UNIVERSITÀ
DI PAVIA

Dipartimento di Biologia e Biotecnologie "L. Spallanzani"

Laurea Magistrale in Biologia Sperimentale e Applicata

Affinamento di acque reflue depurate biologicamente a mezzo fitodepurazione con ulteriore passaggio in zeolite e carbone attivo

Relatore:
Chiar.mo Prof. Paolo Broglio

Tesi Sperimentale di
Fabio D'Andrea

Anno Accademico 2025/2026

ABSTRACT

La crescente attenzione verso la tutela della risorsa idrica e l'introduzione di requisiti sempre più stringenti per il trattamento delle acque reflue rendono necessario lo sviluppo di tecnologie di affinamento efficaci, sostenibili e a ridotto impatto gestionale.

Il presente lavoro di tesi ha valutato le prestazioni di un sistema pilota di fitodepurazione a flusso verticale integrato con zeolite e carbone attivo, alimentato in continuo con effluente biologicamente depurato, presso l'impianto di depurazione di Vimercate gestito da BrianzAcque. Il sistema è stato progettato con l'obiettivo di verificare la capacità di un trattamento di tipo naturale ed adsorbente di migliorare ulteriormente la qualità dell'effluente e contribuire alla rimozione dei microinquinanti emergenti, in relazione anche alle nuove indicazioni introdotte dalla Direttiva (UE) 2024/3019. La configurazione sperimentale prevedeva l'impiego delle macrofite *Phragmites australis* e *Typha latifolia*, associate a un successivo passaggio attraverso clinoptilolite e carbone attivo granulare.

Il monitoraggio ha riguardato sia parametri convenzionali, tra cui COD, azoto ammoniacale NH_4^+, nitrati e ortofosfati PO_4^{3-}, sia microinquinanti organici determinati mediante LC-MS/MS. Il confronto tra il punto di ingresso alla fitodepurazione (IF) e l'uscita della sezione avanzata (SFA) ha evidenziato un generale miglioramento della qualità dell'acqua. Per i macroinquinanti, gli effetti più evidenti sono stati osservati per COD, ammonio NH_4^+ e ortofosfati PO_4^{3-}, con una significativa attenuazione delle oscillazioni e dei carichi puntiformi presenti nell'influente e una maggiore stabilità dell'effluente.

Anche l'analisi dei microinquinanti ha mostrato risultati promettenti. Le dodici sostanze spia previste dalla Direttiva (UE) 2024/3019 hanno presentato, nella maggior parte dei casi, abbattimenti molto elevati, mentre il Diclofenac ha mostrato una maggiore variabilità. Tra i composti aggiuntivi selezionati da BrianzAcque, quasi esclusivamente provenienti da processi di sintesi farmacologica o reflui ospedalieri, come MMTD_Me e ofloxacina hanno evidenziato comportamenti più variabili, mentre gli antibiotici analizzati hanno mostrato generalmente elevate riduzioni.

Nel complesso i risultati indicano che l'integrazione tra fitodepurazione, zeolite e carbone attivo rappresenta una soluzione promettente per l'affinamento delle acque reflue, capace di agire contemporaneamente sui macroinquinanti e sui contaminanti emergenti. La configurazione integrata del pilota e il numero limitato di campagne non consentono tuttavia di attribuire quantitativamente l'effetto osservato alle singole componenti né di effettuare una verifica formale di conformità normativa.

INDICE

PREMESSA 7
1. OBIETTIVO DELLA RICERCA 9
1.1. Riferimenti teorici 9
1.2. Direttiva UE 2024/3019 12
1.3. Rischio ecotossicologico degli inquinanti emergenti 14
1.4. Importanza dell'abbattimento del carico macroinquinante 17
1.5. Una possibile soluzione 17
2. LO STATO DELL'ARTE DEI TRATTAMENTI DELLE ACQUE REFLUE AL FINE DI UN REINTEGRO OTTIMALE NELL'HABITAT NATURALE 18
2.1. Configurazione dell'impianto di depurazione di Vimercate (MB) 18
2.1.1. Fase di trattamento primario 18
2.1.2. Fase di trattamento secondario 19
2.1.3. Trattamenti terziari 21
2.2. Integrazione della fitodepurazione avanzata a flusso verticale 23
2.2.1. Fitodepurazione 23
2.2.2. Carboni attivi 26
2.2.3. Le zeoliti 27
3. L'IMPIANTO PILOTA 29
3.1. Progettazione e allestimento dell'impianto pilota 29
3.2. *Typha latifoglia e Phragmites australis* e il loro ciclo vegetativo 32
3.2.1. Typha latifoglia 32
3.2.2. Phragmites australis 34
3.3. Profili temporali per l'entrata in vigore dell'impianto pilota e risoluzione delle anomalie tecniche ... 36
4. LE ANALISI EFFETTUATE 39
4.1. le analisi si sono svolte tramite test a cuvetta 39
4.2. I parametri delle analisi e le procedure utilizzate 40
4.2.1. Il COD 40
4.2.2. L'ammonio 41
4.2.3. I nitrati 42
4.2.4. I fosfati 43
4.2.5. Ph e temperatura 44
4.2.6 Le misurazioni dei microinquinanti 45
5. RISULTATI 48

5.1. Risultati sui macroinquinanti 49
5.1.1. Confronto con una fitodepurazione standard 54
5.2. Risultati sui microinquinanti 56
5.2.1. Performance sulle 12 sostanze spia 56
5.2.2. Performance sulle sostanze selezionate da Brianzacque 60
5.3. L'importanza dell'abbattimento degli antibiotici 64
6. CONCLUSIONI 67
6.1. Conclusioni per i macroinquinanti 67
6.2. Conclusioni per i microinquinanti 68
6.2.1 Coclusioni per i microinquinanti della direttiva europea 2024/3019 68
6.2.2. Conclusioni per i microinquinanti selezionati da brianzacque 69
8. BIBLIOGRAFIA 70
Ringraziamenti 75

PREMESSA

Nell'era contemporanea, l'acqua ha cessato di essere considerata una risorsa inesauribile per assumere il ruolo di vero e proprio "oro blu" del ventunesimo secolo, soprattutto ora grazie all'attenzione per la sostenibilità, aumentata in modo significativo.

La crescente urbanizzazione e industrializzazione, in combinazione agli effetti dei cambiamenti climatici, stanno aumentando la pressione su questa risorsa, causando severe tensioni geopolitiche e idro-conflitti in diverse aree del mondo (*Water Conflict Chronology* del Pacific Institute). Esempi paradigmatici sono le dispute nel bacino del Nilo tra Egitto, Sudan ed Etiopia per la costruzione della Grande Diga del Rinascimento e le tensioni storiche nel bacino del Tigri e dell'Eufrate, dove il controllo dei flussi idrici a monte si traduce in uno strumento di egemonia politica (Report ONU Press Release | Water crises threaten world peace).

L'acqua è divenuta a tutti gli effetti una questione di sicurezza globale, non solo in Stati arretrati o in via di sviluppo, basti pensare che in Italia il 42% di acqua immessa nelle reti comunali va persa a causa delle tubature (Dati Istat).

In risposta a questa crisi sistemica e alla necessità di tutelare la risorsa idrica, il modello della gestione delle acque sta subendo una transizione, passando da un modello lineare (prelievo-uso-scarico) a un modello di economia circolare (Rapporti dell'Agenzia Europea dell'Ambiente – EEA).

In questo contesto si inseriscono le recenti e stringenti disposizioni comunitarie, tra cui spicca il Regolamento (UE) 2020/741 sulle disposizioni minime per il riutilizzo dell'acqua, il cui recepimento e coordinamento a livello nazionale si innesta direttamente nel Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 (Testo unico dell'ambiente), nello specifico all'Articolo 99 ("Riutilizzo dell'acqua"), Articolo 100 ("Reti fognarie ed impianti di trattamento"), Articolo 101 ("Criteri generali della disciplina degli scarichi"), aggiornato nel tempo proprio per allineare i criteri e le modalità di recupero italiane agli standard europei; tali articoli trattano rispettivamente:

Articolo 99: il recupero e il reimpiego delle acque reflue depurate per scopi agricoli, industriali o civili, incentivando il modello di economia circolare. Stabilisce che l'acqua debba subire processi avanzati di affinamento per risultare biologicamente sicura, riducendo così il prelievo e lo spreco di acqua potabile.

Articolo 100: salvaguardia e utilizzo dell'infrastruttura fisica di raccolta: impone a tutti i centri urbani sopra i 2.000 Abitanti Equivalenti l'obbligo di dotarsi di fognature pubbliche. Stabilisce inoltre che tutte le acque reflue raccolte debbano essere convogliate obbligatoriamente a impianti di depurazione idonei prima di poter essere rilasciate.

Articolo 101: le regole e i limiti chimico-fisici inderogabili che ogni tipo di scarico (domestico, industriale o urbano) deve rispettare per non inquinare, vietando la diluizione con acqua pulita. Introduce l'obbligo di richiedere un'autorizzazione preventiva prima di scaricare nel corpo idrico ricettore.

In tale ambito trova luogo questa tesi di laurea svolta presso l'Impianto di depurazione delle acque reflue di Vimercate (BrianzAcque); per questo depuratore si rende necessario studiare un sistema semplice e con costi contenuti per rispettare le nuove norme sempre più stringenti su limiti di scarico (Direttiva UE 2024/3019) la quale impone l'introduzione di trattamenti avanzati (quaternari) per la rimozione dei microinquinanti emergenti. Diminuire l'impatto sul bacino recettore, il Torrente Molgora, un corso d'acqua caratterizzato da limitate portate e quindi da un ridotto potere autodepurativo e di diluizione, e raggiungere lo stato di buona qualità della risorsa idrica richiesto dalla Direttiva Quadro sulle Acque (2000/60/CE) rappresenta la priorità. In tale contesto, le tecnologie alternative verdi e l'utilizzo di substrati adsorbenti si fanno strada integrando e affiancando le tecnologie di depurazione tradizionali. Le tecniche di depurazione naturale e, in particolare, quelle di fitodepurazione, insieme all'utilizzo di zeoliti e carboni attivi si inseriscono nel quadro degli elementi ecologici e funzionali, con un ruolo potenzialmente importante per il conseguimento di un processo di depurazione efficiente e completo.

