

# Monitoraggio di contaminanti emergenti e microplastiche nelle acque reflue depurate e nei fanghi di supero

*Lab ENEA-LEA: Roberta Guzzinati, Luigi Petta, Simone Busi, Carmela Cellamare, Stefania Casu, Marco Ferraris, Enrico Tesini*

Coordinatore



**ENEA**  
Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

Partner



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



**Regione Emilia-Romagna**

## **Obiettivi fase 4 del progetto VALUE CE-IN:**

*Monitoraggio di Contaminanti Emergenti (CE) e Microplastiche (MP) in impianti di trattamento di acque civili e industriali  
Predisposizione di un piano di campionamento e di metodiche analitiche standardizzate*

### **Attività**

- 1. Individuazione Impianti di Trattamento Acque su cui svolgere attività di monitoraggio**
- 2. Predisposizione Piano di Campionamento ad hoc per il monitoraggio di MP e CE in linee acqua e fanghi**
- 3. Identificazione e Scelta dei contaminanti per il monitoraggio analitico (ENEA e PROAMBIENTE)**
- 4. Predisposizione metodiche analitiche per MP e CE (GC-MS e FT-IR)**
- 5. Attività di campionamento: Acque (MP, MF e CE)**
- 6. Attività di campionamento: Fanghi (MP, MF e CE)**
- 7. Pretrattamento e analisi campioni**
- 8. Elaborazione dei Risultati**
- 9. Relazione Finale e Stesura di metodiche "Standardizzate"**

### Attività 1:

#### Individuazione Impianti di Trattamento Acque su cui svolgere attività di monitoraggio

**1) Cesena, via Calcinaro 3385 (Forlì-Cesena)**

Tipologia di Acque Trattate: Municipali e Industriali

Potenzialità attuale dell'impianto 100.000 A.E.

**2) Granarolo dell'Emilia, via Marsiglia Nuova (Bologna)**

Tipologia di Acque Trattate : Municipali

Potenzialità attuale dell'impianto 8000 A.E.

**3) IDAR Bologna, via w. Shakespeare 29 (Bologna)**

Tipologia di Acque Trattate : Municipali e Industriali

Potenzialità attuale dell'impianto 800.000 A.E.

### Attività 2:

#### Predisposizione Piano di Campionamento ad hoc per il monitoraggio di MP e CE in linee acqua e fanghi

- Ricerche bibliografiche
- Sopralluoghi per l'Individuazione dei Punti di Campionamento
- Scelta della modalità di campionamento (es. tipologie di materiali, volumetrie)
- Definizione del numero di campioni da prelevare
- Tempistiche

### Attività 3:

#### Identificazione e Scelta dei contaminanti per il monitoraggio analitico depuratori (*ENEA-LEA e PROAMBIENTE*)

- Additivi plastici industriali: ftalati e bisfenoli, (sostanze strettamente legate al ciclo produttivo delle sostanze plastiche).
- Microplastiche (primarie, secondarie e microfibre)
- Antibiotici per uso veterinario e umano, antiepilettici e prodotti fitosanitari (fungicidi, erbicidi, altri pesticidi), (es. Ciprofloxacina, Carbamazepina, Imidacloprid e Cypronidil)
- Endocrine disruptors: Benzofenone-3 e Benzofenone-4



### Attività 4:

#### Predisposizione metodiche analitiche per MP e CE

##### Microplastiche

- Predisposizione di una libreria di «standard»
- Microscopia ottica (MO e stereomicroscopio) in chiaro e in fluorescenza
- Spettroscopia IR in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR)

