



VALUE CE-IN

Fase 4

Analisi e rimozione di  
contaminanti emergenti  
nelle acque reflue



*Ph.D Biagio Esposito*

Coordinatore



Laboratorio  
ENEA  
Ambiente

**ENEA**

Agencia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

Partner



PROAMBIENTE



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA  
CENTRO PER LE POLITICHE  
E LE TECNICHE AMBIENTALI  
E LE SOSTENIBILI



LEAP

Laboratorio Energia e Ambiente Piacenza



Terra & Acqua  
Tech

Progetto cofinanziato dalla Regione Emilia-Romagna (bando POR - FESR 2014 - 2020)



POR FESR  
EMILIA-ROMAGNA  
2014/2020



UNIONE EUROPEA  
Fondo europeo di sviluppo regionale



Regione Emilia-Romagna

## VALUE CE-IN Fase 4

*Piano di Monitoraggio, campionamento e predisposizione di metodiche analitiche standardizzate per l'identificazione di E.C. (Contaminanti Emergenti), Microplastiche e Microfibre in impianti di trattamento di acque civili e industriali.*

*Studio morfologico di microplastiche mediante E.S.E.M. (Environmental Scanning Electron Microscope).*

*Depurazione delle acque reflue mediante l'utilizzo di tecniche A.O.P. (Advanced Oxidation Processes).*

### Dettaglio delle attività

Tipologia di Contaminante	Fasi di Monitoraggio Laboratorio
Classi di EC di potenziale interesse presenti nella WATCH LIST: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Antibiotici per uso veterinario e umano es. Ciprofloxacina, antiepilettici es. Carbamazepina e agrofarmaci es. Imidacloprid e Cypronidil.</li> <li>• Endocrine Disruptors: (filtri UV es. Benzofenone-4)</li> <li>• Additivi plastici industriali Perfluorurati, ftalati, Alchilfenoli e fenoli sostituiti (es. Bisfenolo A)</li> </ul>	Attività in Laboratorio: Definizione di un protocollo analitico di riferimento per l'individuazione dei contaminanti emergenti mediante utilizzo di HPLC. Comparazione con analisi HPLC-MS-MS su campioni di matrice reale (Proambiente /CNR). Preconcentrazione del campione mediante modulo SPE-Offline
Tipologia di Contaminante	Fasi di Monitoraggio Laboratorio
Microplastiche e Microfibre	Attività in Laboratorio: creazione di una banca dati morfologici mediante l'utilizzo dell'ESEM ( <b>Proambiente-CNR</b> ) e del microscopio ottico FT-IR/ATR ( <b>ENEA- LEA</b> )

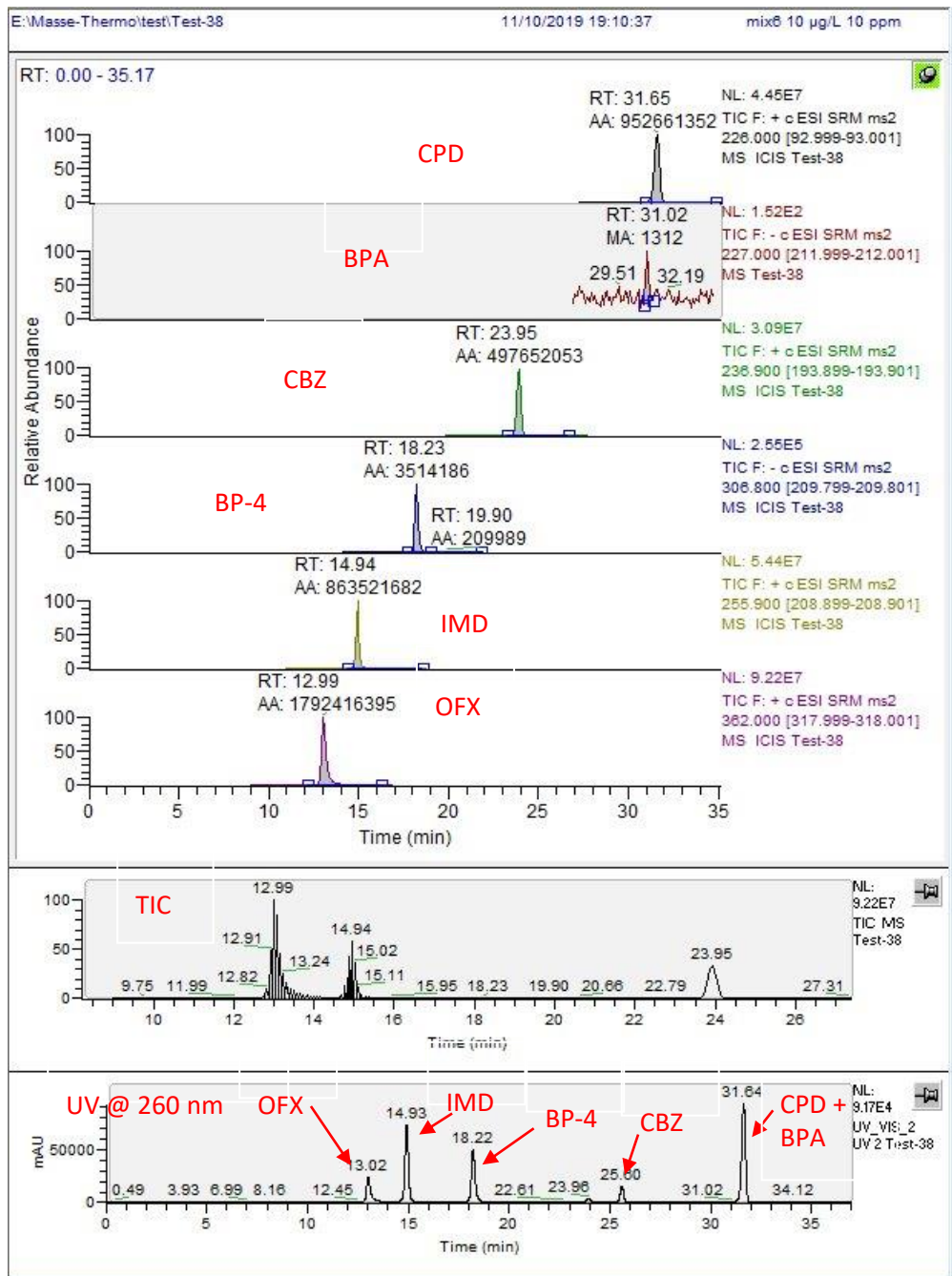
## **Procedura HPLC-MS/MS in grado di quantificare una serie di inquinanti :**

ofloxacina (OFX), carbamazepina (CBZ), imidacloprid (IMD), benzofenone-4 (BP-4), cyprodinil (CPD), bisfenolo-A (BPA)

Le seguenti analisi sono state effettuate a partire da soluzioni madre dei 6 analiti in acqua o MeOH alla conc. di 500 mg/L. Una prima soluzione mix6 a 10 ppm è stata preparata portando 20 µL di ciascun analita al volume finale di 1.00 mL con acqua milliQ. Successive diluizioni (100 µL a 1000) con acqua milliQ sono servite per le concentrazioni più basse: 1, 0.1 e 0.01 ppm.

I campioni sono stati analizzati su colonna RP-C-18 Zorbax in gradiente dal 2 al 95% di MeOH, a partire da acqua milli-Q contenente 5 mM di NH<sub>4</sub>OAc e 0.1% di HCOOH, sostituita da acqua pura dopo il 14° min per favorire la ionizzazione negativa di BP-4 e BPA.

Gli analiti sono stati quantificati sul numero di ioni raccolti, derivanti dalla frammentazione più intensa dello ione precursore: [M+H]<sup>+</sup> nel caso di OFX, IMD, CBZ e CPD, e [M-H]<sup>-</sup> nel caso di BP-4 e BPA.