1. OBIETTIVO DELLA RICERCA

Valutare e proporre un sistema integrato di affinamento dell'effluente per l'impianto di depurazione di Vimercate (BrianzAcque), basato sull'accoppiamento tra tecnologie verdi (fitodepurazione) e substrati adsorbenti (zeoliti e carboni attivi), per garantire il rispetto dei nuovi limiti europei e la tutela dell'ambiente.

1.1. Riferimenti teorici

«Acque reflue urbane»:

a) acque reflue domestiche;

b) miscuglio di acque reflue domestiche e non domestiche;

c) miscuglio di acque reflue domestiche e deflusso urbano;

d) miscuglio di acque reflue domestiche, non domestiche e deflusso urbano;

«Acque reflue domestiche»: acque reflue provenienti da insediamenti, servizi e istituzioni di tipo residenziale derivanti prevalentemente dal metabolismo umano o da attività domestiche, o da entrambi;

«Acque reflue non domestiche»: acque reflue, diverse dalle acque reflue domestiche e dal deflusso urbano, scaricate da edifici adibiti ad attività commerciali o industriali o economiche;

«Agglomerato»: area in cui la popolazione espressa in abitanti equivalenti, combinata o meno con le attività economiche, è sufficientemente concentrata da rendere possibile la raccolta e il convogliamento delle acque reflue urbane verso uno o più impianti di trattamento di acque reflue urbane o verso uno o più punti di scarico finali;

«Deflusso urbano»: precipitazione in agglomerati, raccolta in reti fognarie miste o separate;

«Scolmo causato da piogge molto intense»: scarico in corpi idrici recettori di acque reflue urbane non trattate provenienti da reti fognarie miste a causa di precipitazione o avaria del sistema;

«Rete fognaria»: sistema di condotte per la raccolta e il convogliamento delle acque reflue urbane;

«Rete fognaria mista»: singola rete fognaria che raccoglie e convoglia le acque reflue urbane, compreso il deflusso urbano;

«Rete fognaria separata»: rete fognaria che raccoglie e convoglia separatamente uno dei tipi di acque di scarico seguenti:

a) acque reflue domestiche;

b) acque reflue non domestiche;

c) un miscuglio di acque reflue domestiche e non domestiche;

d) deflusso urbano;

«1 abitante equivalente» o *«(1 a.e.)»*: carico organico biodegradabile al giorno, avente una richiesta biochimica di ossigeno a 5 giorni (BOD5) di 60 g di ossigeno al giorno;

«Trattamento primario»: trattamento delle acque reflue urbane mediante un processo fisico o chimico, o entrambi, che comporti la sedimentazione dei solidi sospesi, ovvero mediante altri processi a seguito dei quali il BOD5 delle acque reflue in ingresso sia ridotto almeno del 20% prima dello scarico e i solidi sospesi totali delle acque reflue in ingresso siano ridotti almeno del 50%;

«Trattamento secondario»: trattamento delle acque reflue urbane mediante un processo che in genere comporta il trattamento biologico con sedimentazione secondaria o un altro processo che riduce la materia organica biodegradabile proveniente dalle acque reflue urbane;

«Trattamento terziario»: trattamento delle acque reflue urbane mediante un processo che riduce l'azoto o il fosforo, o entrambi, ivi presenti;

«Trattamento quaternario»: trattamento delle acque reflue urbane mediante un processo che riduce un ampio spettro di microinquinanti ivi presenti;

«Fango»: residuo organico e inorganico derivante dal trattamento delle acque reflue urbane da un impianto di trattamento delle acque reflue urbane, esclusi sabbia, grasso, altri detriti e altri scarti di grigliatura e residui della fase di pretrattamento;

«Eutrofizzazione»: l'arricchimento delle acque in nutrienti, in particolar modo composti dell'azoto o del fosforo, o di entrambi, che provoca una proliferazione di alghe e di forme superiori di vita vegetale, producendo un'indesiderata perturbazione dell'equilibrio degli organismi presenti nell'acqua e della qualità delle acque interessate;

«Microinquinante»: sostanza definita all'articolo 3, paragrafo 1, del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio (32), compresi i relativi prodotti di decomposizione, solitamente presente nell'ambiente acquatico, nelle acque reflue urbane o nei fanghi, che può essere considerata pericolosa per l'ambiente o la salute umana in base ai criteri pertinenti di cui all'allegato I, parti 3 e 4, del regolamento (CE) n. 1272/2008, anche a basse concentrazioni;

«Resistenza agli antimicrobici»: capacità dei microrganismi di sopravvivere o crescere in presenza di una concentrazione di agente antimicrobico generalmente sufficiente a inibire o uccidere microrganismi della stessa specie;

«Carico»: la quantità di materia organica biodegradabile misurata come BOD5 nelle acque reflue urbane, espressa in a.e., o di qualsiasi inquinante o nutriente, espresso in unità di massa per volume;

«Biodegradazione»: processo di scomposizione di sostanze organiche in composti più semplici, operato da microrganismi viventi come batteri, funghi e alghe.

1.2. Direttiva UE 2024/3019

La Direttiva (UE) 2024/3019 è la nuova legge europea che regola la raccolta, il trattamento e lo scarico delle acque reflue urbane.

Entrata ufficialmente in vigore a gennaio 2025, questa norma sostituisce la storica direttiva del 1991 (Direttiva 91/271/CEE). Il suo obiettivo non è più solo limitare l'inquinamento organico fognario, ma proteggere l'ambiente e la salute pubblica secondo l'approccio integrato "One Health", spingendo i depuratori verso la transizione ecologica ed energetica per la massima rendita ed efficienza.

Gli Stati membri dell'Unione Europea devono recepirla nelle proprie leggi nazionali entro il 31 luglio 2027 (Gazzetta ufficiale dell'Unione europea).

Tra gli articoli che troviamo al suo interno i più importanti ai fini di questa tesi sono:

Articolo 8: introduce l'obbligo di applicare un trattamento di affinamento avanzato (tramite ad esempio carboni attivi, ozonizzazione o processi a membrana) per rimuovere i microinquinanti:

Amisulpride	antipsicotico
Carbamazepine	antiepilettico
Citalopram	antidepressivo
Clarithromycin	antibiotico
Diclofenac	analgesico
Hydrochlorothiazide	diuretico
Metoprolol	beta-bloccante
Venlafaxine	antidepressivo
Benzotriazole	anticorrosivo
Candesartan e Irbesartan	antiipertensivi
4-Methylbenzotriazole	anticorrosivo
5-methyl-benzotriazole	anticorrosivo

Tabella 1: Le 12 sostanze spia scelte dall'unione europea

Inoltre, il testo della direttiva menziona altre macro-categorie di inquinanti emergenti, come le microplastiche o i PFAS, ma per essi non è stata inserita alcuna tabella con sostanze specifiche e concentrazioni limite di riferimento.

Soglia di applicazione:

- obbligatorio per tutti gli impianti con carico ≥ a 150 000 AE (abitanti equivalenti);
- esteso agli impianti da 10.000 a 150.000 AE se scaricano in aree dove i microinquinanti rappresentano un rischio per l'ambiente o la salute umana.

Articolo 7 – Trattamento Terziario: revisiona le regole per l'abbattimento dei nutrienti responsabili dell'eutrofizzazione.

Estensione dell'obbligo:

- diventa obbligatorio per tutti gli impianti con carico ≥ 150.000 AE e progressivamente per gli impianti con carico ≥ 10.000 AE che scaricano in aree sensibili;
- limiti più rigidi (Allegato I, Tabella 2): vengono abbassati i valori limite di concentrazione allo scarico sia per il Fosforo totale che per l'Azoto totale. Gli Stati membri hanno fino al 31 luglio 2027 per recepire la Direttiva nell'ordinamento nazionale. L'adeguamento degli impianti è previsto per fasi progressive comprese tra il 2033 e il 2045.

La scelta di tali sostanze come indicatori è frutto di anni di lavoro e di ricerca; gli studi coordinati da Pascal Wunderlin e dal team della piattaforma tecnica svizzera VSA (*Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute*) costituiscono la base operativa e scientifica su cui poggia l'intera impalcatura del trattamento quaternario europeo. In Svizzera il trattamento quaternario è una realtà già consolidata dal 2016.

Gli studi Wunderlin et al., 2024; Böhler et al. 2020 e Wunderlin et al. 2024 dimostrano che non è necessario monitorare ogni singolo contaminante. Se un impianto di depurazione avanzato (con trattamento quaternario) riesce a rimuovere efficacemente un gruppo selezionato di 12 molecole specifiche, si può matematicamente assumere che stia rimuovendo anche la stragrande maggioranza di tutti gli altri microinquinanti e xenobiotici non testati (effetto surrogato).

Wunderlin e il VSA hanno suddiviso le 12 sostanze in due gruppi in base alla loro resistenza chimica:

- **Categoria 1 - Sostanze a "eliminazione molto buona”**

Sono molecole che reagiscono molto facilmente all'ozono o si legano fortemente ai carboni attivi (es. *Carbamazepina, Diclofenac*). Negli impianti svizzeri e nei modelli europei, queste sostanze devono mostrare un abbattimento superiore all'80% a livello di intero impianto. Se l'efficienza su queste molecole scende, significa che il dosaggio di ozono o il polverino di carbone attivo sono insufficienti (Wunderlin, P., Bitterwolf, S. 2025);

- **Categoria 2 - Sostanze a “buona eliminazione"**
  Sono molecole più resistenti e difficili da catturare (es. *Benzotriazolo*), per le quali ci si attende una rimozione compresa tra il 50% e l'80%. Servono da controllo per verificare i limiti strutturali dell'impianto in condizioni di stress o meteo variabili (*Wunderlin, P., Bitterwolf, S.* 2025).