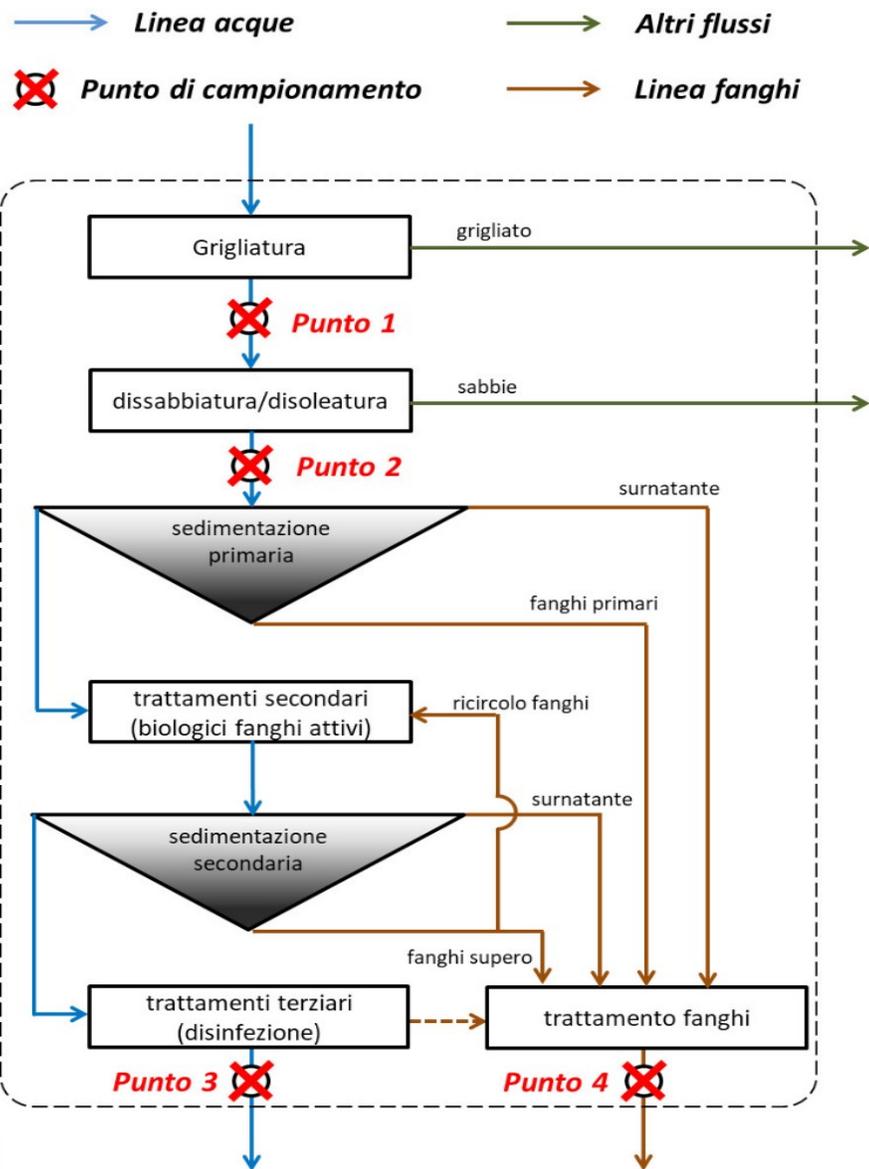
##### Bisfenolo e ftalati:

- Analisi GC-MS



### Attività: 5,6,7

- **Campionamento: Acque (MP, MF e CE)**
- **Campionamento: Fanghi (MP, MF e CE)**
- **Pretrattamento e analisi campioni**



## Individuazione Impianti di trattamento acque in piena scala:

Tipologia di acque trattate : municipali e/o industriali  
potenzialità e portata trattata

## Sceita punti di Prelievo:

- Ingresso
- Intermedio
- Uscita
- Fanghi

## Campionamento:

### Linea Acque - setacciatura in loco

- Separazione per classi dimensionali per ricerca MP

- A) 2800 - 1000  $\mu\text{m}$
- B) 1000 - 500  $\mu\text{m}$
- C) 500 - 200  $\mu\text{m}$
- D) 200 - 106  $\mu\text{m}$

- Recupero di acqua filtrata per analisi di contaminanti emergenti

### Linea Fanghi - campione fresco

FOCUS: ANALISI MICROPLASTICHE

Metodiche analitiche per l'individuazione di Microplastiche: PRETRATTAMENTO

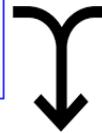
Linea Acque

- Recupero materiale dai setacci
- Filtrazione campioni
- Determinazione dei solidi



Linea Fanghi

- Misura pH
- Determinazione dei solidi totali



● Digestione

Fe(II)SO<sub>4</sub> + 32% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a caldo e a Tamb

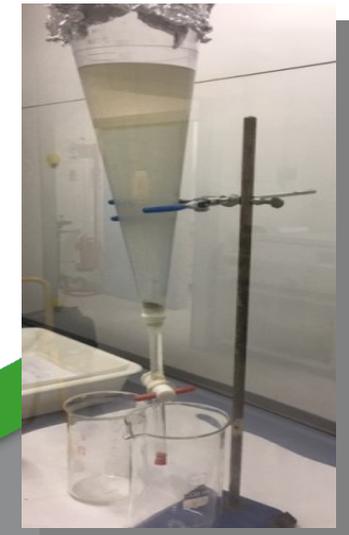
*(adattamento da Masura, J. et al 2015)*