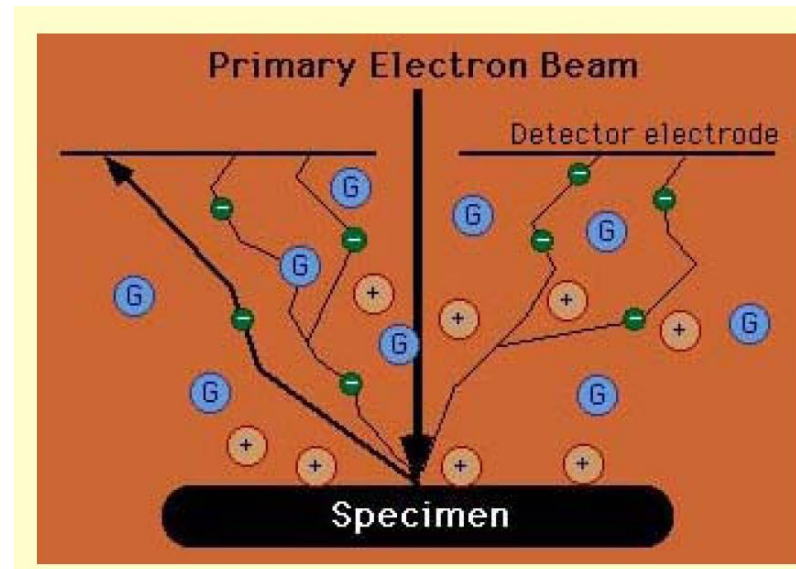


## Analisi del Mix6 alla concentrazione di 10 mg/L (10 ppm)

Come è evidente il BPA è al limite di rilevabilità già a questa concentrazione, mentre tutti gli altri analiti sono ben quantificabili e riconoscibili dal tempo di ritenzione cromatografica e dalla caratteristica frammentazione indicata nelle varie finestre.



## Studio morfologico di microplastiche mediante E.S.E.M.



**Campioni microplastiche da campionamento.**

**Uscita depuratore di Granarolo.**

**Campioni trattati con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> più FeSO<sub>4</sub> e NaCl in soluzione satura**

Setaccio 3 nitrocellulosa 0,5-2,8 µm

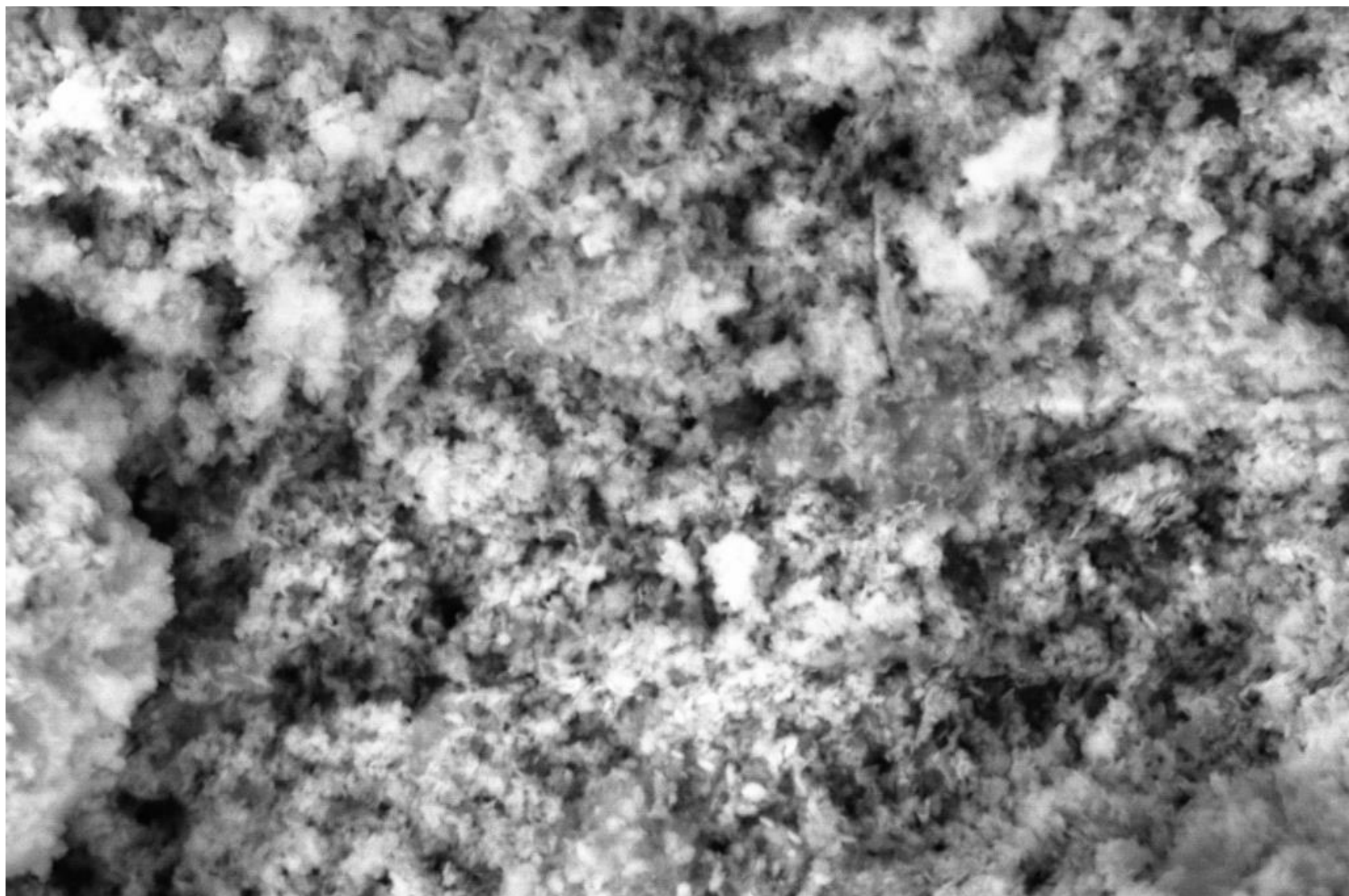
Setaccio 4 carta filtro 500-200 µm

Setaccio 5 nitrocellulosa 150-200 µm

Mix plastiche artificiali filtro nitrocellulosa, separazione fisica con soluzione satura di C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>



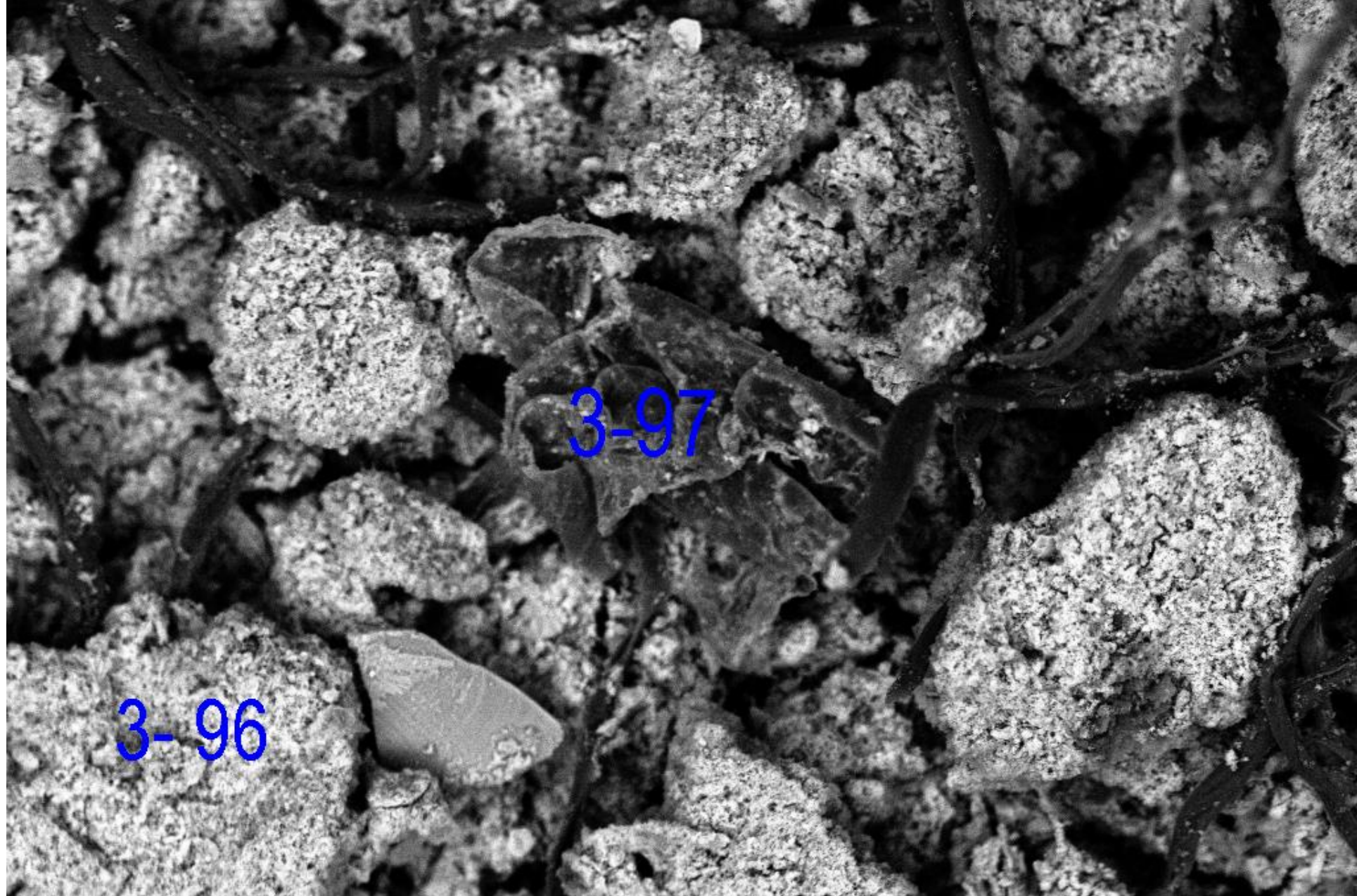
Setaccio 3



Mag = 5.00 K X EHT = 20.00 kV WD = 6.5 mm Gun Vacuum = 3.57e-007 Torr Date : 7 Oct 2019  
Pixel Size = 58.59 nm Signal A = HDBSD System Vacuum = 1.78e-006 Torr   
File Name = 3\_06.tif Chamber = 7.55e-002 Torr Bologna Section