1.3. Rischio ecotossicologico degli inquinanti emergenti

A differenza degli inquinanti convenzionali (come COD, BOD, ammonio o metalli pesanti a concentrazioni elevate), i microinquinanti emergenti agiscono a concentrazioni molto basse nell'ordine dei microgrammi (μg/L) o nanogrammi per litro (ng/L), superando i normali meccanismi di depurazione e innescando dinamiche nocive e subdole, ma profonde soprattuto in seguito ad esposizione cronica e subcronica.

All’interno della lista di 12 sostanze spia selezionate da VSA e scelte dal parlamento europeo troviamo diversi gruppi di molecole che mostrano diversi rischi e criticità per l’ambiente e la salute umana.

Gruppo 1- Farmaci psichiatrici

L'esposizione ai farmaci psichiatrici altera gravemente il cervello degli organismi acquatici perché queste molecole agiscono su sistemi neuroendocrini altamente conservati nell'evoluzione delle specie. Nei pesci, inquinanti come Citalopram e Venlafaxine, modificano i livelli di serotonina e dopamina, azzerando l'ansia naturale e i riflessi di sopravvivenza. Tali molecole e i loro metaboliti vengono frequentemente rilevati sia negli ecosistemi idrici sia nei tessuti biologici dove, anche a basse concentrazioni, esercitano effetti tossici su specie non bersaglio; tra le più colpite figurano i pesci ossei, come il pesce zebra, i ciprinidi e i bivalvi, inclusi cozze e vongole d'acqua dolce.

Per fare chiarezza su questi fenomeni, questa rassegna narrativa si concentra sui rappresentanti per eccellenza di tre diverse classi farmacologiche: antiepilettici, antidepressivi e antipsicotici (*Xianghai Zhu et al*. 2023).

Gruppo 2 - Antibiotici

L'immissione continua di queste molecole nelle acque superficiali guidata dall'escrezione umana e animale (fino al 90% della dose somministrata viene eliminata, non metabolizzata o escreta in forma di metabolita attivo) e dalla rimozione incompleta negli impianti di depurazione tradizionali, genera la condizione di "pseudo-persistenza": sebbene molti antibiotici non siano chimicamente molto stabili, la loro presenza nel comparto acquatico è costante e ininterrotta (*Kovalakova et al., 2020*).

Tali sostanze possono dare problemi di varia natura come: interferenza con la fotosintesi, ad esempio nelle microalghe eucariotiche (es. *Pseudokirchneriella subcapitata*), gli antibiotici come macrolidi (classe di appartenenza della claritromicina) e tetracline alterano la funzione degli organelli endosimbionti cloroplasti e mitocondri (*Sharma et al., 2021*).

Accanto alla tossicità diretta sugli organismi, la presenza di residui antibiotici nei corpi idrici costituisce una minaccia per la salute pubblica globale: la selezione e diffusione della resistenza antimicrobica (AMR) (*Bengtsson-Palme & Larsson, 2016*).

Gruppo 3 - Farmaci antinfiammatori

I farmaci antinfiammatori non steroidei (FANS) comprendono principi attivi ampiamente prescritti come *Diclofenac*, *Ibuprofene*, *Naproxene* e *Ketoprofene* che rappresentano una delle classi farmaceutiche a più alto consumo globale sia in ambito umano che veterinario (*Sathishkumar et al., 2020*).

Nonostante tali farmaci abbiano un’emivita breve la loro continua immissione nell’ambiente garantisce un’esposizione cronica per gli organismi acquatici e chi se ne nutre, queste sostanze hanno già dimostrato la loro pericolosità con alterazioni per osmoregolazione, funzione renale, riproduzione e comportamento.

Tra tutti i FANS, il Diclofenac è riconosciuto come la molecola a maggiore impatto ecotossicologico. Il suo potenziale tossico sugli organismi non-target è emerso drammaticamente all'inizio degli anni 2000 con il crollo delle popolazioni di avvoltoi (*Gyps* sp.) nel subcontinente indiano, dove più del 95% di mortalità è stata dovuta ad insufficienza renale acuta e gotta viscerale dopo essersi cibati di carcasse di bestiame trattato con Diclofenac (*Oaks et al., 2004*).

Nelle acque dolci, il Diclofenac esercita una spiccata tossicità cronica nei confronti di rotiferi e crostacei a concentrazioni di pochi microgrammi o nanogrammi per litro (*Chiara Russo et. al* 2023).

Gruppo 4 - Anticorrosivi

A differenza dei prodotti farmaceutici (studiati per agire su bersagli biologici specifici), gli agenti anticorrosivi appartenenti alla classe dei benzotriazoli sono composti organici industriali impiegati come inibitori della corrosione dei metalli in particolare del rame e delle sue leghe. Le due molecole guida di questa categoria sono il 1'H-Benzotriazolo (BTA) e il Toliltriazolo (TTri, miscela di 4-metilbenzotriazolo e 5-metilbenzotriazolo). Le caratteristiche chimico-fisiche di questi composti li rendono estremamente mobili e persistenti nel comparto acquatico (*Weiss et al., 2006*).

Le ripercussioni negative causate da un'esposizione cronica sono molteplici: fitotossicità e inibizione fotosintetica sono mostrate nei confronti delle piante acquatiche e delle microalghe, in specie come *Lemna minor e Desmodesmus subspicatus*, mentre l'esposizione al BTA provoca inibizione della crescita e riduzione del contenuto di clorofilla (*Seeland et al., 2012*). Oltre a ciò sono conosciuti effetti neurotossici e di stress ossidativo sugli invertebrati in particolare negli anfipodi e nei crostacei (*Gammarus fossarum*, *Daphnia magna*), BTA e TTri inducono la sovraespressione di enzimi di disintossicazione (GST) e l'accumulo di specie reattive dell'ossigeno (ROS), alterando i tassi di respirazione e la mobilità (*Harris et al., 2007*).

1.4. Importanza dell'abbattimento del carico macroinquinante

La matrice in ingresso di un depuratore è il refluo grezzo, non trattato, che affluisce direttamente dalla rete fognaria, questo refluo viene trattato attraverso diversi stadi depurativi prima di essere considerato depurato. Tale prodotto deve rispettare dei limiti di concentrazione inquinante regolamentati dal D.Lgs. 152/2006 e da Regolamenti regionali più restringenti, nel caso specifico dell'impianto di Vimercate questi limiti di concentrazione sono tradotti e raccolti in un atto autorizzativo allo scarico.

L'efficacia di tali trattamenti viene misurata da svariati parametri descritti nei regolamenti sopracitati, fra i più utili e più importanti ai fini di questa tesi troviamo:

- COD (chemical oxygen demand): risultato dell'ossidazione totale di tute le specie chimiche presenti nel refluo, con limite di scarico fissato a 60 mg/L (AUA dell'impianto di Vimercate);
- Ammonio (NH4): è la forma prevalente dell'azoto inorganico nelle acque di ingresso con limite di scarico fissato a 15 mg/L (per l'Azoto totale D.Lgs. 152/2006);
- Nitrati (NO3): è la forma più ossidata dell'azoto, e la prevalente all'uscità di quest'ultimo con limite di scarico fissato a 15 mg/L (per l'Azoto totale D.Lgs. 152/2006);
- Fosfati (PO4): rappresentano la quota chimica disciolta e direttamente assimilabile del Fosforo (principale causa di eutrofizzazione) all'interno delle acque reflue dei depuratori con limite fissato a 1 mg/L (per il Fosforo totale) (AUA dell'impianto di Vimercate);
- Solidi Sospesi Totali (SST): indicano il quantitativo di particelle solide insolubili presenti all'interno del refluo trattenute su filtri standard con limite di scarico fissato a 15 mg/L (AUA dell'impianto di Vimercate).

Il bacino d'utenza di Vimercate presenta una notevole complessità gestionale, tratta circa 95.000 abitanti equivalenti, serve 8 Comuni del Vimercatese. La forte presenza industriale, unita ad un'elevata vulnerabilità agli eventi atmosferici estremi (che possono rendere necessaria l'attivazione del bypass del depuratore), può rendere difficoltoso il rispetto dei limiti durante tutto l'anno. A questo quadro si aggiunge la nuova direttiva 2024/3019, che introdurrà soglie ancora più stringenti.

1.5. Una possibile soluzione

Sulla base di quanto analizzato nel corso della trattazione, un sistema integrato di affinamento dell'effluente basato sull'accoppiamento di fitodepurazione e substrati adsorbenti, potrebbe rivelarsi una soluzione ottimale per adeguarsi al quadro normativo e ambientale con costi vantaggiosi, meritando un approfondimento dedicato.

2. LO STATO DELL'ARTE DEI TRATTAMENTI DELLE ACQUE REFLUE AL FINE DI UN REINTEGRO OTTIMALE NELL'HABITAT NATURALE

2.1. Configurazione dell'impianto di depurazione di Vimercate (MB)

L'impianto di Vimercate è stato sviluppato in quattro fasi, ovvero: nella seconda metà degli anni '70, negli anni '83-'84, negli anni '91-'92 e ulteriormente potenziato e completato con l'ultimo intervento nel 2002-2004. L'impianto è in regolare esercizio nell'attuale configurazione dal gennaio 2005 e serve un bacino di utenza misto civile e industriale. Il depuratore è di tipo biologico a fanghi attivi, con trattamento terziario di biofiltrazione biologica per la rimozione avanzata dell'azoto e re-immissione delle acque depurate nel Torrente Molgora.

L'impianto di depurazione è composto da due linee di trattamento: una per i liquami e una per i fanghi.

Il fine ultimo di questa tesi è l'ottenimento di un refluo molto affinato, pertanto alcuni processi della linea di trattamento liquami e tutti i processi della linea di trattamento dei fanghi non saranno esplicati.