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% a caldo

*(adattamento da Ou, H. & Zeng, E. Y. 2018)*

● Separazione per densità

● Analisi gravimetrica

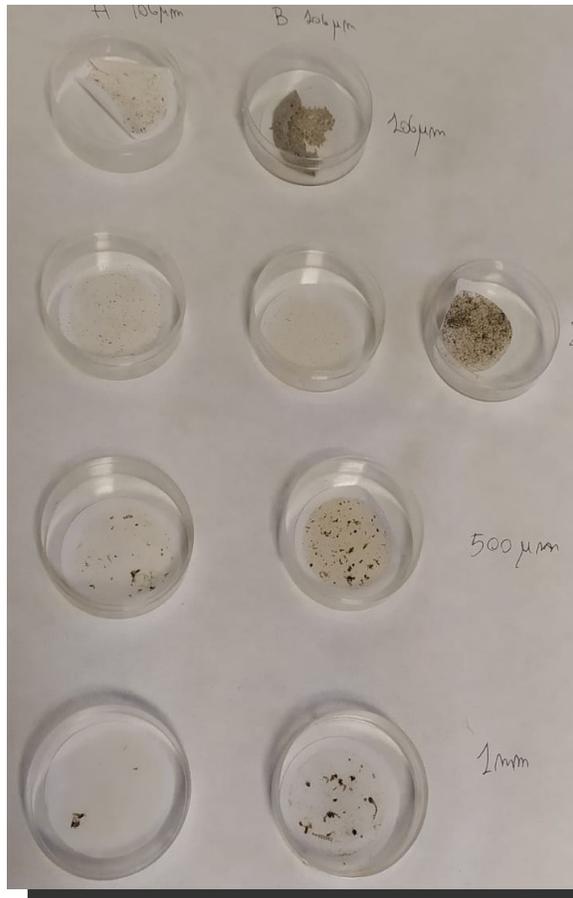


## FOCUS: ANALISI MICROPLASTICHE

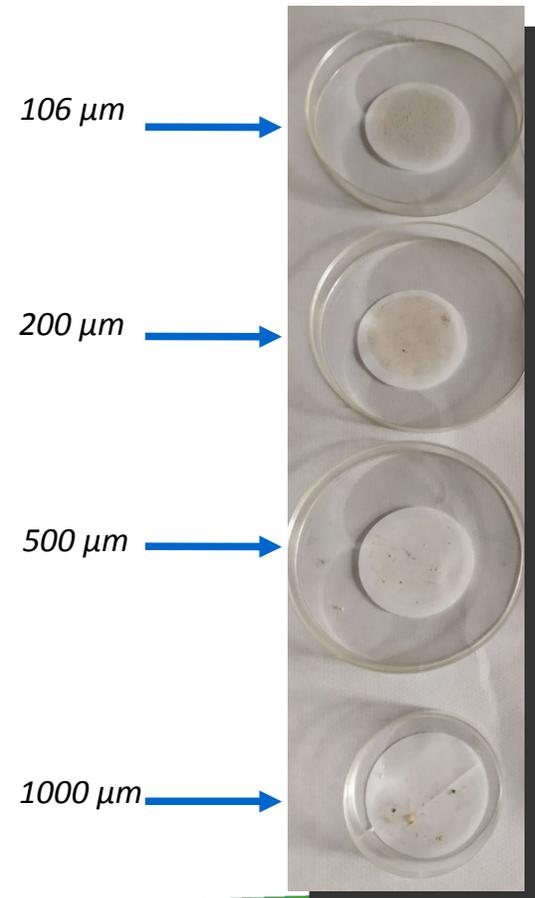
# Metodiche analitiche per l'individuazione di Microplastiche: PRETRATTAMENTO

### Linea Acque

*Pre ossidazione*



*Post ossidazione*



### Linea Fanghi

*Post ossidazione*



## FOCUS: ANALISI MICROPLASTICHE

### Metodiche analitiche per l'individuazione di Microplastiche: **METODICHE ANALITICHE**

#### **STEREOMICROSCOPIO**

MICROSCOPIA OTTICA  
(in chiaro e in fluorescenza)