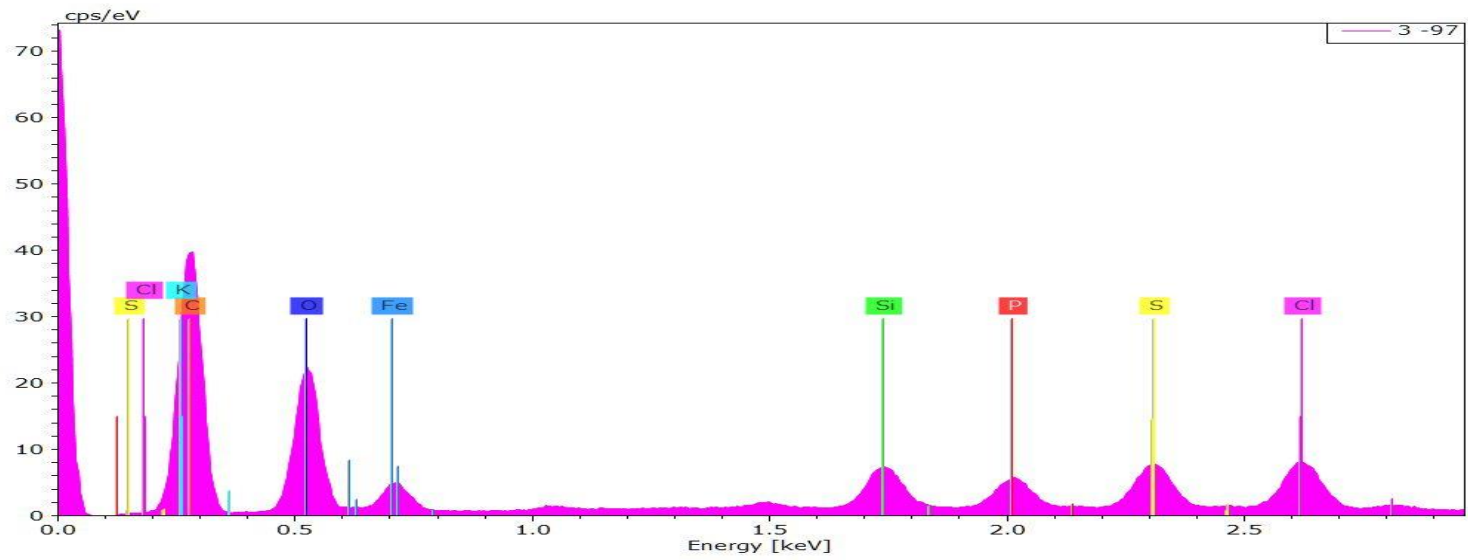
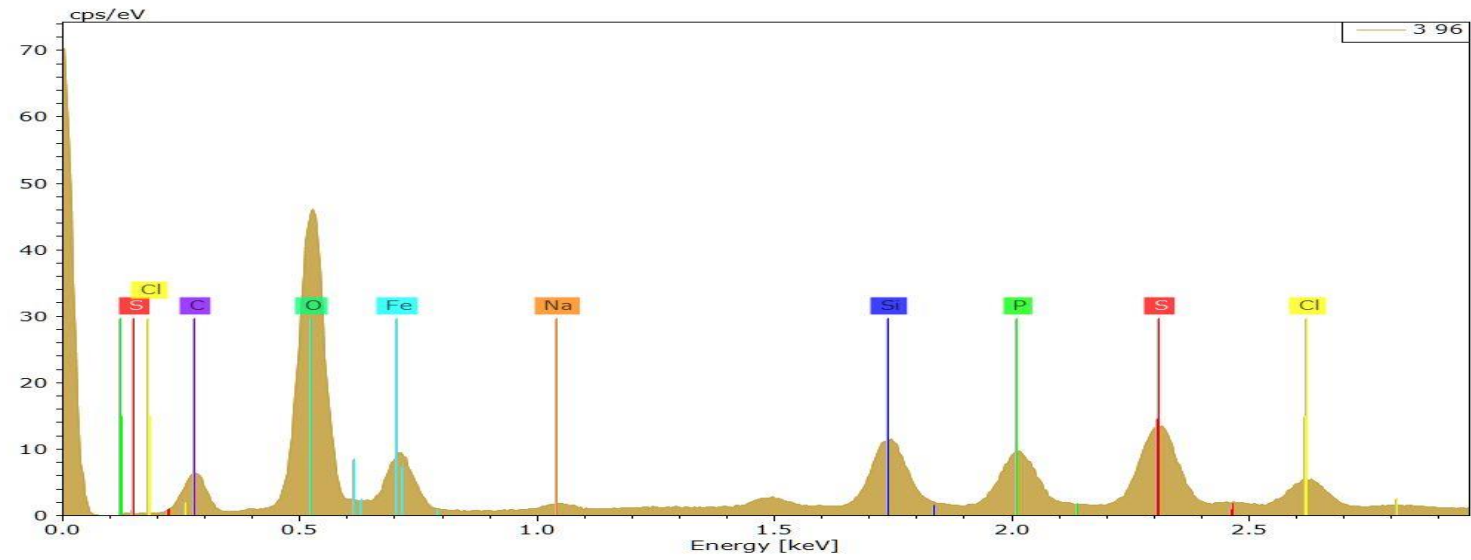
Setaccio 3



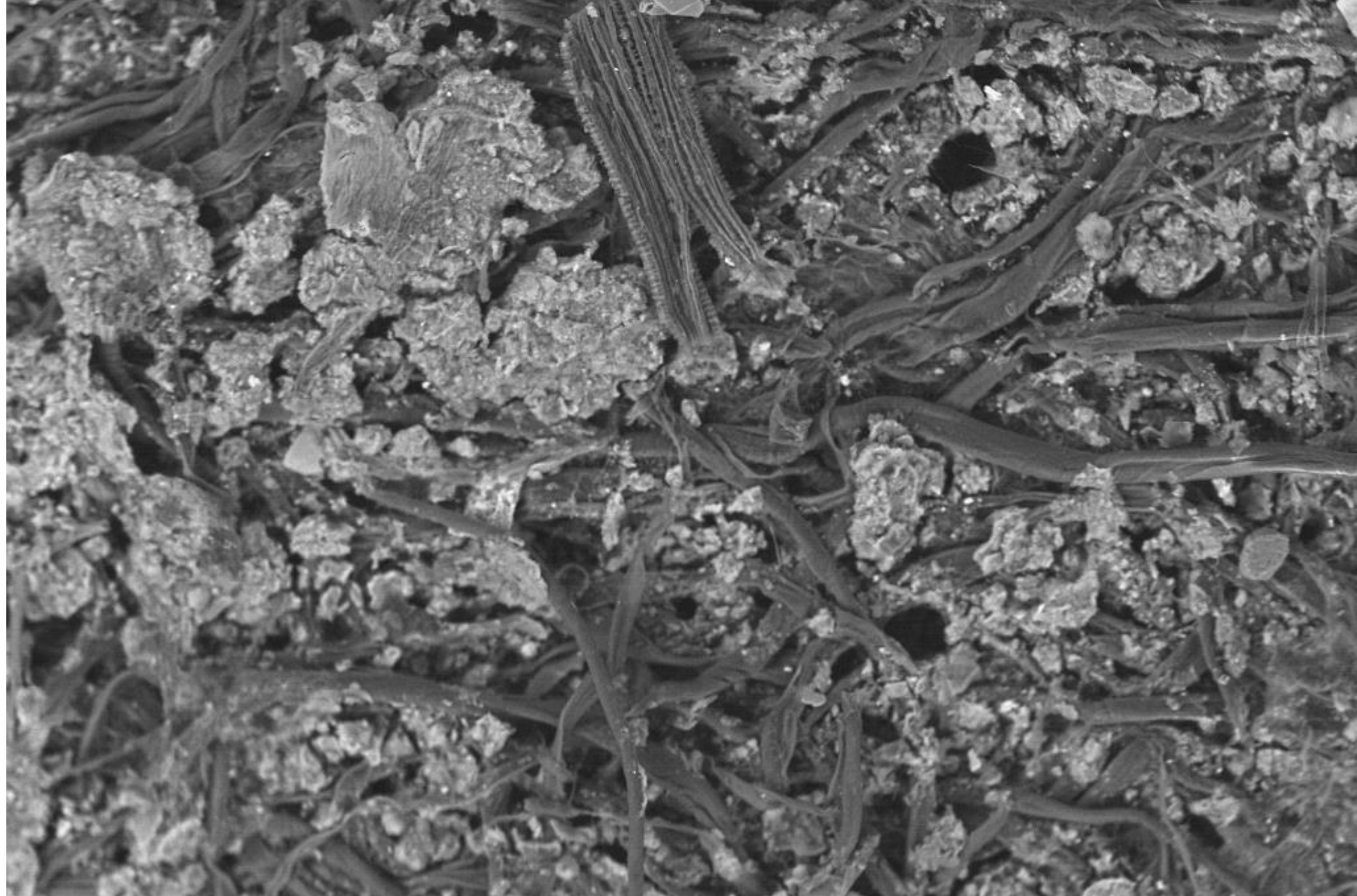
Mag = 379 X    EHT = 20.00 kV    WD = 10.5 mm    Gun Vacuum = 3.88e-007 Torr    Date : 7 Oct 2019  
100 µm    Pixel Size = 772.1 nm    Signal A = HDBSD    System Vacuum = 1.73e-006 Torr    Chamber = 7.62e-002 Torr  
File Name = 3\_07.tif