		Parametro					
Anno	U.M.	Ntot	NH4	COD	Ptot	SST	BOD5
2022	mg/l	49,0	35,9	376,7	6,4	273,1	223,6
2023	mg/l	39,6	32,5	259,5	3,4	153,0	182,1
2024	mg/l	33,9	28,2	236,0	3,0	147,3	147,9
Media	mg/l	40,8	32,2	290,7	4,3	191,2	184,5

Tabella 2: caratterizzazione chimico-fisica media del refluo in ingresso per gli anni 2022-24 (dati estratti dalla relazione tecnica descrittiva d'impianto aprile 2025).

2.1.1. Fase di trattamento primario

La prima fase dei trattamenti è la grigliatura, fondamentale per trattenere e rimuovere i solidi grossolani in sospensione presenti nei liquami prima che questi accedano ai trattamenti successivi. All'interno dell'impianto, l'operazione avviene in due sezioni distinte chiamate collettore Civile e collettore Industriale.

In una prima fase di pretrattamento è prevista un'unità di dissabbiatura-disoleatura a insufflazione d'aria, per la rimozione della sabbia e delle sostanze oleose e grasse. Quest'ultima assicura una limitata turbolenza con aria insufflata tale da impedire la sedimentazione delle sostanze organiche e favorire la flottazione in superficie delle sostanze oleose e grasse. Il residuo sabbioso sedimentato e il surnatante prodotto vengono raccolti tramite un carroponte raschiatore in movimento alternato e poi conferiti a smaltimento presso centri autorizzati.

Nella fase finale di pretrattamento si trova la rimozione delle sostanze sedimentabili separabili fisicamente dall'acqua (sedimentazione primaria) ottenuta in due linee parallele di sedimentazione primaria a pianta rettangolare e flusso longitudinale.

Qui il refluo subisce un rallentamento del flusso, con tempi di residenza pari a 4/6 ore, che permettendo la decantazione per gravita della frazione solida residua presente nel refluo.

Inoltre sono avviate anche le portate di acqua di controlavaggio originate dalla sezione di biofiltrazione. La raccolta del fango primario avviene per mezzo di carriponte raschianti in movimento continuo e alternato, i quali sospingono il materiale sedimentato nelle tramogge realizzate all'estremità di testa dei bacini. È inoltre prevista la raccolta di surnatanti residui non trattati dalla precedente fase di disabbiatura e disoleatura.

2.1.2. Fase di trattamento secondario

La prima sezione è l'ossidazione biologica, dimensionata "ad alto carico": costituita da 2 linee parallele dotate di vasche a canale ha lo scopo di ossidare e nitrificare parzialmente i reflui in arrivo, demandando alla successiva sezione di biofiltrazione il completamento del processo di riduzione dell'azoto totale.

Il processo imita ed accelera i naturali meccanismi di autodepurazione dei corpi idrici. Anziché ricorrere a reagenti chimici invasivi, si sfrutta una "azione biologica": il refluo trattato in ossidazione entra nella vasca di ossidazione nel cui interno troviamo un ecosistema formato da una flora batterica composta da:

- Batteri eterotrofi che costituiscono circa il 95% della biomassa vivente nella vasca: questi assorbono la sostanza organica disciolta e la trasformano in anidride carbonica, acqua e nuova materia cellulare. Producendo polimeri vischiosi (EPS), i batteri si uniscono tra loro formando i fiocchi di fango, la struttura portante su cui si arrampicano e vivono tutti gli altri organismi;

- Protozoi (organismi unicellulari) che si nutrono dei batteri liberi che fluttuano nell'acqua svolgendo un ruolo fondamentale: chiarificano l'acqua impedendo che i batteri rimangano in sospensione. All'interno della vasca di ossidazione ne troviamo vari taxa come ad esempio Flagellati e Ciliati;
- Metazoi, che sono il vertice di questa catena alimentare e comprendono animali pluricellulari più complessi che si insediano quando il fango è stabile, ben aerato e sufficientemente maturo. Tra le categorie tassonomiche più comuni troviamo Tardigradi, Nematodi e Rotiferi. Madoni, P. (1998).

Nutrendosi, i batteri crescono e tendono ad aggregarsi tra loro grazie a sostanze polimeriche naturali prodotte dalle loro stesse cellule. Si formano così i cosiddetti flocculi biologici (fanghi attivi), ovvero masse visibili simili a piccoli fiocchi che inglobano e assimilano la sostanza organica. All'interno di questa catena trofica la sostanza organica viene degradata divenendo Anidride Carbonica (CO2), Acqua (H2O), Biomassa e vari sottoprodotti più o meno complessi; queste trasformazioni avvengono tramite semplici reazioni chimiche che si possono osservare nella quasi totalità di ogni specchio d'acqua naturale, alcuni esempi sono:

$$Sostanza\ Organica + Ossigeno\ (O_2) + Batteri\ Eterotrofi$$
$$\rightarrow Anidride\ Carbonica\ (CO_2) + Acqua\ (H_2O) + Energia$$

Questa reazione definisce il catabolismo aerobico eterotrofo, ossia il meccanismo biologico alla base della rimozione di sostanza organica biodegradabile nei reattori a fanghi attivi. I batteri eterotrofi utilizzano l'ossigeno disciolto (O_2) come accettore finale di elettroni per ossidare gli inquinanti organici, mineralizzandoli in anidride carbonica(CO_2) e acqua (H_2O). L'energia esoergonica ricavata dalla rottura dei legami chimici viene conservata sotto forma di ATP per l'accrescimento di nuova biomassa e il mantenimento metabolico, costituendo la base stechiometrica per la modellistica di processo e il calcolo del fabbisogno teorico d'aria (*Metcalf & Eddy, 2014; Henze et al., 2000).*

$$2\ NH_4^+\ (Ioni\ Ammonio) + 3\ O_2\ (Ossigeno)$$
$$\rightarrow 2\ NO_2^-\ (Nitriti) + 4\ H^+\ (Acidità) + 2\ H_2O\ (Acqua)$$

$$2\ NH_2^-\ (Nitriti) + O_2\ (Ossigeno) \rightarrow 2\ NO_3^-\ (Nitrati)$$

Queste due reazioni descrivono il processo di nitrificazione aerobica, in cui l'azoto ammoniacale (NH_4^+) viene sequenzialmente ossidato prima a nitrito (NO_2^-) dai batteri ammonio-ossidanti (AOB, es. *Nitrosomonas*) durante la nitritazione e successivamente a nitrato (NO_3^-) dai batteri nitrito-

ossidanti (NOB, es. *Nitrobacter*) nella fase di nitratazione. Entrambi i gruppi utilizzano l'ossigeno disciolto (O_2) come accettore finale di elettroni per la fissazione dell'azoto inorganico, convertendo una specie tossica in una forma ossidata stabile. L'intero processo richiede complessivamente un rapporto in favore dell'ossigeno (O2) di circa 4.5 volte per grammo di azoto (N) ossidato e comporta, nello stadio iniziale, il rilascio di protoni (H^+) che consumano 7,14 g di alcalinità $\left(\frac{CaCO_3}{gN}\right)$, rappresentando il fattore critico per la stabilità del pH e la gestione dell'aerazione nei reattori biologici (*Metcalf & Eddy, 2014; Henze et al., 2000).*

Queste reazioni sono strettamente aerobiche e date le grandi portate di acque reflue cariche di inquinanti da trattare, viene insufflata aria tramite diffusori sul fondo, mantenendo sempre saturo il livello di ossigeno disciolto in essa.

Successivamente a valle delle vasche biologiche lungo la tubazione di adduzione alla sedimentazione secondaria avviene la defosfatazione chimica tramite un serbatoio con delle pompe dosatrici che rilasciano sali di ferro, con precipitazione diretta del fosfato disciolto (PO_4^{3-}) come fosfato ferrico insolubile $Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4$. Contemporaneamente, l'idrolisi del metallo in presenza di alcalinità bicarbonatica (HCO_3^-) genera idrossido ferrico, $Fe(OH)_3$, un flocculante amorfo che cattura i micro-cristalli aumentando l'efficienza flocculante del trattamento.

In seguito alla defosfatazione troviamo tre vasche per la sedimentazione finale: per la separazione acqua/fango. Qui il fango sedimentato e raccolto sul fondo al centro delle vasche circolari viene rilanciato e ricircolato nel bacino di ossidazione mediante pompe sommergibili mentre la frazione di acqua depurata chiarificata sfiora all'interno di una canaletta perimetrale interna ad ogni bacino.

2.1.3. Trattamenti terziari

A valle della sedimentazione Secondaria il liquame parzialmente depurato viene inviato per vasi comunicanti alla sezione di biofiltrazione e sollevato in quota mediante una stazione composta da quattro pompe sommergibili (di cui una di riserva). La biofiltrazione ha la funzione di completare la rimozione dei composti carboniosi residui ancora presenti, mediante processi aerobici di nitrificazione e successiva denitrificazione in condizioni anossiche, al fine di ottenere valori in uscita di azoto totale conformi ai limiti allo scarico. Controllare la concentrazione di solidi sospesi e di fosforo residuo. la prima fase biologica si realizza mediante biofiltri BIOFOR (Biological FIltration Oxygenated Reactor), i quali lavorano secondo un trattamento di filtrazione biologica aerobica a flusso ascendente equi corrente di aria e acqua. Come materiali di supporto per le biomasse viene

utilizzata la biolite, un prodotto silico-alluminato espanso, insensibile agli attacchi degli agenti esterni. La biolite utilizzata ha granulometria pari a circa 2,7 mm.

La fase di ossidazione dell'azoto (nitrificazione) avviene nel medesimo modo della vasca di ossidazione:

$$2\ NH_4^+\ (Ioni\ Ammonio) + 3\ O_2\ (Ossigeno) \rightarrow 2\ NO_2^-\ (Nitriti)$$

$$2\ NO_2^-(Nitriti) + O_2\ (Ossigeno) \rightarrow 2\ NO_3^-\ (Nitrati)$$

L'ammonio viene completamente ossidato a nitrato tramite una reazione aerobica, l'aria necessaria allo sviluppo del trattamento e della biomassa, viene distribuita all'interno dei biofiltri mediante una rete posta alla base del letto di filtrazione composta da diffusori tubolari.