#### **FTIR-ATR**

**SPETTROSCOPIA IR IN RIFLETTANZA TOTALE  
ATTENUATA**

- Raccolta e categorizzazione per tipologia, dimensione e forma (es. fibra, foglietto) e descrizione dei materiali identificati
- No informazioni su composizione

#### **Linea Acque**

- A) 2800 - 1000  $\mu\text{m}$
- B) 1000 - 500  $\mu\text{m}$
- C) 500 - 200  $\mu\text{m}$
- D) 200 - 106  $\mu\text{m}$

#### **Linea Fanghi**

Surnatante

- Identificazione composizione polimerica

- Analisi Veloce

- Non distruttiva

#### **Linea Acque**

- A) 2800 - 1000  $\mu\text{m}$
- B) 1000 - 500  $\mu\text{m}$
- C) 500 - 200  $\mu\text{m}$

#### **Linea Fanghi**

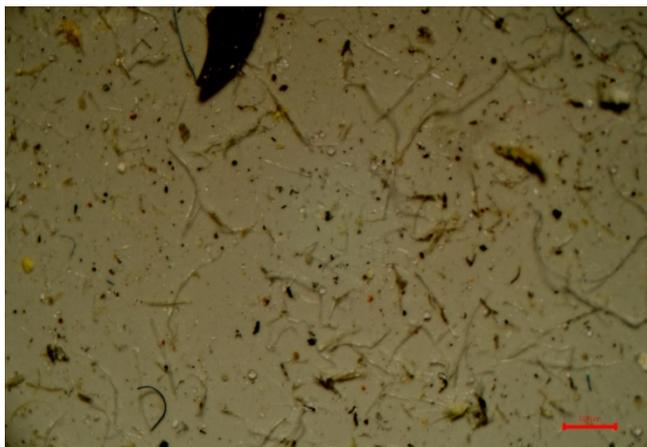
Surnatante

## FOCUS: ANALISI MICROPLASTICHE

### Metodiche analitiche per l'individuazione di Microplastiche: CONTEGGIO CON STEREO-MICROSCOPIO

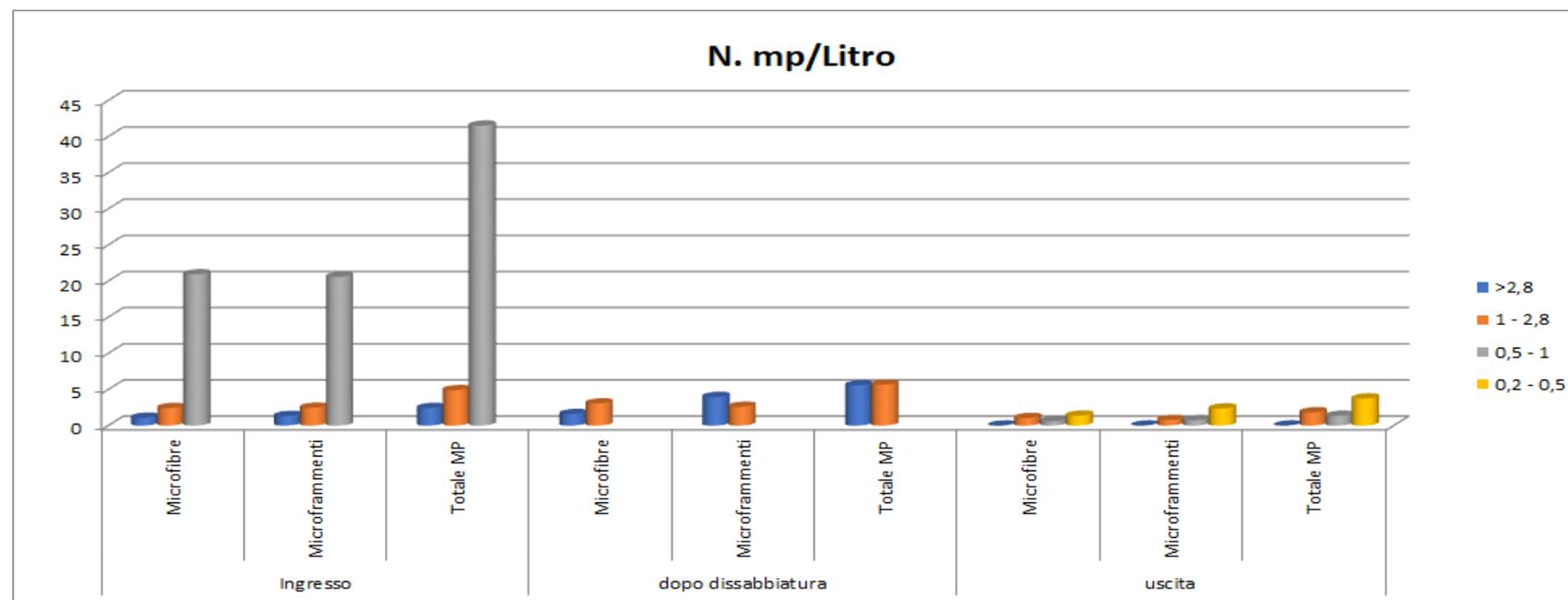