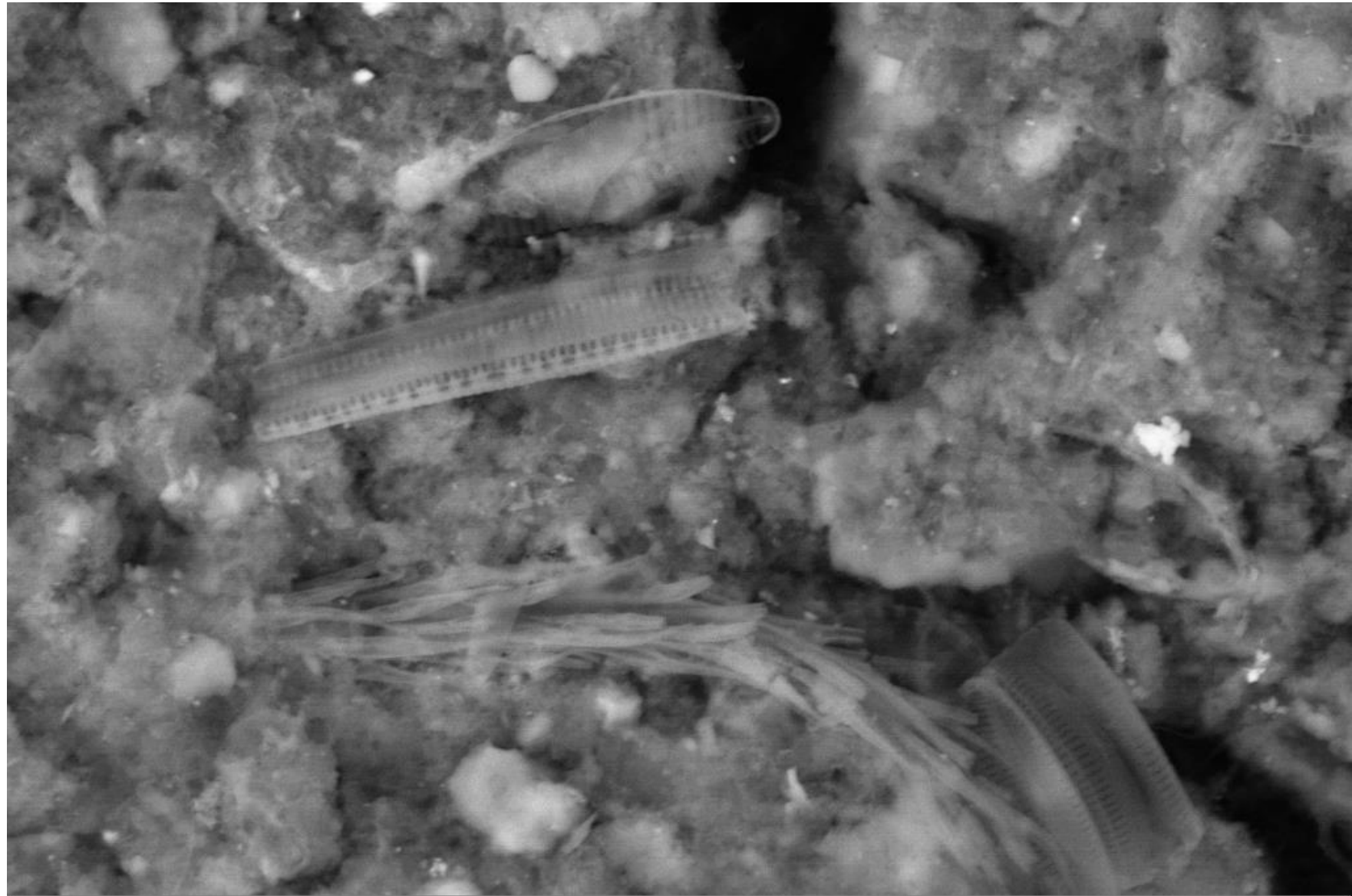


Setaccio 4



Mag = 300 X    EHT = 20.00 kV    WD = 6.0 mm    Gun Vacuum = 3.51e-007 Torr    Date : 7 Oct 2019  
100 µm    Pixel Size = 976.6 nm    Signal A = HDBSD    System Vacuum = 1.81e-006 Torr    IMM  
File Name = 4\_04.tif    Chamber = 7.44e-002 Torr    Bologna Section

Setaccio 5



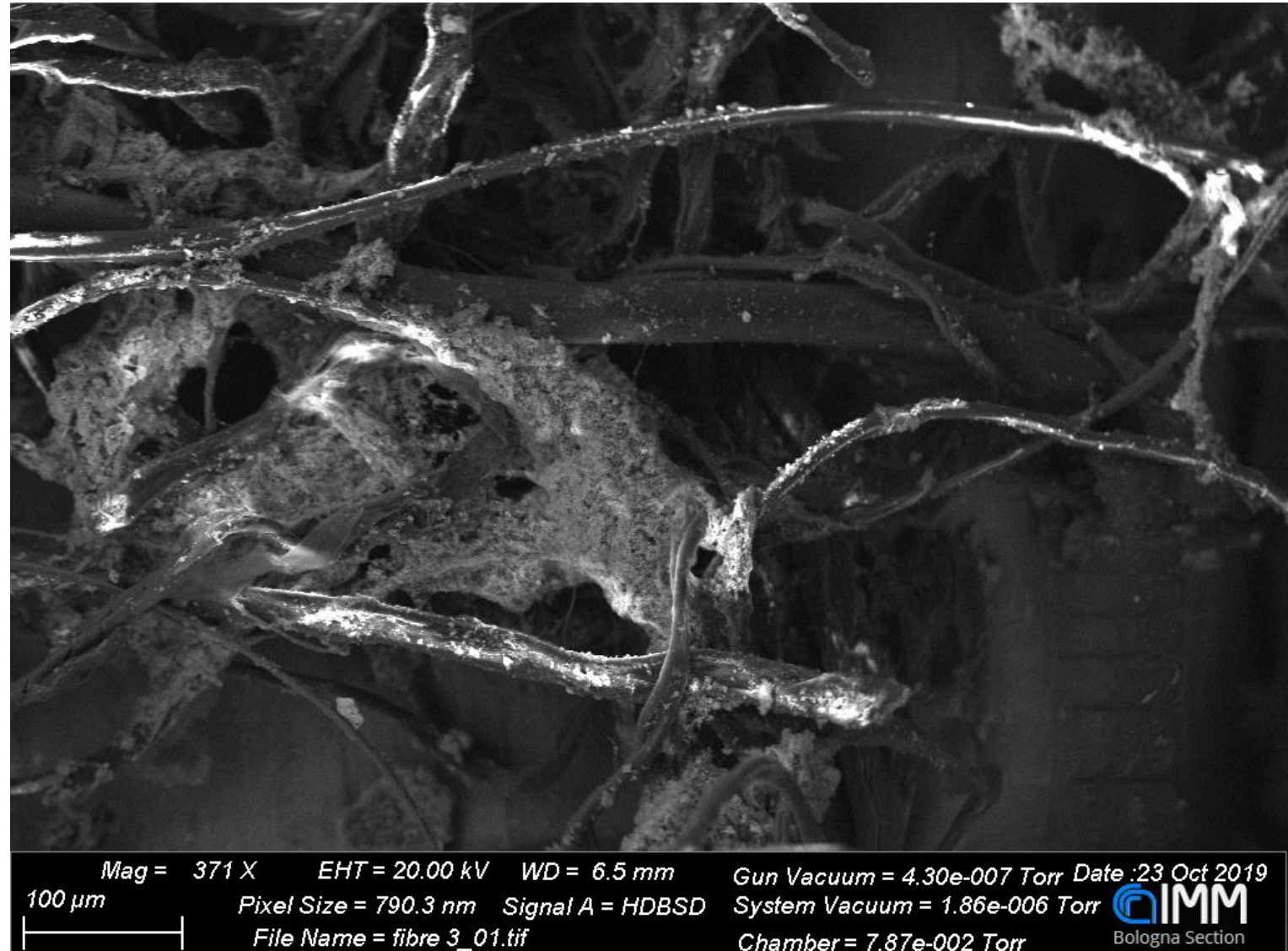
Mag = 4.03 K X EHT = 20.00 kV WD = 8.5 mm Gun Vacuum = 3.42e-007 Torr Date : 7 Oct 2019  
2  $\mu$ m Pixel Size = 72.79 nm Signal A = HDBSD System Vacuum = 2.55e-006 Torr  
H File Name = 5\_02.tif Chamber = 7.57e-002 Torr