La successiva fase di riduzione dei nitrati ad azoto gassoso (fase di denitrificazione) avviene mediante biofiltri denitrificanti i quali lavorano secondo un trattamento di filtrazione biologica anaerobica; qui i batteri prevalentemente del genere *Pseudomonas* e *Hyphomicrobium* in condizioni anossiche (assenza di O_2 libero) sono in grado di utilizzare il nitrato (NO_3^-) o il nitrito (NO_2^-) come accettore finale di elettroni per la catena respiratoria:

$$NO_3^- \xrightarrow{\text{NAR / NAP}} NO_2^- \xrightarrow{\text{NIR}} NO \xrightarrow{\text{NOR}} N_2O \xrightarrow{\text{NOS}} N_2$$

La reazione richiede l'immissione di una fonte esterna di carbonio semplice per sostenere il metabolismo dei batteri, nel caso di Vimercate l'apporto organico necessario al processo viene fornito mediante dosaggio di miscele idroalcoliche, il cui componente principale è l'alcool etilico.

L'ultima sezione di trattamento a cui viene sottoposto il refluo prima di essere scaricato nel corpo idrico recettore è la fase di disinfezione, la quale ha lo scopo di rimuovere la carica patogena. La disinfezione del liquame viene effettuata mediante il dosaggio di acido peracetico, soluzione commerciale al 15% p/v.

		Parametro					
Anno	**U.M.**	**Ntot**	**NH4**	**COD**	**Ptot**	**SST**	**BOD5**
2025	mg/l	11,1	1,1	24,1	0,6	5,4	4,9
2026	mg/l	22,3	4,6	34,4	0,8	6,2	8,1
Media	mg/l	16,7	2,8	29,2	0,7	5,8	6,5

Tabella 3: caratterizzazione chimico-fisica media del refluo in uscita (post disinfezione finale) per gli anni 2025-Agosto 2026 (dati estratti dai file dati Vimercate).

2.2. Integrazione della fitodepurazione avanzata a flusso verticale

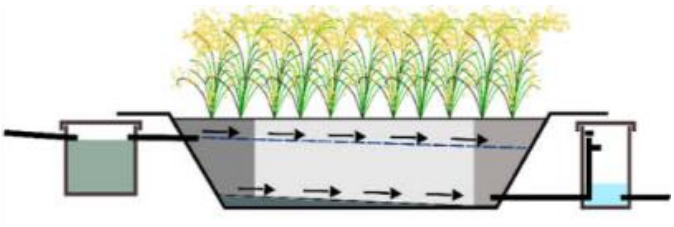
L'evoluzione dei trattamenti e di affinamento delle acque reflue si sta orientando verso l'impiego di sistemi multifunzionali ad azione combinata. L'idea centrale di questa tesi risiede nell'accoppiamento strutturato tra un impianto di fitodepurazione e una matrice filtrante-adsorbente (zeoliti e carboni attivi), per far fronte sia alle criticità legate al bacino di utenze del depuratore di Vimercate sia alle prossime sfide introdotte dalle nuove e future direttive europee.

2.2.1. Fitodepurazione

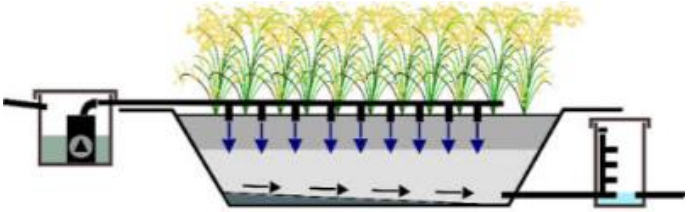
Le "constructed wetlands" (sistemi di fitodepurazione in italiano) sono delle opere ingegneristiche naturali di trattamento delle acque reflue che sfruttano l'azione combinata di substrati filtranti, piante acquatiche e microrganismi per degradare le sostanze inquinanti.

Ne esistono di diverse tipologie:

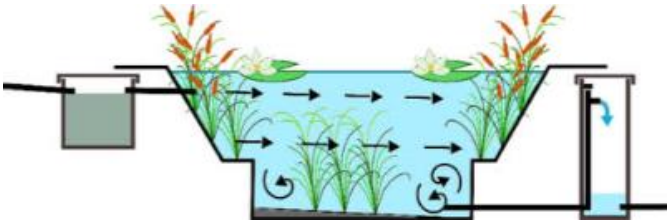
- *Flusso orizzontale in cui refluo scorre in senso orizzontale rimanendo costantemente al di sotto della superficie di un letto di ghiaia piantumato*. L'assenza di acqua libera azzera gli odori e la proliferazione di insetti. Crea un ambiente prevalentemente anaerobico ideale per la denitrificazione dei reflui;



- *Flusso verticale in cui le acque reflue vengono distribuite in modo intermittente sulla superficie e percolano verticalmente verso il fondo attraverso strati di sabbia e ghiaia*. Il caricamento a caduta richiama aria dall'esterno, creando condizioni aerobiche che favoriscono l'abbattimento del carico organico e la nitrificazione dell'ammoniaca;



- *Flusso superficiale in cui il refluo scorre a vista sopra il suolo in canali o bacini impermeabilizzati con un battente d'acqua compreso solitamente tra 0,3 e 0,6 metri*. Riproduce fedelmente una palude naturale ed è impiegato come trattamento terziario di affinamento per grandi impianti urbani, offrendo anche un alto valore di biodiversità.



Condizioni allo scarico riferite alle normative regionali	Sistemi a flusso orizzontale	Sistemi a flusso verticale	Sistemi misti/ibridi
A. Assenza di limiti tabellari	☺	☺	☺
B. Limiti regionali, per classi di potenzialità, per taluni parametri, con esclusione dei parametri N e P	☺	☺	☺
C. Limiti di tab. 1 di cui all'Allegato 5 al D.Lgs.152/06	☺	☺	☺
D. Limiti di tab. 3 di cui all'Allegato 5 al D.Lgs.152/06	😐	☺	☺
E. Limiti di tab.4 di cui all'Allegato 5 al D.Lgs.152/06	☹	☹	😐

Fonte (Ispra, 2012)

Tabella 4:adattabilità dei sistemi di fitodepurazione in base alle vigenti normatie

Gli impianti di fitodepurazione presentano una gestione semplice che non richiede un impegno continuo o manodopera specializzata. La corretta gestione e manutenzione di un impianto di fitodepurazione è essenziale al fine di garantire il conseguimento dei seguenti obiettivi:

- raggiungimento e mantenimento dell'efficienza depurativa stabilita in fase progettuale;
- minimizzazione dei malfunzionamenti e conseguente tutela ambientale e risparmio economico;
- massimizzazione della vita dell'impianto.

Generalmente le condizioni di malfunzionamento di un impianto ben progettato si riscontrano in corrispondenza di sovraccarico idraulico e/o inquinante, cattivo funzionamento dei sistemi di trattamento primari e fenomeni di intasamento di tubazioni o del medium di riempimento.

Il medium è generalmente costituito da materiale inerte (roccia, ghiaia, sabbia) a diversa granulometria. L'adozione di materiale pulito e lavato consente di ridurre i rischi di intasamento del letto che può originare flusso del refluo in superficie. In condizioni ottimali si prevede il rinnovo del materiale di riempimento ogni 15-20 anni. La scelta e la gestione della specie vegetale sono elementi chiave per la buona riuscita dell'impianto, anche se spesso la loro importanza viene sottovalutata. Non mancano infatti esempi di funzionamento non soddisfacente dei sistemi dovuto all'utilizzazione errata della vegetazione. La scelta delle piante dipende dalle condizioni climatiche, dalle caratteristiche del refluo e dalla qualità richiesta dall'effluente. A questi criteri va aggiunto che, a volte, si deve selezionare la specie in funzione di obiettivi particolari (ad esempio impiego di specie iperaccumulatrici di metalli, per la loro rimozione del refluo da trattare). Le biomasse vegetali di supero, alla loro rimozione, possono facilmente essere trasformate in compost o essere sottoposte a digestione anaerobica con formazione di biogas utilizzabile per la produzione di energia; tale soluzione appare la più appropriata alle loro caratteristiche chimico-fisico-biologiche (Manuale Ispra alle attività e controlli nei sistemi di fitodepurazione 2012).

Il processo depurativo viene svolto dalla sinergia tra il substrato, piante e microrganismi:

- Il substrato funge sia da filtro trattenendo le particelle solide sospese nel refluo, sia da supporto fisico su cui i batteri possono svilupparsi tramite biofilm;
- Le piante (macrofite acquatiche) crescendo colonizzano il substrato con le loro radici fornendo ossigeno tramite i loro parenchimi aeriferi, creando delle tasche aerobiche e offrendo ulteriore superficie colonizzabile, grazie a ciò permettono una maggiore biodiversità di microorganismi;

- I microrganismi svolgono la maggior parte del lavoro di depurazione tramite vari processi di degradazione sia aerobici che anaerobici (stessi processi che troviamo all'interno delle varie sezioni di un depuratore delle acque reflue).

Nel caso specifico di questa tesi la scelta è ricaduta su un sistema a flusso verticale che, come si evince dalla letteratura, è il sistema con coefficiente d'area (m2 /A.E.) migliore, necessitando di una minore superficie di impianto e avendo maggiori performance per i trattamenti aerobici è stato reputato la scelta migliore per quanto riguarda l'impianto di Vimercate.

2.2.2. Carboni attivi

Il carbone attivo è un materiale a base di carbonio molto poroso, generalmente ottenuto a partire da un materiale carbonizzato che viene sottoposto ad uno specifico processo di attivazione, mediante gas e/o agenti chimici (principalmente acidi), con lo scopo di aumentarne le proprietà adsorbenti (IUPAC *activated carbon* 2025). Il processo di attivazione permette infatti di sviluppare una rete di micropori all'interno del materiale e di aumentarne significativamente la superficie disponibile per l'adsorbimento.

