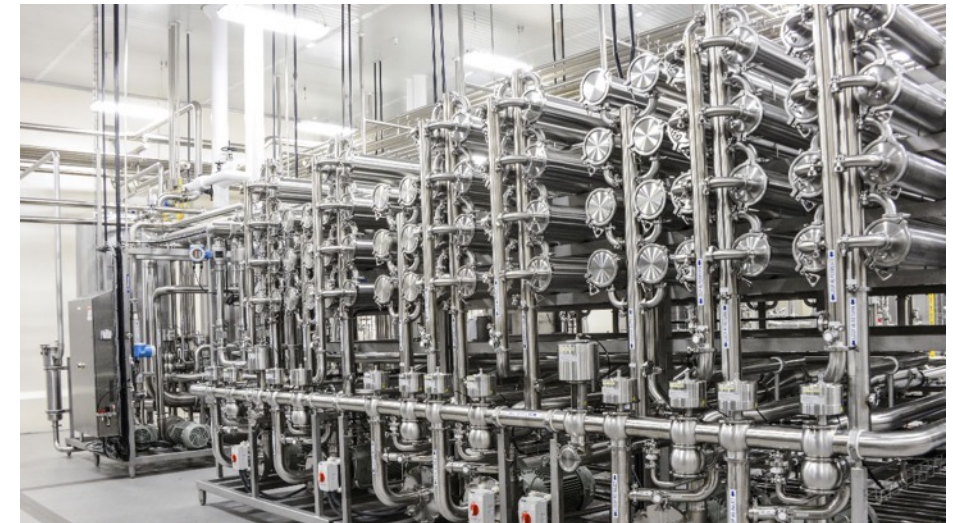
Separazione per NF e RO

3/3

Fattori che influenzano l'efficienza:

- ▶ ruolo secondario dei parametri operativi (pressione)
- ▶ ruolo principale delle caratteristiche della matrice acquosa (pH, concentrazione dei soluti diversi dai MIE) e della membrana (➡ meccanismi di reiezione ulteriori rispetto all'esclusione dimensionale: diffusione, esclusione di carica, adsorbimento)

NF sembra la più promettente



Processi quaternari a confronto

Diversa dipendenza da:

- caratteristiche della matrice acquosa
- concentrazione del contaminante target

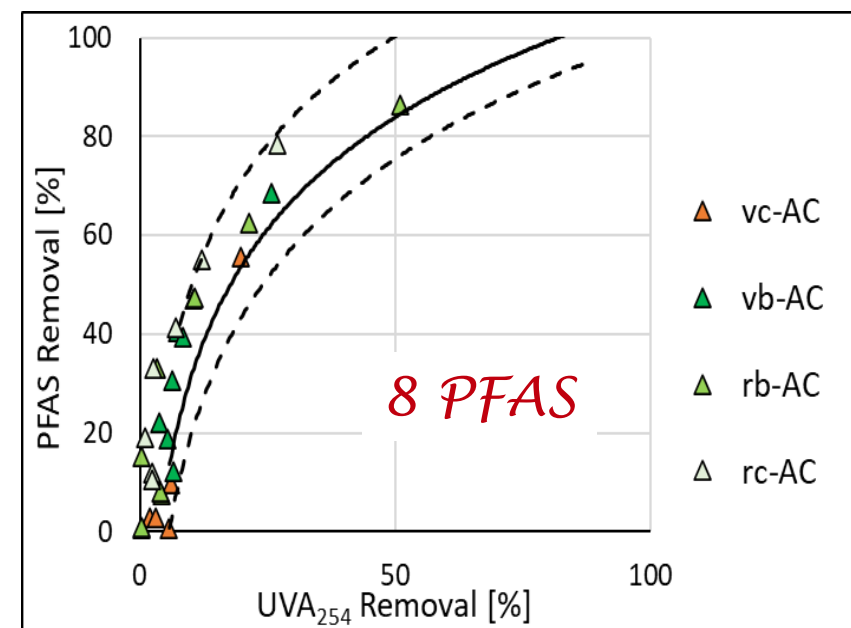
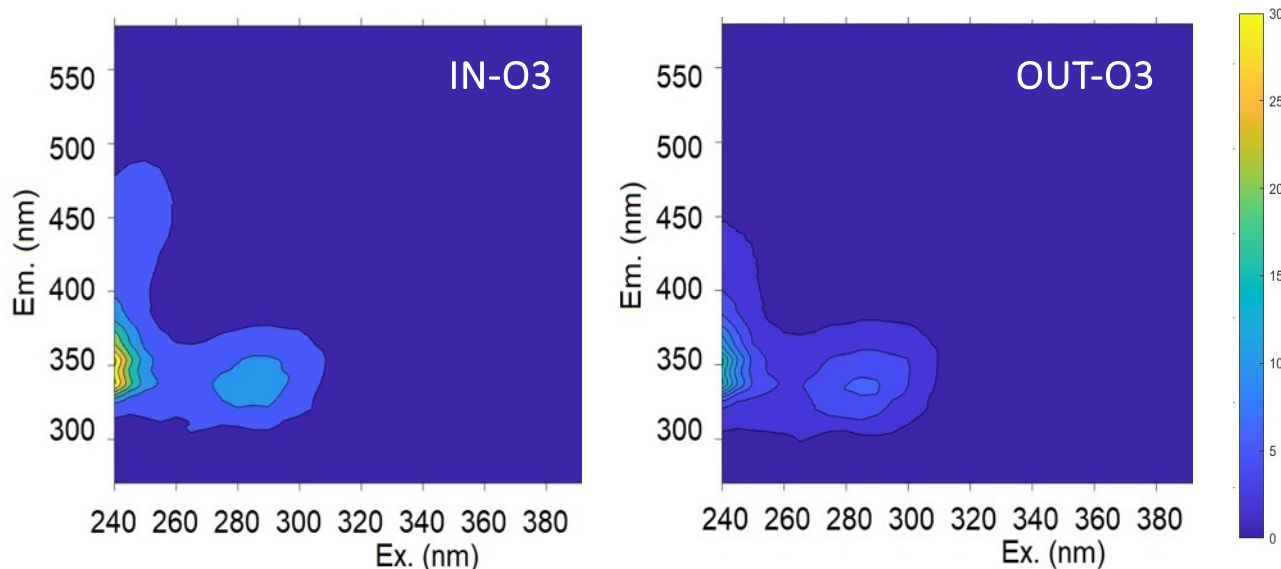
Processo	Caratteristiche peculiari
Processi di ossidazione e AOPs	<ul style="list-style-type: none">• Formazione di sottoprodotti di degradazione• Bassa selettività nei confronti degli inquinanti• Alcuni processi fortemente consolidati• Design reattoristico complesso• In generale assenza di residui da smaltire
Adsorbimento su carbone attivo	<ul style="list-style-type: none">• Semplicità operativa• Ampio spettro di applicabilità su composti inquinanti• Processo fortemente consolidato• Rigenerazione o smaltimento del carbone esausto
Processi a membrana (NF, RO)	<ul style="list-style-type: none">• Elevate rese di rimozione per processi spinti• Scarsa selettività nei confronti degli inquinanti• Necessità di trattamenti aggiuntivi (pre- e post-)• Smaltimento del concentrato



Come monitorare real-time i processi?