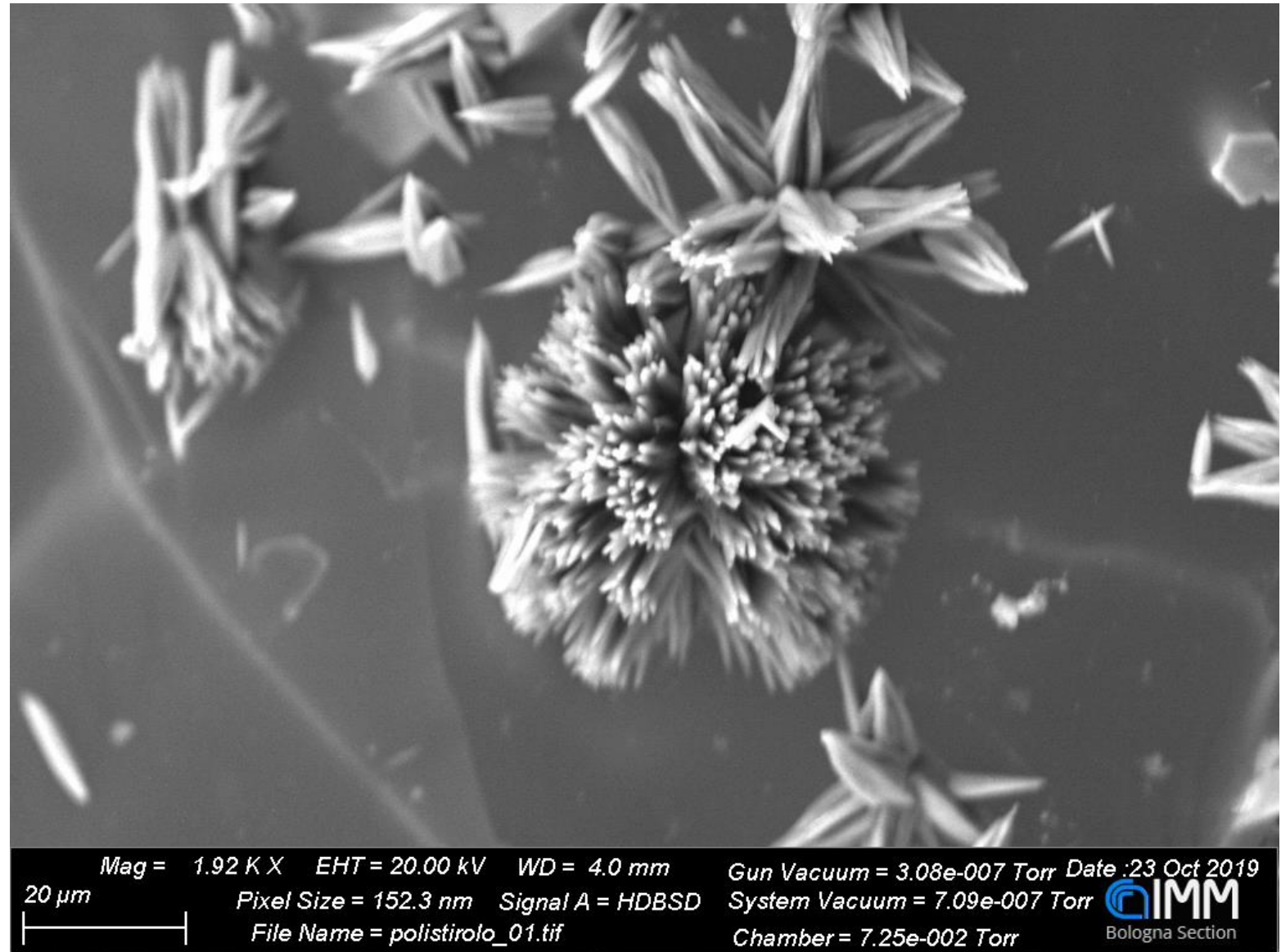
Mix plastiche artificiali filtro nitrocellulosa, separazione fisica con soluzione satura di  $C_{12}H_{22}O_{11}$

Fibra tessile





# Polistirolo



spugna



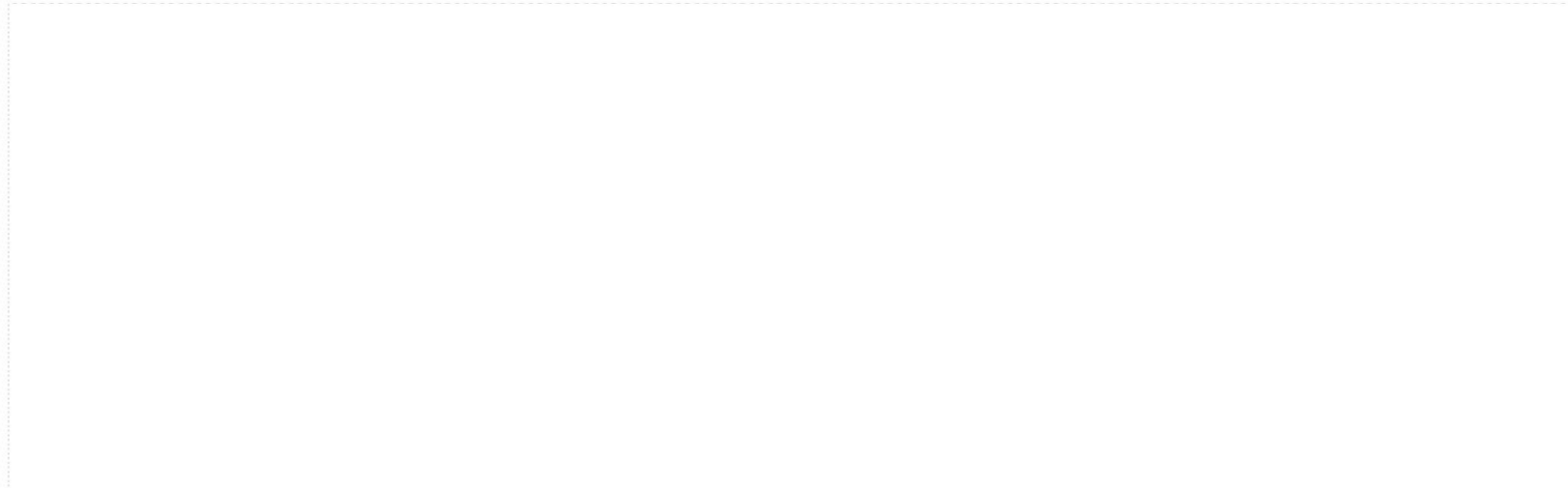
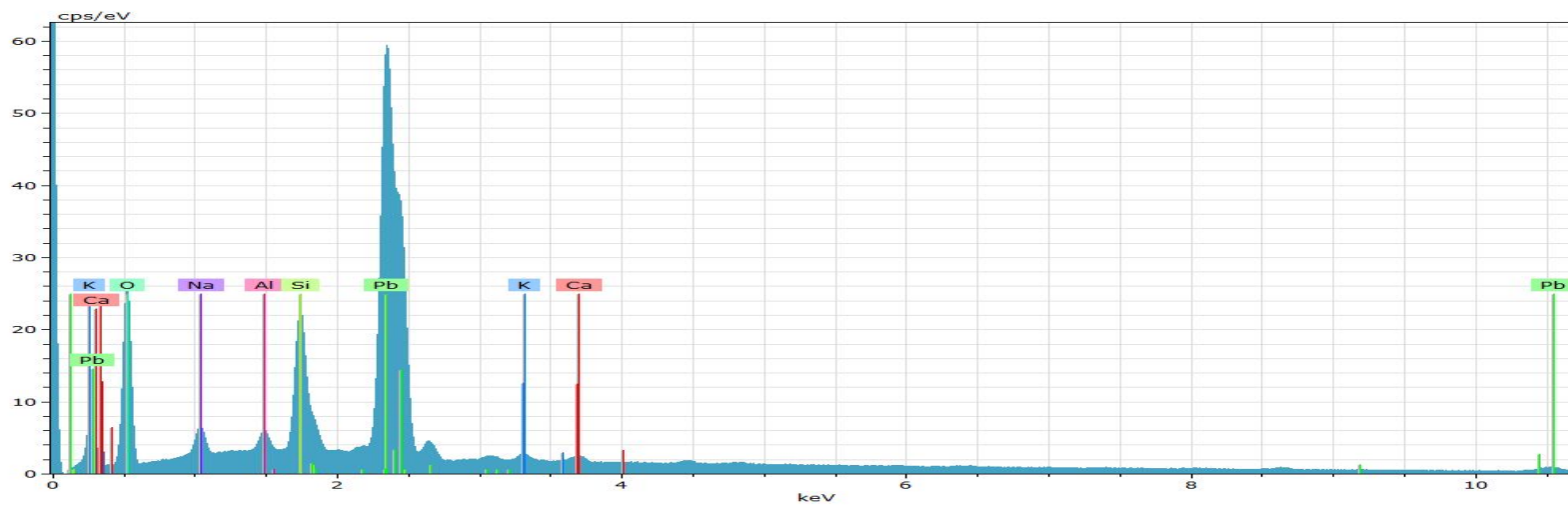
Mag = 3.01 K X EHT = 20.00 kV WD = 6.0 mm Gun Vacuum = 3.34e-007 Torr Date :23 Oct 2019  
10  $\mu$ m Pixel Size = 97.22 nm Signal A = HDBSD System Vacuum = 9.77e-007 Torr   
File Name = spugna\_04.tif Chamber = 7.22e-002 Torr Bologna Section