I carboni attivi possono essere prodotti a partire da diverse materie prime ricche di carbonio, tra cui legno, torba, lignite, carbone minerale e gusci di cocco. La materia prima utilizzata e le condizioni di carbonizzazione e attivazione influenzano la struttura porosa, la chimica dell'adsorbimento e, di conseguenza, l'affinità del carbone nei confronti dei diversi contaminanti. Le proprietà del carbone attivo dipendono sia dal materiale di partenza sia dai processi fisici e chimici utilizzati per svilupparne o ampliarne la porosità (U.S. EPA, 2026).

Una delle caratteristiche più importanti dei carboni attivi è quindi la loro elevata superficie interna, nell'ordine del migliaio di metri quadrati. Sebbene una particella di carbone possa apparire macroscopicamente compatta, al suo interno presenta una complessa rete di micropori, mesopori e macropori. Questa struttura permette all'acqua o all'aria di entrare nei pori e alle molecole presenti nel fluido di interagire con le superfici interne del materiale. L'elevata porosità e l'ampia superficie specifica rendono il carbone attivo particolarmente efficace come adsorbente (IUPAC *activated carbon* 2025).

L’adsorbimento è una proprietà di determinati composti (adsorbenti) dove interazioni chimico fisiche come: forze di van der Waals, interazioni elettrostatiche, legami a idrogeno, interazioni acido base ecc. ecc. permettono di trattenere sulla propria superificie molecole (adsorbate) presenti in un fluido, grazie a questo fenomeno i carboni attivi sono considerati tra i materiali più all’avanguardia per la rimozione di inquinanti.

In letteratura esistono diversi esempi in cui il carbone attivo viene integrato nella fitodepurazione come substrato, come strato filtrante oppure come materiale complementare al normale letto di ghiaia/sabbia.

Una review del 2024 di Karungamye specificatamente dedicata all'impiego del carbone attivo come substrato nelle fitodepurazioni, riporta che l'aggiunta di esso può migliorare la rimozione di contaminanti organici, inclusi farmaci e altri contaminanti emergenti, il carbone può essere miscelato con altri substrati oppure disposto come uno strato separato all'interno del letto filtrante. Di particolar aiuto ai fini di questo lavoro spicca all’interno di questa review lo studio di Wirasnita et al. (2018) in cui il carbone attivo è stato inserito come materiale di riempimento in fitodepurazioni a flusso verticale con *phragmites australis* come coltura depurante. Il sistema ha raggiunto risultati del 98–100% di rimozione di quattro contaminanti organici emergenti: BPA, BPF, BPS e 4-tert-butilfenolo.

2.2.3. Le zeoliti

Le zeoliti sono una classe di minerali, sia naturali che di sintesi, microporosi caratterizzati da una struttura cristallina costituita principalmente da tetraedri di SiO_4 e AlO_4, connessi tra loro attraverso atomi di ossigeno condivisi. La sostituzione vicariante del silicio tetravalente con l'alluminio trivalente determina una carica negativa all’interno del reticolo, compensata dalla presenza di vari cationi all’esterno, come Na^+, K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}, che possono essere scambiati con altri cationi presenti nella soluzione o nel refluo da trattare.

La struttura microporosa conferisce alle zeoliti una significativa capacità adsorbente paragonabile a quella dei carboni attivi sebbene con meccanismi e selettività differente da questi ultimi. La selettività non dipende esclusivamente dalle dimensioni molecolari, ma può anche essere influenzata dalla polarità delle molecole intrappolate, dalla composizione della zeolite e dalla presenza di cationi all'interno dei pori Li, Y., & Yu, J. (2021).

Oltre alla capacità di adsorbimento spicca fra le proprietà della zeolite la capacità di scambio cationico, la presenza di ioni carichi positivamente all'interno dei canali e delle cavità, non rigidamente vincolati alla struttura zeolitica fa si che possano essere scambiati, in modo reversibile, con altri cationi presenti nella fase acquosa. Questo processo, noto come scambio cationico, consente alle zeoliti di trattenere selettivamente diverse specie ioniche presenti nell'acqua, tra cui ammonio (NH_4^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) e alcuni metalli pesanti Li, Y., & Yu, J. (2021).

Grazie alla combinazione di queste proprietà, le zeoliti sono state studiate e utilizzate in numerosi processi di trattamento delle acque. In particolare, le zeoliti naturali, possono essere impiegate per la rimozione dell'ammonio, mentre modificazioni della superficie o dello stato di scambio possono migliorarne l'affinità nei confronti di specifici contaminanti.

Nel contesto della depurazione delle acque reflue, studi come: *The Effects of Different Substrates on Ammonium Removal in Constructed Wetlands: A Comparison of Their Physicochemical Characteristics and Ammonium-Oxidizing Prokaryotic Communities* di Huang, J., et al. (2013), hanno dimostrato che queste proprietà rendono le zeoliti interessanti anche come materiali di supporto nei sistemi di fitodepurazione. In questi sistemi il materiale zeolitico può contribuire alla rimozione delle specie ioniche attraverso lo scambio cationico e, contemporaneamente, fornire una superficie sulla quale possono svilupparsi comunità microbiche.

Un altro lavoro utile ai fini di questa tesi è *Removal and elimination of pharmaceuticals in water using zeolites in diverse adsorption processes and catalytic advanced oxidation technologies—a critical review* di Serna-Galvis et al. (2024). La review ha esaminato la rimozione di vari farmaci tra cui il Diclofenac, utilizzando la clinoptilolite (stesso tipo di zeolite utilizzato in questa tesi) naturale e una modificata con un tensioattivo cationico; il minerale in entrambi i casi, seppur con risultati maggiori nella variante modificata, ha dimostrato valide capacità di cattura e degradazione dei farmaci. Tuttavia, in questa review, gli esperimenti sono stati condotti tramite soluzioni sintetiche contenenti pochi farmaci, mentre sono ancora necessari studi su matrici complesse come nella fitodepurazione.

3. L'IMPIANTO PILOTA

Al fine di validare sperimentalmente ciò che è stato proposto nelle precedenti pagine è stato progettato ed allestito un impianto pilota su scala ridotta. La scelta delle piante è ricaduta su *Thypa latifoglia* e *Phragmites australis,* le zeoliti e i carboni attivi sono stati prodotti da Renkol S.R.L., successivamente sono state decise portate ed altri importanti aspetti idraulici e infine risolti gli inconvenienti incontrati.

l'impianto è stato allestito a maggio del 2025, le essenze vegetali sono state messe a dimora nel mese successivo e a Luglio 2025 è iniziata la sperimentazione che si è articolata in 2 fasi: la prima incentrata sul carico macroinquinante fino a gennaio 2026 e la seconda sul carico microinquinante le cui analisi sono iniziate a febbraio 2026 e finite a maggio 2026.

3.1. Progettazione e allestimento dell'impianto pilota

Il progetto dell'impianto è stato quello di costruire una vasca contenente il substrato con dimensioni di 2 m di lunghezza, 1m di larghezza e 1m di profondità dentro cui adagiare il substrato articolato in 2 segmenti: il primo con le piante e substrato standard (pietre, ghiaia e sabbia) e il secondo contenente zeoliti e carbone attivo.

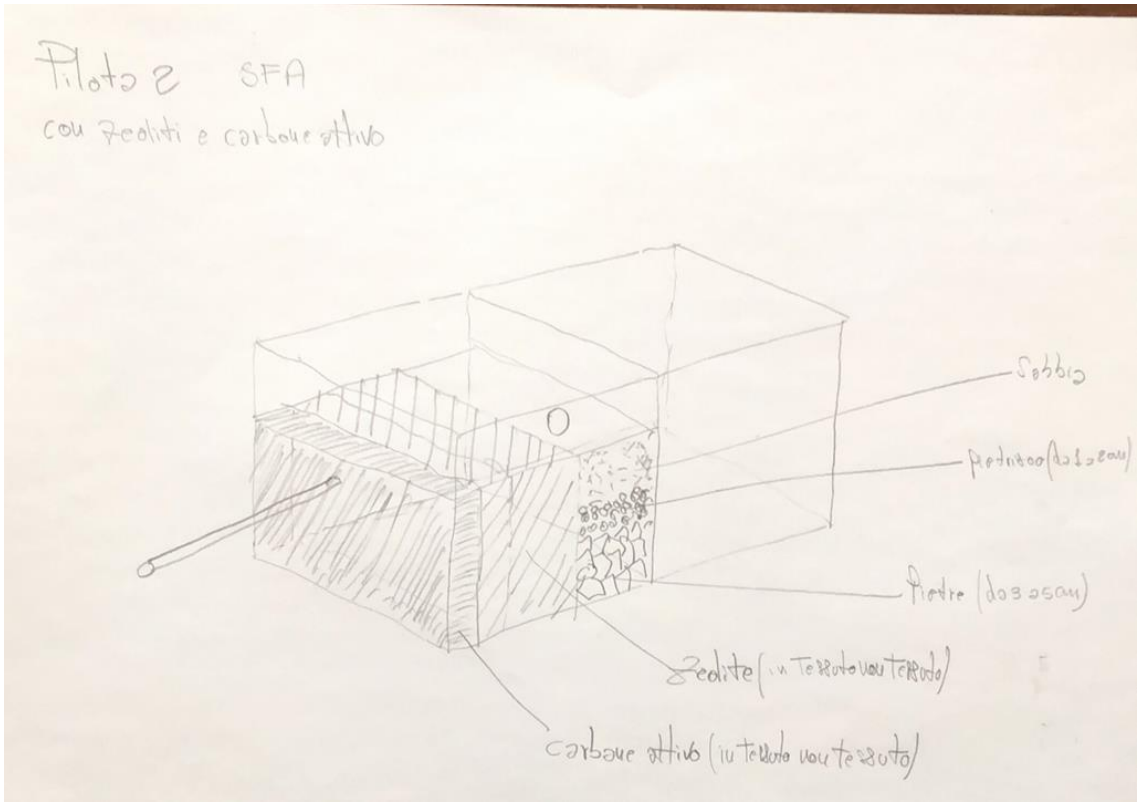


Figura 5: progetto dell'impianto pilota

Il bacino di trattamento è stato ricavato da 2 cisterne da 1000l e collegate tramite dei tubi, il cui ingresso è costituito da un tubo passante sopra la struttura terminante con un tubo in rilsan traforato per l'alimentazione del refluo d'ingresso, prelevato mediante una pompa dallo scarico finale non disinfettato dell'impianto



Figura 6: foto dell'allestimento dell'impianto pilota

Successivamente le cisterne sono state riempite con il materiale inerte fino ad un'altezza di circa 90 cm con un primo strato di pietre di 30 cm, un secondo strato di ghiaia di 30 cm ed un terzo strato di sabbia di 30 cm, nella sezione terminale della seconda cisterna sono stati poi posizionati i substrati adsorbenti: prima le zeoliti e dopo i carboni attivi.