0,5 mm OUT dopo il trattamento



1 mm disabbiatore dopo il trattamento

classe granulometrica [mm]	[MP/Litro]								
	INGRESSO			POST DISSABBIATORE			USCITA		
	Microfibre	Microframmenti	Totale MP	Microfibre	Microframmenti	Totale MP	Microfibre	Microframmenti	Totale MP
>2,8	1,10	1,33	2,43	1,60	3,97	5,57	0	0	0
1 - 2,8	2,43	2,47	4,90	3,07	2,60	5,67	1,06	0,78	1,84
0,5 - 1	20,93	20,57	41,50				0,60	0,75	1,35
0,2-0,5							1,38	2,36	3,74



(Primi risultati confrontabili con la letteratura Jing Sun et al 2019, Okoffo et al 2018)

**FOCUS: ANALISI MICROPLASTICHE**

**Metodiche analitiche per l'individuazione di Microplastiche: ANALISI FTIR-ATR**



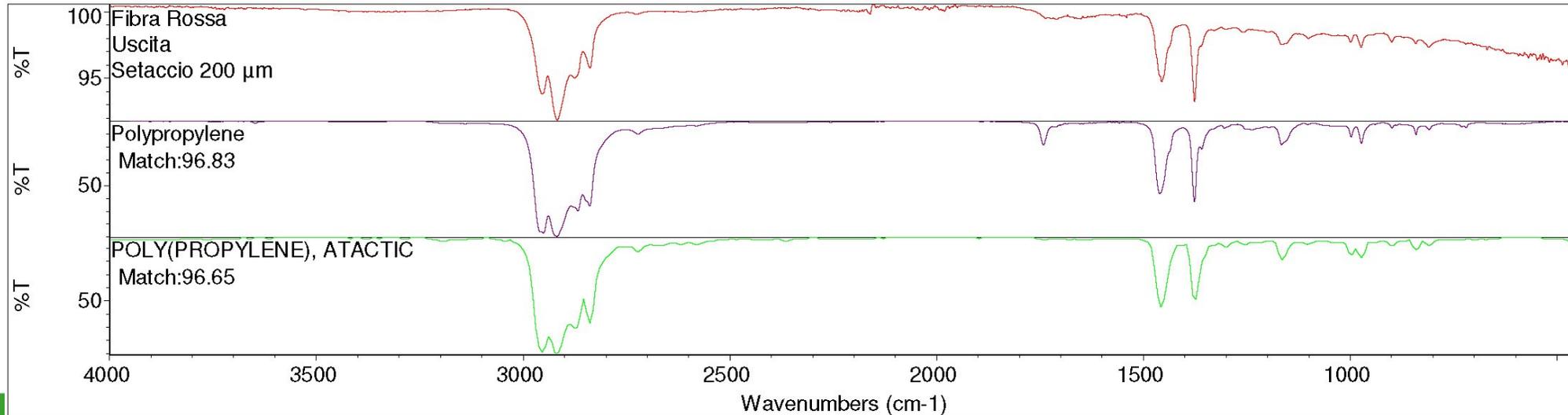
Campione: Acqua in uscita

Setaccio: 200 µm

Pre trattamento ossidativo

Id Campione: Uscita\_Setaccio200\_Fibra rossa

FTIR-ATR: PP (match 96.83)