Uscita depuratore 1,06-0,45  $\mu\text{m}$



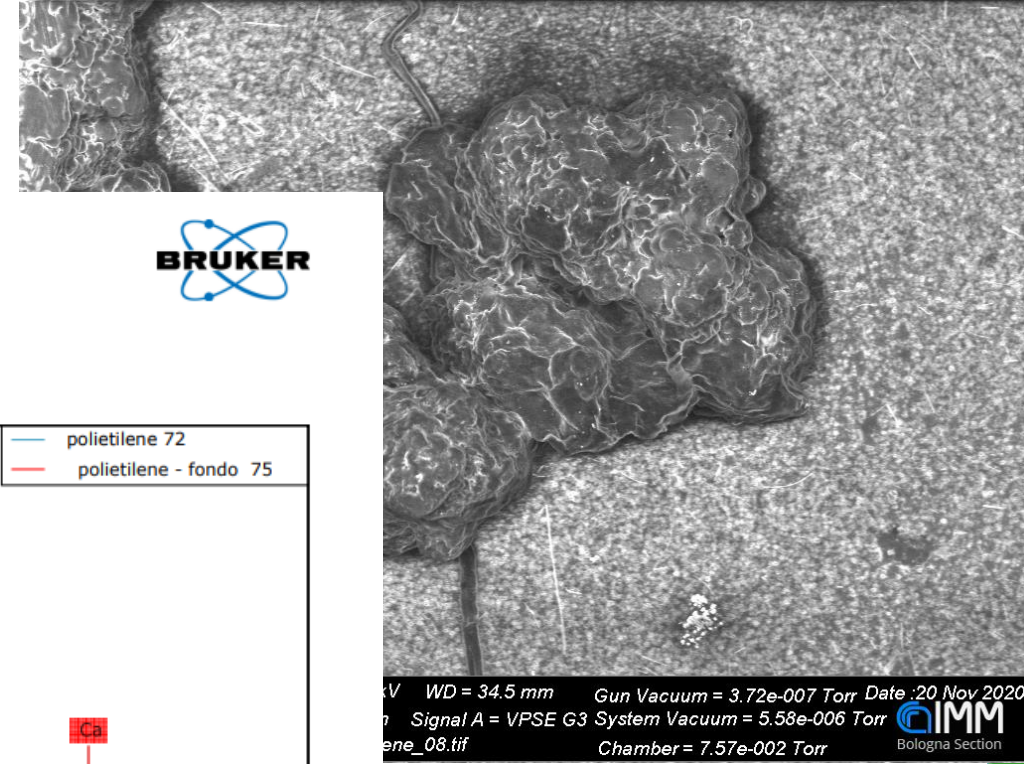


# Application Note

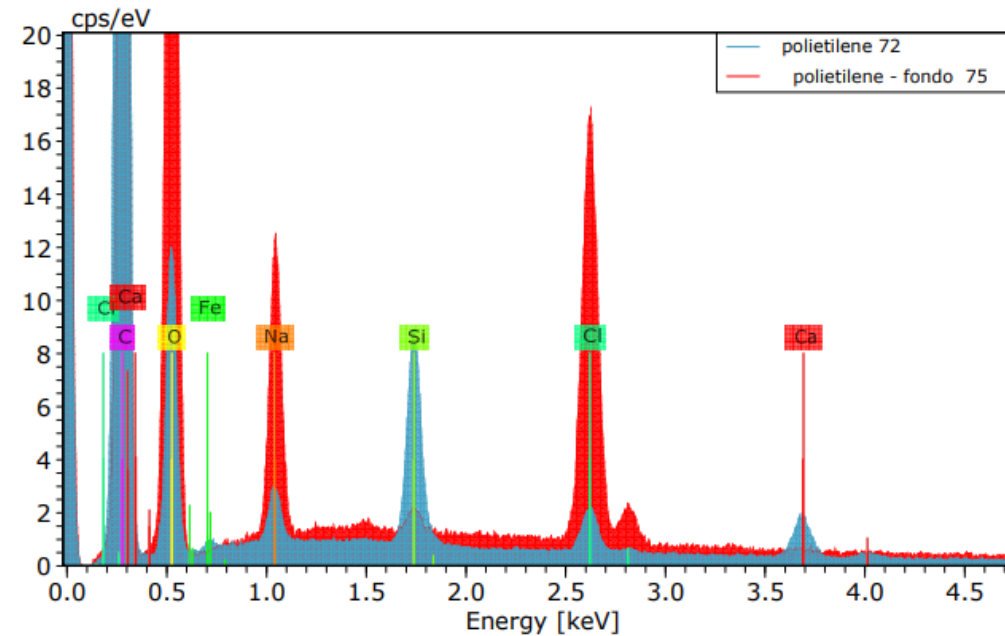




Polietilene



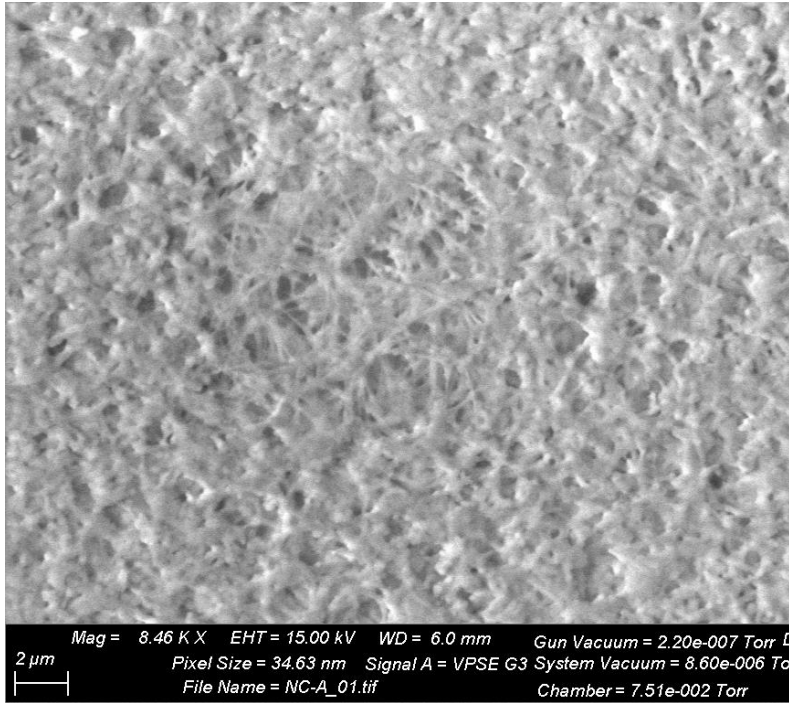
Application Note



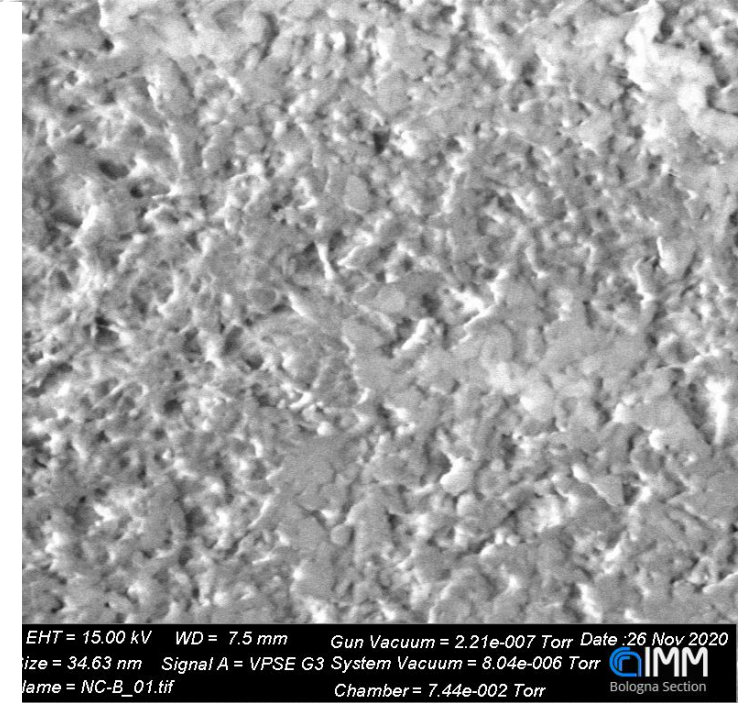
- Mag= ingrandimenti
- EHT= extra high tension
- WD= working distance
- Gun Vacuum= pressione sorgente
- System Vacuum=pressione della camera del campione
- Chamber= pressione nell'intorno del campione

# Nitrocellulosa

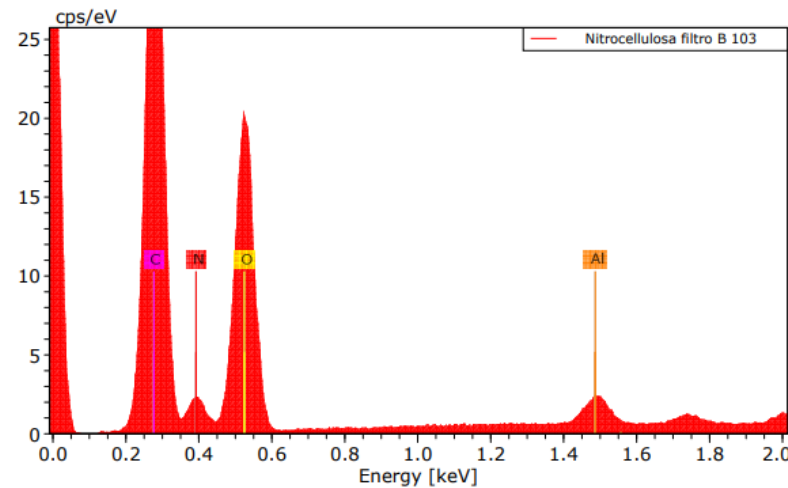
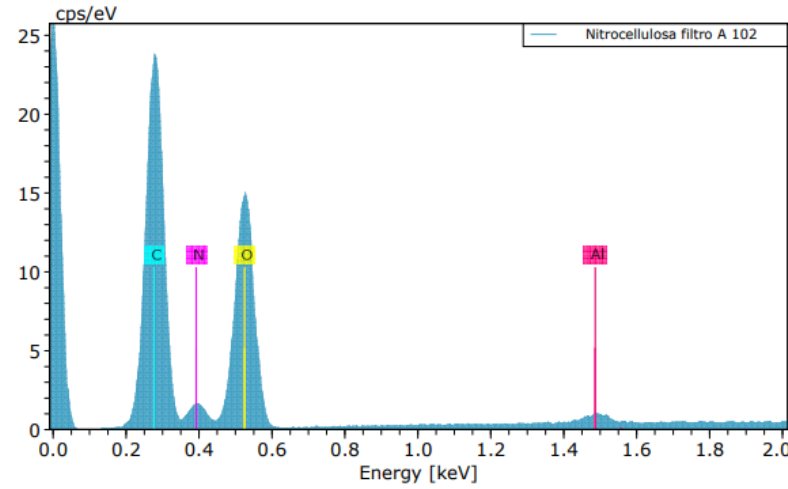
## Pre-trattamento