Figura 7: foto della vasca contenente i substrati adsorbenti zeoliti e carboni attivi

In totale sono stati utilizzati 275 kg di zeolite, nello specifico Clinoptilolite che è una delle varietà di zeolite naturale più apprezzate e performanti grazie alla sua struttura reticolare microporosa con pori da 0,4 nm utilizzata in vari settori:

- in agricoltura migliora la ritenzione idrica del terreno, riduce la lisciviazione dei concimi chimici e rilascia gradualmente i nutrienti;
- in zootecnia e allevamento viene usata per abbattere odori, assorbire l'umidità e catturare l'ammoniaca nelle lettiere degli animali;
- nel trattamento acque e filtrazione è utilizzata come setaccio molecolare per adsorbire metalli pesanti, ammoniaca e tossine.

In merito ai carboni attivi ne sono stati utilizzati 175 kg del tipo RENSORB GZ8 830, un carbone attivo granulare distribuito da Renkol S.R.L. prodotto da varietà selezionate di carboni fossili generato mediante attivazione fisica ad alta temperatura con vapore e calore in atmosfera controllata, che gli conferisce una struttura ad alta densità e un'elevata porosità interna.

Nel trattamento delle acque viene impiegato nei filtri per trattenere composti organici, cloro, pesticidi, microinquinanti, cattivi odori e sapori nelle acque potabili o di scarico.

Nell'impianto pilota, in un letto a multistrato, la loro azione sinergica garantisce per il carbone attivo RENSORB GZ8 830 la rimozione di micro e macro inquinanti organici ed inorganici, con conseguente abbattimento di COD e BOD, mentre per la zeolite il sequestro di ammoniaca, di metalli disciolti e di metaboliti di farmaci carichi positivamente che il carbone non trattiene.

	Materiali Filtranti e Adsorbenti	
Caratteristica	**Zeolite SDT (Zeolite Naturale)**	**RENSORB GZ8 830 (Carbone Attivo)**
Natura chimica	Minerale alluminosilicato idratato (Clinoptilolite)	Carbonio puro (100% C) da carboni fossili
Meccanismo d'azione	Scambio ionico e vagliatura molecolare	Adsorbimento fisico polare/apolare
Inquinanti rimossi	Ammonio (NH_4^+), metalli pesanti (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}), cationi	Cloro residuo, sostanze organiche, pesticidi, solventi, odori e sapori
Pori e Struttura	Micropori da 0,4 nm (4 Ångström)	Ampia distribuzione dei pori; granulometria Mesh 8x30 / 12x40
Rigenerazione	Semplice (spesso con soluzioni saline di NaCl)	Complessa (richiede rigenerazione termica ad alta temperatura)

Tabella 8: Caratteristiche a confronto dei substrati adsorbenti.

Sulla base dei parametri operativi considerati, la vita utile dei substrati adsorbenti è stata stimata in circa 6 anni, periodo oltre il quale si renderebbe necessaria la loro sostituzione o rigenerazione.

3.2. *Typha latifoglia e Phragmites australis* e il loro ciclo vegetativo

3.2.1. Typha latifoglia

La mazzasorda (*Typha latifolia* L.) è una pianta erbacea perenne della famiglia delle Typhaceae. È una specie eliofita tipica delle zone umide d'acqua dolce, con un areale molto ampio che comprende gran parte dell'emisfero settentrionale e che si estende anche in alcune aree tropicali e subtropicali. In Italia è ampiamente distribuita in tutte le regioni, dove cresce lungo le sponde di laghi e stagni, nei fossati, nelle paludi, zone caratterizzate da suoli permanentemente o periodicamente sature d'acqua (Portale della Flora d'Italia).



Figura 9: foto di typha latifoglia.

È caratterizzata da un apparato vegetativo robusto, costituito da fusti eretti generalmente alti 1–3 m e da lunghe foglie lineari, piatte e nastriformi, larghe in genere circa 1–3 cm. L'infiorescenza terminale è costituita da due porzioni sovrapposte, trattandosi di una pianta ermafrodita, nella parte superiore si sviluppa il fiore maschile e in quella inferiore quello femminile.

La specie possiede un sistema di rizomi sotterranei, tramite i quali si propaga e accumula le riserve necessarie alla ripresa vegetativa primaverile. I rizomi producono nuovi germogli e consentono alla pianta di espandersi rapidamente, favorendo la formazione di comunità molto fitte.

Una delle caratteristiche ecologicamente più importanti di *T. latifolia* è la presenza di un esteso sistema di aerenchima, questo tessuto permette il trasporto interno dell'ossigeno dalle parti aeree verso gli organi sommersi. L'ossigenazione della rizosfera è inoltre favorita dalla perdita radiale di ossigeno dalle radici, con importanti conseguenze sulle condizioni redox del sedimento e sull'attività dei microrganismi associati alle radici.

Dal punto di vista fotosintetico, *Typha latifolia* è una specie C3, nonostante possa raggiungere tassi fotosintetici superiori a quelli normalmente osservati in molte piante dello stesso tipo, questa elevata peculiarità, insieme alla morfologia delle foglie e alla rapida crescita vegetativa, contribuisce all'elevata produttività della specie negli ambienti umidi eutrofici.

T. latifolia è utilizzata nell'ambito della fitodepurazione e della gestione delle zone umide artificiali, infatti la pianta contribuisce alla rimozione dei nutrienti attraverso l'assorbimento e l'immobilizzazione di azoto, fosforo e potassio nella biomassa, mentre il complesso apparato radicale

e la rizosfera forniscono superfici per lo sviluppo delle comunità microbiche coinvolte nei processi di trasformazione degli inquinanti. In particolare, Geurts et al. (2020) *Nutrient removal potential and biomass production byPhragmites australis and Typha latifolia on European rewetted peat and mineral soils*, attraverso uno studio condotto su oltre 200 siti di torbiere e suoli minerali riumidificati, hanno evidenziato per *T. latifolia* una produzione di biomassa epigea media che va dalle 12,4 t alle 6,6 t di sostanza secca a ettaro per anno. Gli autori hanno inoltre mostrato che la biomassa può incorporare quantità rilevanti di nutrienti e che la raccolta della parte epigea costituisce uno strumento efficace per rimuovere dall'ecosistema azoto, fosforo e potassio, contribuendo contemporaneamente alla conservazione della torba e alla riduzione dell'eutrofizzazione.

Oltre ai nutrienti, *T. latifolia* mostra anche una significativa capacità di accumulare metalli pesanti, motivo per cui è stata studiata come specie utilizzabile nei processi di fitoremediation e come bioindicatore della contaminazione degli ambienti acquatici Yang e Shen (2020), studiando suoli umidi contaminati da cadmio, hanno osservato una notevole tolleranza della specie e un'elevata capacità di bioaccumulazione, con una maggiore concentrazione del metallo nelle radici rispetto alle parti aeree.

Dal punto di vista gestionale, *Typha latifolia* non necessita di troppe accortezze, la raccolta della biomassa può essere effettuata nel periodo invernale in modo da mantenere il vigore della pianta per la ripresa vegetativa, mantenendo una produzione di biomassa utile e una capacità di rimozione dei nutrienti ancora significativa.

3.2.2. Phragmites australis

La cannuccia di palude (Phragmites australis (Cav.)) è una pianta erbacea perenne della famiglia delle Poacee. La specie ha una distribuzione cosmopolita, in Italia è presente in tutte le regioni, si sviluppa in densi canneti in prossimità di paludi e aree umide, sulle sponde di laghi, stagni, fossati e in terreni bagnati incolti (Portale della Flora d'Italia).



Figura 10: foto phragmites australis.

Caratterizzata da una straordinaria ampiezza ecologica e da un'elevata plasticità fenotipica, è ampiamente diffusa in quasi tutte le regioni temperate e tropicali del mondo. Cresce con successo su vari substrati (sabbiosi, ghiaiosi, torbosi) e tollera forti variazioni di salinità, pH, fertilità del terreno e regimi di inondazione, inoltre mostra una crescita e una produzione di biomassa molto elevate rispetto ad altre macrofite, raggiungendo fino a 5 metri di altezza, presenta steli annuali cavi con lunghi internodi e un massiccio apparato radicale costituito da rizomi perenni. I rizomi hanno sia componenti orizzontali (che espandono il clone) sia verticali (da cui nascono i fusti aerei) e sono ricchi di un esteso tessuto aerenchimatico che facilita il trasporto dell'ossigeno.

Pur esibendo caratteristiche fotosintetiche primarie associate alla via C_3, la pianta mostra anche proprietà intermedie tipiche della via C_4 (le piante C_4 come il mais e la canna da zucchero) quindi può resistere anche a periodi di aridità del suolo.

In letteratura studi come Geurts et al. (2020) *Nutrient removal potential and biomass production by Phragmites australis and Typha latifolia on European rewetted peat and mineral soils*; evidenziano l'impiego di questa pianta prevalentemente in sistemi di fitodepurazione a flusso sotterraneo (subsurface flow) rispetto a quelli a flusso superficiale (1504 record su 2754 totali). Ciò è dovuto proprio alle sue caratteristiche ecofisiologiche: i sistemi sommersi superficiali tendono a limitare la produzione di biomassa e l'efficienza di rimozione dell'azoto rispetto ai sistemi a flusso sotterraneo, in aggiunta P. *australis* è in grado di bioaccumulare metalli tramite l'adesione alle pareti cellulari, l'accumulo radicale e l'iperaccumulo nei tessuti aerei, infatti è in assoluto la pianta più studiata in

questo ambito, comparendo nel 25,4% di tutti gli articoli scientifici mondiali pubblicati tra il 1995 e il 2020 in tema di fitodepurazione da metalli pesanti Bianchi et al. (2021).