## FOCUS: ANALISI MICROPLASTICHE

### Metodiche analitiche per l'individuazione di Microplastiche: ANALISI FTIR-ATR

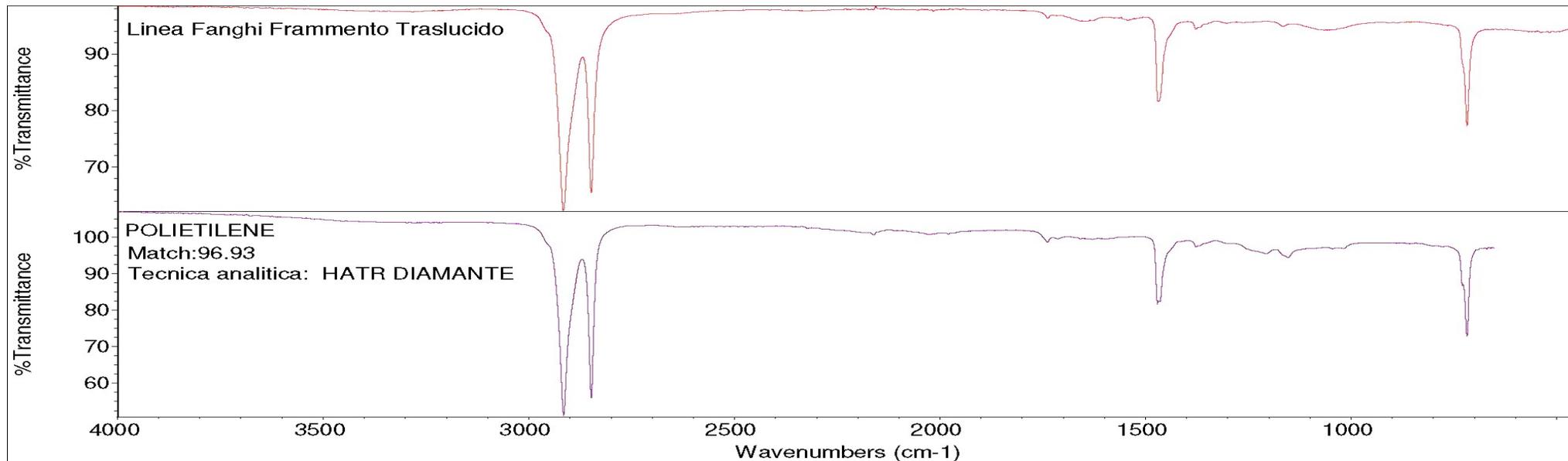


Campione: **Fanghi**

Post trattamento ossidativo

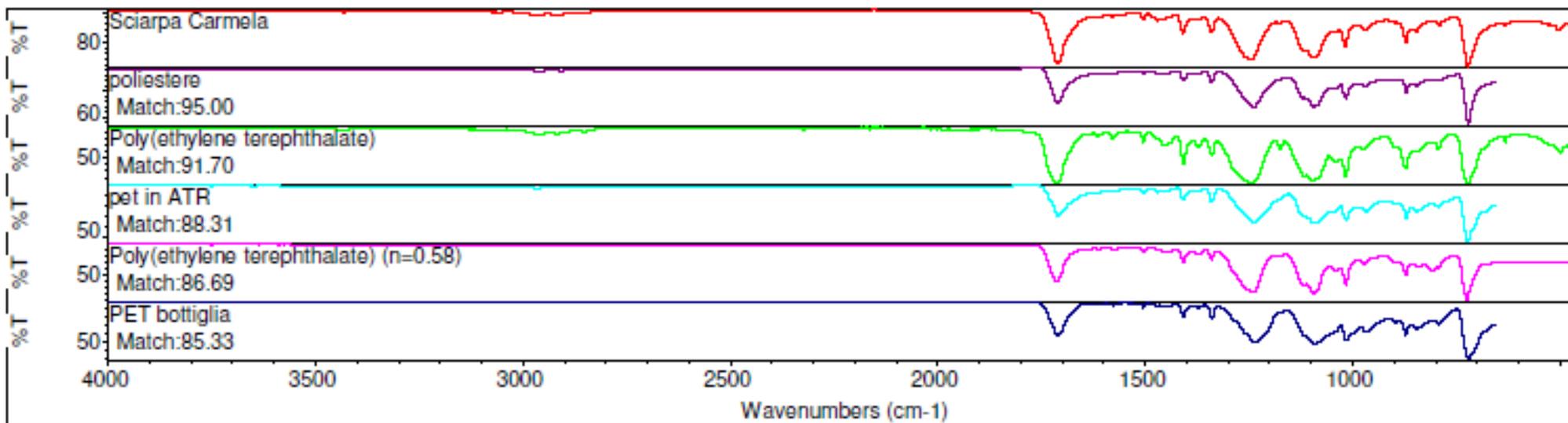
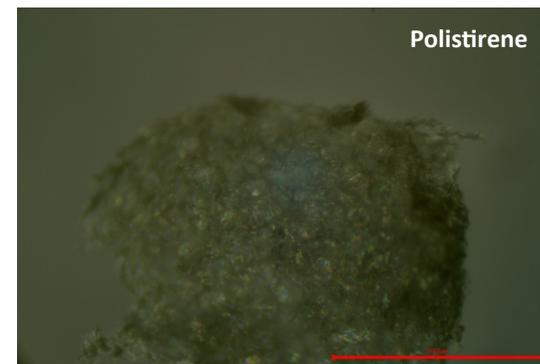
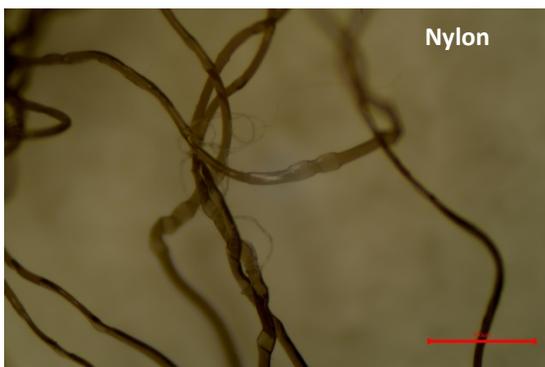
Id Campione: Frammento Traslucido