## Post-trattamento



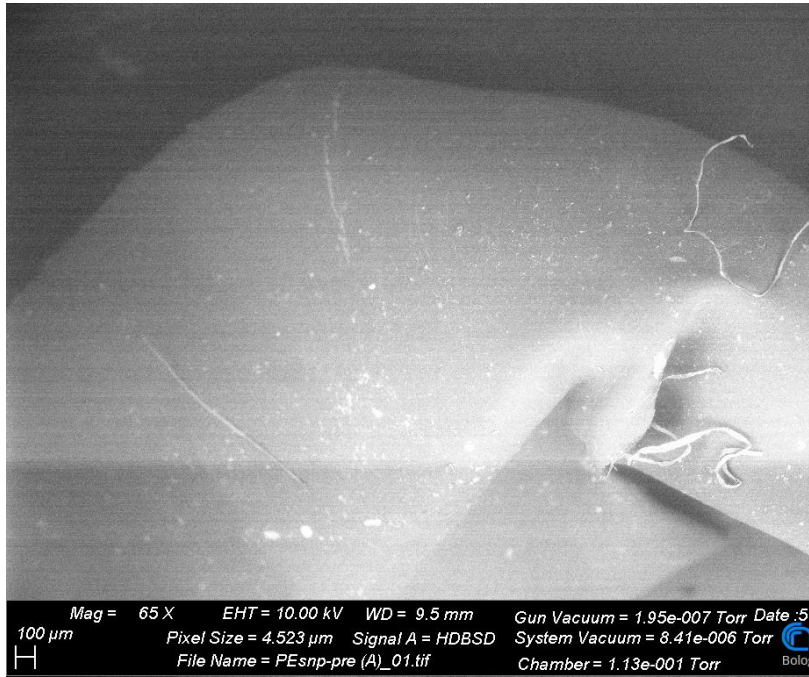
### Application Note



Trattamento: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

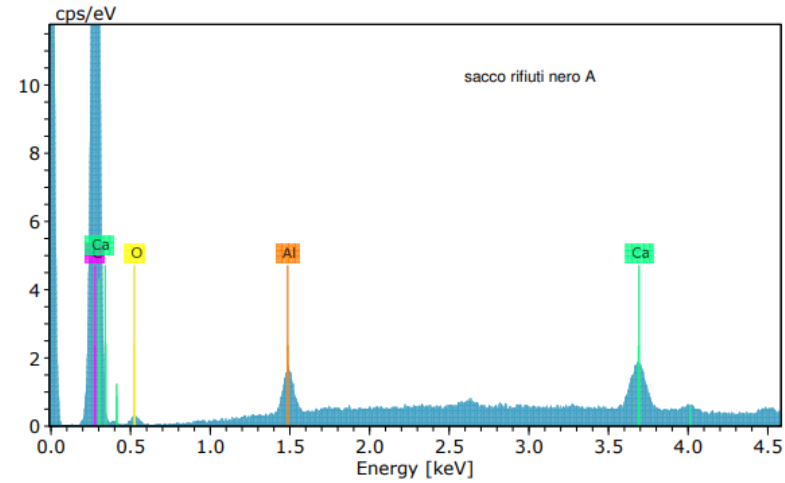


## Pre-trattamento

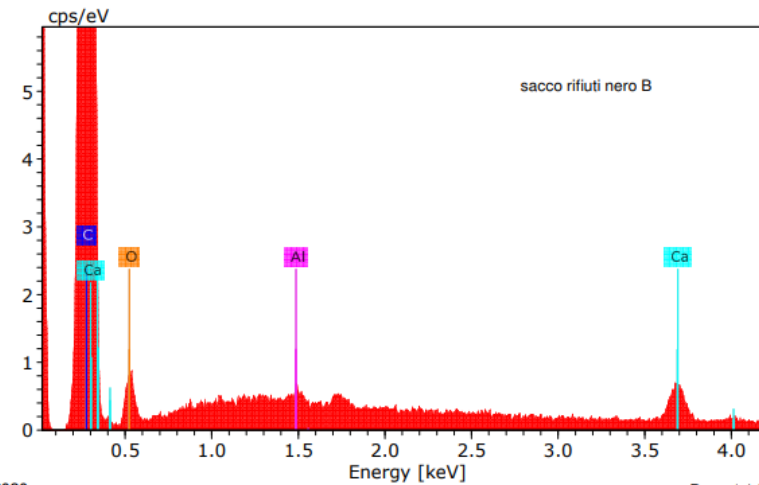
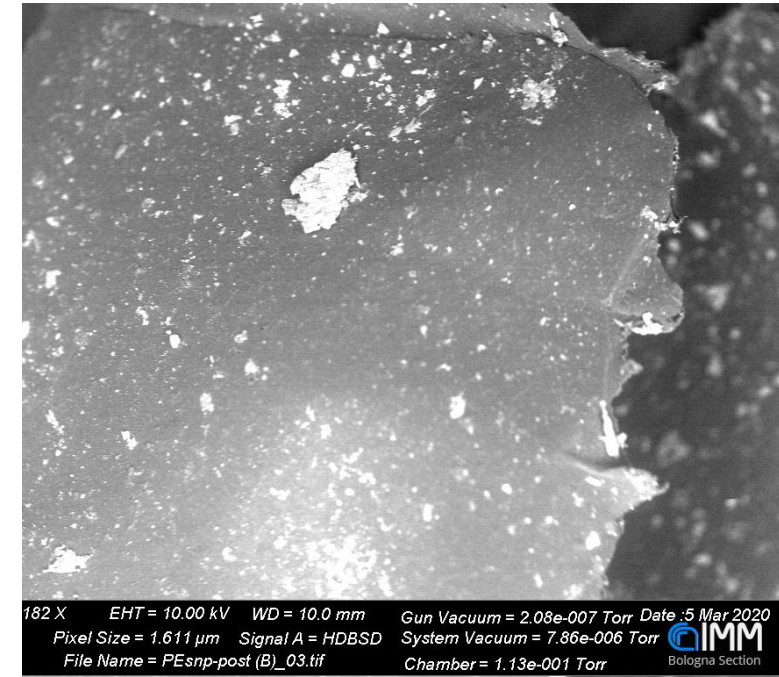


## Sacco rifiuti nero

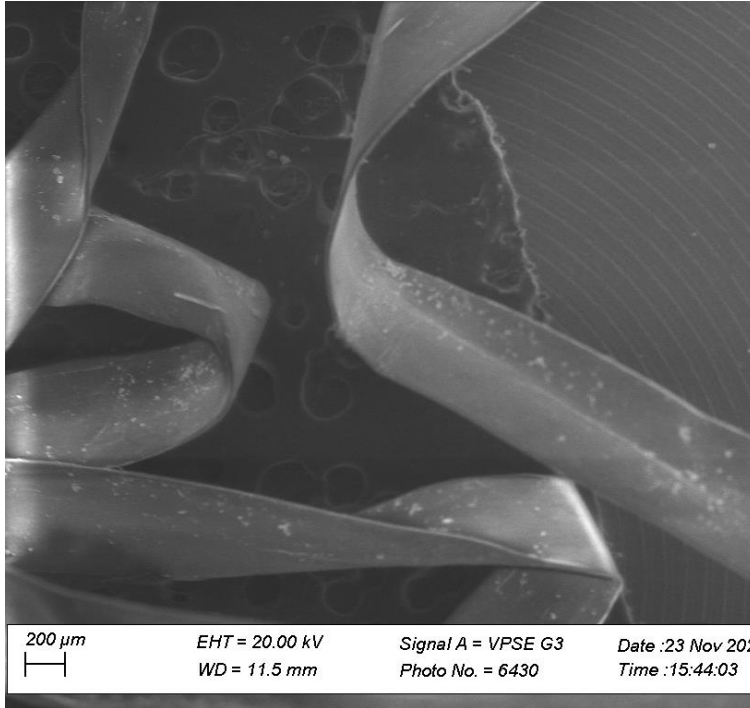