Analisi dei MIE costosa e non rapida:

- ▶ parametri surrogati per i quali è possibile il monitoraggio tramite strumenti on-line
- ▶ sensori virtuali (➡ soft sensors) che sfruttano l'intelligenza artificiale applicata a sensori a basso livello informativo



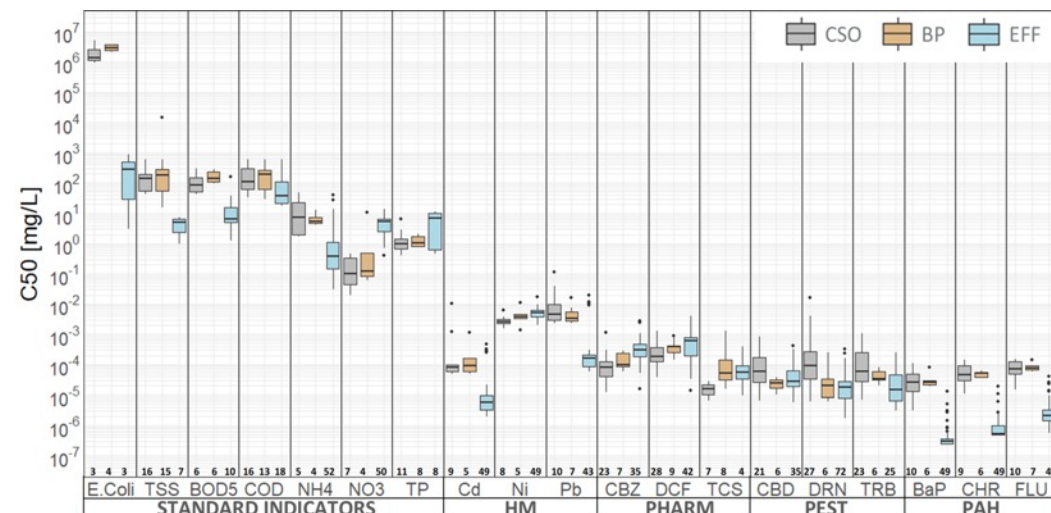
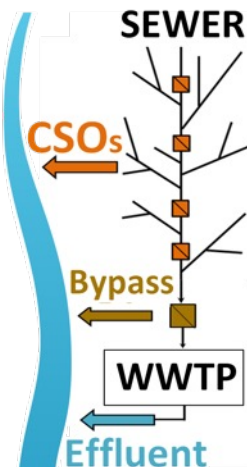
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148821>



Cosa accade ai MIE in tempo di pioggia?

C'è un rischio cronico (base annua) associato a CSOs (*Combined Sewer Overflows*) e BPs (By-Pass) rispetto all'effluente?

- ▶ ordine di rischio attuale: PAH>HM>**PHARM**> PEST
- ▶ fattore di diluzione nel recettore è fondamentale
- ▶ in scenari di cambiamento climatico il rischio da PHARM nell'effluente diventa sempre più rilevante



<https://www.doi.org/10.1039/D3EW00143A>

archetype IUWS (Integrated Urban Water System)
parametrized on literature data



52 CSO
29 BP
232 EFF
65 Rivers



In conclusione ...

- ▶ Necessità di studi in condizioni realistiche per favorire l'*upscaling* dei risultati e della modellazione per la generalizzazione dei risultati
- ▶ Fondamentale il miglioramento delle caratteristiche dell'acqua a monte dei trattamenti quaternari, il controllo dei sottoprodotti di ossidazione e lo sviluppo di sistemi per il controllo real-time dei processi
- ▶ La valutazione del rischio come strumento per la definizione delle priorità degli interventi di mitigazione



In conclusione ...

- ▶ Necessità di studi in condizioni realistiche per favorire l'*upscaling* dei risultati e della modellazione per la generalizzazione dei risultati
- ▶ Fondamentale il miglioramento delle caratteristiche dell'acqua a monte dei trattamenti quaternari, il controllo dei sottoprodotti di ossidazione e lo sviluppo di sistemi per il controllo real-time dei processi
- ▶ La valutazione del rischio come strumento per la definizione delle priorità degli interventi di mitigazione

We cannot solve a problem by
using the same kind of thinking
we used when we created it

Albert Einstein





POLITECNICO
MILANO 1863

GRAZIE!



MANUELA ANTONELLI
manuela.antonelli@polimi.it

IL FUTURO DELL'ACQUA. Nuova direttiva europea: tecnologie innovative e risparmio energetico, 27 ottobre 2023, ComoNExT Innovation Hub