FTIR-ATR: PE (match 96.9)



FOCUS: ANALISI MICROPLASTICHE

Predisposizione di una libreria di plastiche note da utilizzare come standard



Focus: Contaminanti Emergenti

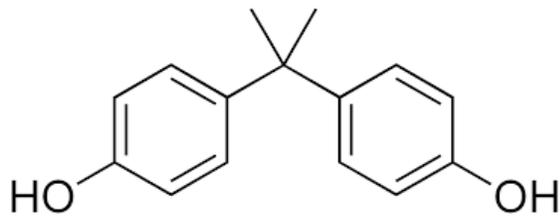
**METODICHE ANALITICHE: Contaminanti Emergenti**

Analisi mediante GC-MS di sostanze strettamente legate al ciclo produttivo delle sostanze plastiche



**Additivi Plastici Industriali:**

**Bisfenolo A**



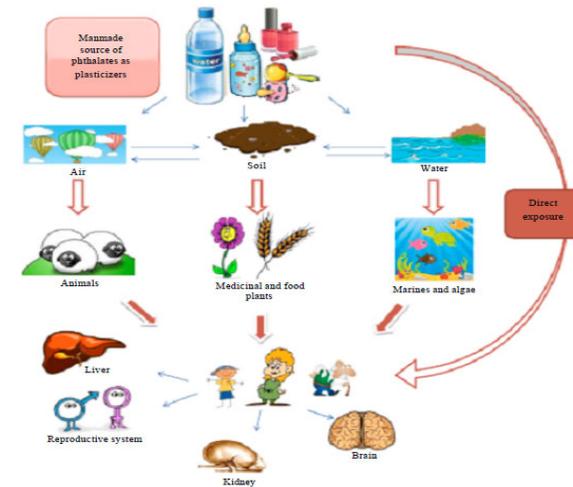
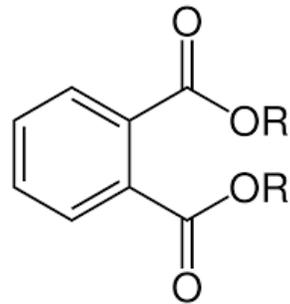
BISPHENOLA (BPA)