### Application Note



## Post-trattamento

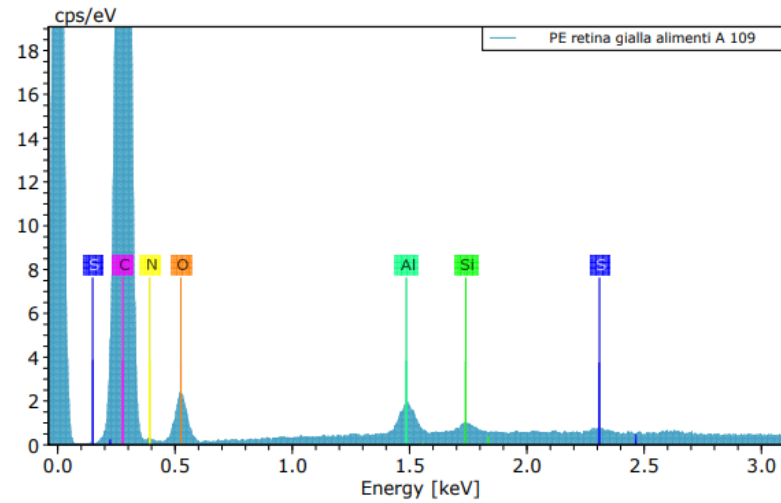


## Pre-trattamento

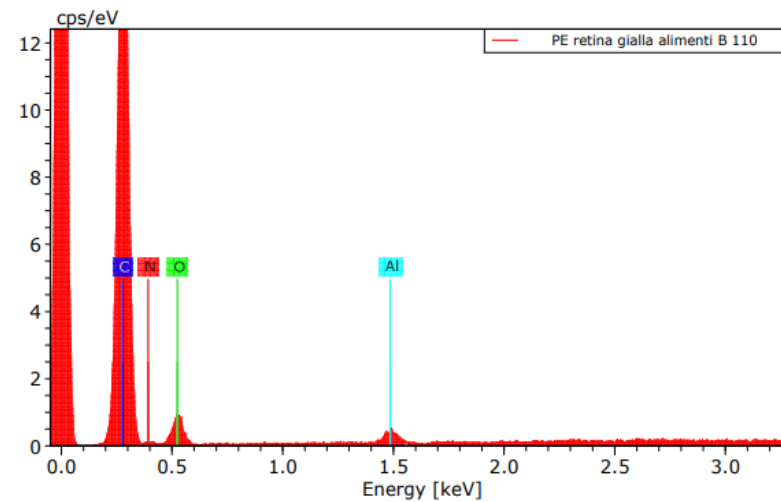
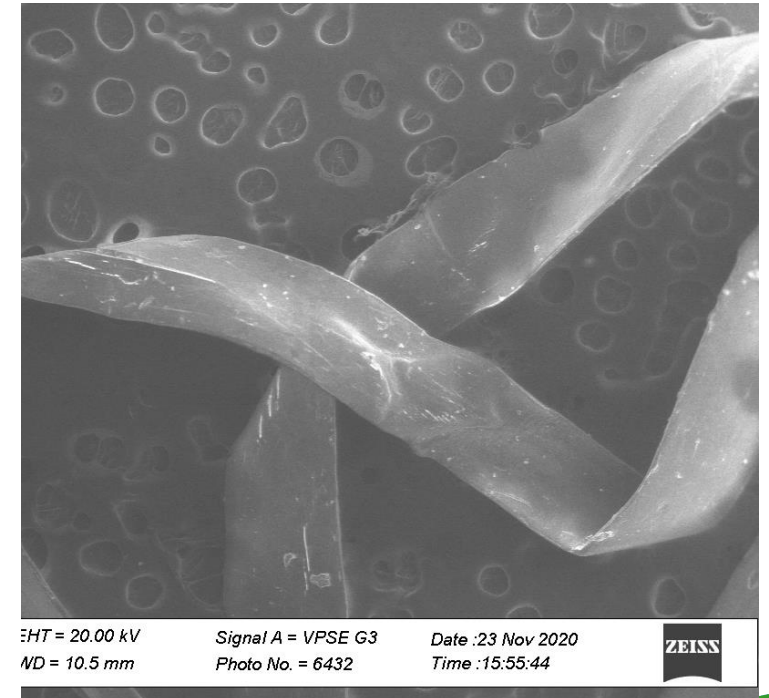


## Retina gialla

### Application Note



## Post-trattamento





**Team :**

Massimo Capobianco

Franco Corticelli

Maria Luisa Navacchia

Giorgio Longino

Francesco Riminucci

Biagio Esposito



Grazie