D. KOURETAS 2016



**Ftalati**



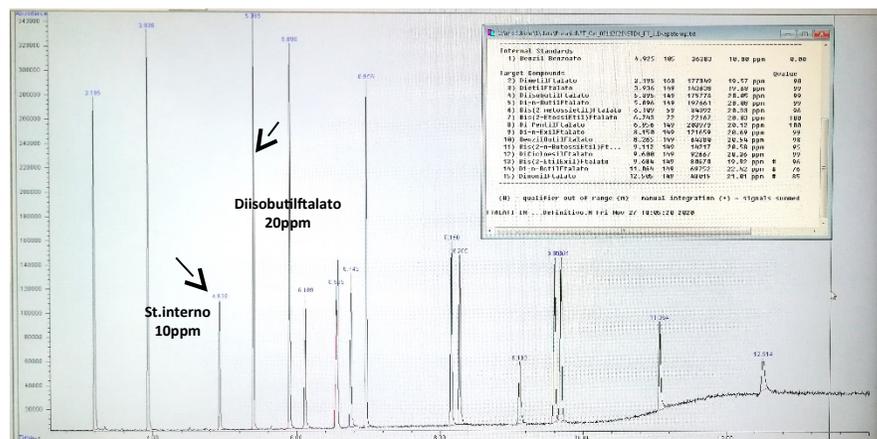
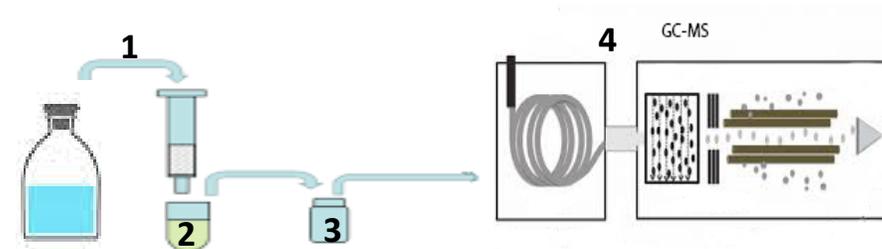
Haji Bahadar et al, 2014.

## FOCUS: contaminanti emergenti

# Metodiche analitiche per l'individuazione di Contaminanti emergenti: GC-MS

## SCHEMA DEL METODO

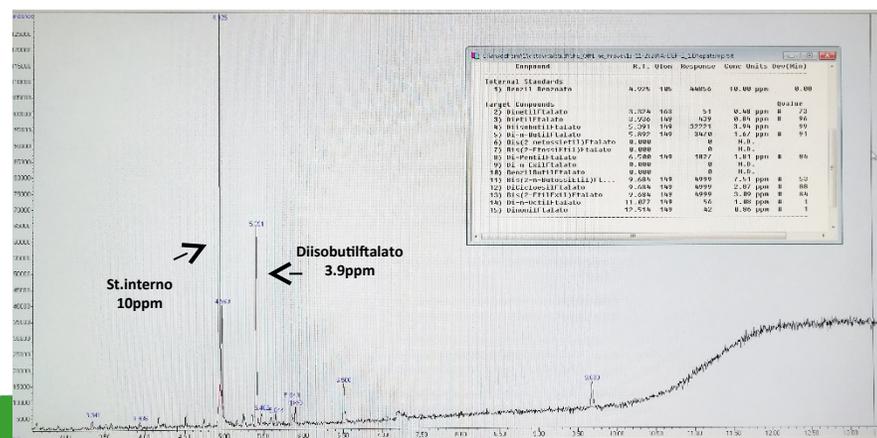
1. Preconcentrazione su cartuccia SPE Off-line del campione filtrato
2. Eluizione
3. Ricostituzione campione ed eventuale derivatizzazione
4. Analisi GC-MS
5. Elaborazione cromatogrammi e spettri



Mix di 15 Ftalati per curva di calibrazione

5

Cromatogramma campione di acque depuratore Cesena uscita trattamento secondario



## Attività previste:

### Microplastiche

- Ottimizzazione piano di campionamento MP
- implementazione della libreria con ulteriori materiali plastici e confronto con E-SEM
- ottimizzazione delle metodiche di campionamento, pretrattamento e analisi delle microplastiche (aumento efficacia del pretrattamento , dopo ossidazione, separazione per densità mediante soluzioni saline sature (Na Cl o NAI)
- Messa a punto colorazione con Rosso Nilo

### Contaminanti emergenti

- ottimizzare la metodica di SPE-offline e l'analisi GC-MS per il BPA
- applicazione delle metodiche analitiche per bisfenolo e ftalati sui campioni reali;
- elaborazione dei risultati, relazione finale
- stesura metodiche standard (Attività 9)



# Grazie per l'attenzione

*[roberta.guzzinati@enea.it](mailto:roberta.guzzinati@enea.it)*

*[luigi.petta@enea.it](mailto:luigi.petta@enea.it)*