P. australis è una pianta molto resistente e senza particolari esigenze di manutenzione, se non uno sfalcio invernale che permette alle piante di preservare il proprio vigore negli anni successivi, poiché i nutrienti sono già stati ridistribuiti nei rizomi sotterranei per supportare la ricrescita primaverile.

3.3. Profili temporali per l'entrata in vigore dell'impianto pilota e risoluzione delle anomalie tecniche

Dopo aver allestito il tutto e messo a dimora le essenze il mini impianto ha iniziato sin da subito l'esercizio, come portata iniziale sono stati decisi 15 litri/ora, garantendo un tempo di permanenza di circa 4 giorni all'interno della vasca, tuttavia data l'alta portata della pompa disponibile per il progetto (circa 300 litri/ora) si è giunti tramite un sistema di rubinetti e tubo di sfogo a circa 20 litri/ora riuscendo a garantire tre giorni di permanenza all'interno della vasca.

È stato deciso di piantare 6 piante per metro quadrato: 3 P. *australis* e 3 T. *latifoglia*, la parte colmata con i substrati adsorbenti è stata lasciata libera e divisa da uno strato di tessuto non tessuto, le piante han mostrato si da subito una notevole rigogliosità; già nelle prime settimane son diventati visibili i primi polloni rizomatosi.



Figura 11: germogli delle essenze durante le prime settimane di sperimentazione

Fino al raggiungimento di una colonizzazione totale da parte delle due colture nei mesi successivi, dimostrando eccellenti caratteristiche adattative e rivelando l'ottima natura del refluo di partenza.



Figura 12: le essenze dopo alcuni mesi di sperimentazione

La sperimentazione è iniziata tre settimane dopo la messa dimora delle essenze vegetali, questo per garantire lo sviluppo di una microfauna in grado di generare il biofilm, essenziale per i processi di degradazione ed abbattimento dei contaminanti.

Al fine di assicurare il mantenimento e l'efficienza dell'impianto si sono resi necessari interventi di manutenzione ordinari a cadenza prefissata per il corretto funzionamento dell'impianto pilota:

- Pulizia della pompa da alghe e agglomerati organici con frequenza di due volte a settimana, anche se la pompa sembra funzionare bene anche una piccola parziale ostruzione da parte di materiale può alterare il flusso e la portata di refluo rendendo inaffidabili i risultati;
- Pulizia delle tubature e dei buchi di ingresso dall'accumulo di sostanza organica e biofilm con frequenza settimanale, in quanto un'ostruzione dei buchi da cui precipita il refluo d'ingresso causa una distribuzione non omogenea dell'acqua con conseguente sviluppo di fenomeni di percorsi preferenziali e zone morte;
- Rimozione delle piante che hanno generato criticità, durante tutto il percorso del progetto l'eccessiva rigogliosità delle piante ha reso necessari interventi di asportazione e potature specialmente nei punti vicini all'ingresso;

- Salvaguardia dell'impianto durante i sovraccarichi idrici ed eventi metereologici estremi, durante l'internato di tesi son stati osservati numerosi fenomeni di questo genere.

Durante il tempo di sperimentazione si sono incontrati vari inconvenienti sempre riguardanti l'accumulo di solidi sospesi, biomassa radicale e materiale organico con conseguente riduzione della porosità del letto e calo della permeabilità. Nel sistema a flusso subsuperficiale questo ha determinato ristagni, innalzamento del livello idrico e numerosi problemi di scarico, questi problemi sono stati risolti l'escavazione del materiale, estirpamento delle radici all'interno dei tubi colleganti le due cisterne e il ricollocamento del substrato.



Figura 13: Ostruzione del substrato all'inizio di febbraio.

Un altro inconveniente degno di nota è stata la graduale perdita di efficienza della pompa, soprattutto durante la seconda metà del tempo di sperimentazione, ciò ha reso necessari numerosi interventi di pulizia straordinaria e altrettante rettifiche ai rubinetti per regolare il giusto flusso di refluo in entrata.

4. LE ANALISI EFFETTUATE

4.1. le analisi si sono svolte tramite test a cuvetta

Per tutta la durata della sperimentazione sono stati utilizzati test in cuvetta **Hach Lange LCK**, sistemi analitici preconfezionati impiegati per la determinazione di diversi parametri chimici mediante procedure standardizzate. A seconda dell'analita considerato, il metodo può prevedere reazioni di ossido-riduzione, reazioni di complessazione o altre trasformazioni chimiche, seguite dalla determinazione fotometrica del composto o del prodotto di reazione.

Le cuvette LCK sono costituite principalmente da tre componenti:

- **Cella monouso in vetro ottico (cuvetta):**
  svolge sia la funzione di recipiente in cui avviene la reazione chimica sia quella di cella per la successiva misura fotometrica;
- **Tappo Dosicap:**
  contiene una parte dei reagenti necessari all'analisi, generalmente in forma secca. Durante la preparazione del campione, l'apertura o l'avvitamento del tappo consente il rilascio dei reagenti all'interno della cuvetta;
- **Codice a barre 2D:**
  contiene le informazioni associate al test, quali il parametro analizzato, il lotto, la data di scadenza e i dati necessari per la corretta impostazione della misura fotometrica.



Figura 14: cuvetta per la misurazione del COD davanti al fotometro per le misurazioni.

4.2. I parametri delle analisi e le procedure utilizzate

4.2.1. Il COD

Il COD (Chemical Oxygen Demand), o domanda chimica di ossigeno, è il parametro principe nell'analisi delle acque, poiché permette di valutare la quantità di sostanze ossidabili presenti in un campione. Il suo valore fornisce quindi un'indicazione del carico inquinante dell'acqua e risulta particolarmente importante nel controllo delle acque reflue e nei processi di depurazione.

La determinazione del COD mediante dicromato di potassio si basa su una reazione di ossidoriduzione che avviene in ambiente fortemente acido e a temperature comprese tra i 148 e 170 gradi celsius. Il dicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) agisce da agente ossidante: il cromo passa dallo stato di ossidazione +6 allo stato +3, mentre le sostanze ossidabili presenti nel campione cedono elettroni e vengono ossidate. Il consumo di dicromato è correlato alla quantità di sostanze ossidabili presenti nell'acqua e viene quindi correlata alla domanda chimica di ossigeno, espressa in mg/L di O_2. La variazione di assorbanza della soluzione, associata alla trasformazione del dicromato, viene misurata dall'analizzatore Hach e convertita nel valore di COD.

La procedura di misurazione tramite le cuvette si articola in cinque fasi:

1. ***Preparazione del campione***
   Il campione d'acqua viene omogeneizzato accuratamente. In base alla tipologia di analisi, può essere necessario effettuare una filtrazione o una diluizione;
2. ***Inserimento del campione nella cuvetta***
   La cuvetta Hach, contenente i reagenti specifici per la determinazione del COD, viene riempita con il volume di campione previsto dal metodo. Dopo il riempimento, viene chiusa accuratamente;
3. ***Digestione***
   La cuvetta viene inserita nel termoreattore e sottoposta alle condizioni di temperatura e tempo previste dal metodo Hach. Questa fase permette alle sostanze presenti nel campione di reagire con i reagenti contenuti nella cuvetta;
4. ***Raffreddamento***
   Terminata la digestione, la cuvetta viene rimossa con cautela e lasciata raffreddare fino alla temperatura prevista per la successiva lettura;
5. ***Misurazione con l'analizzatore***
   Dopo aver pulito accuratamente la superficie esterna della cuvetta, questa viene inserita

nell'alloggiamento dell'analizzatore Hach, ad esempio un DR3900. Lo strumento misura l'assorbanza della soluzione e, sulla base del metodo selezionato, calcola automaticamente la concentrazione di COD in mg/L.

4.2.2. L'ammonio

L'ammonio (NH_4^+) è uno dei principali parametri utilizzati nell'analisi delle acque, in quanto la sua presenza può fornire un'indicazione del livello di contaminazione da composti azotati e dello stato dei processi di trasformazione dell'azoto nell'ambiente. La determinazione dell'ammonio risulta particolarmente importante nel controllo delle acque reflue, delle acque superficiali e dei processi di depurazione, poiché concentrazioni elevate possono essere indice di un apporto di sostanza organica o di una scarsa efficienza dei processi biologici di nitrificazione.

La determinazione dell'ammonio mediante cuvette Hach da noi effettuata è stata la metodologia TNT plus 831, la quale si basa sulla reazione colorimetrica al salicilato. In ambiente alcalino e in presenza di nitroprussiato di sodio come catalizzatore, gli ioni ammonio (NH_4^+) reagiscono con ipoclorito e salicilato per formare il complesso colorato indofenolo, la cui intensità è direttamente proporzionale alla concentrazione di ammonio nel campione.

La procedura tramite cuvette si articola in cinque fasi principali:

1. ***Preparazione del campione***
   Il campione d'acqua viene omogeneizzato accuratamente e portato ad una temperatura compresa tra 20 e 23°C. Il rispetto di questo intervallo termico per campione e reagenti è essenziale per garantire la corretta cinetica di reazione;
2. ***Inserimento del campione***
   Si apre la cuvetta TNT plus 831 e si aggiungono esattamente 0,5 mL di campione. Si applica il tappo contenente i reagenti specifici e si agita la cuvetta per favorirne la completa dissoluzione;
3. ***Sviluppo della reazione***
   Si avvia un tempo di attesa di 15 minuti, durante il quale gli ioni ammonio reagiscono con i reattivi formando il complesso colorato indofenolo;
4. ***Pulizia della cuvetta***
   Scaduto il tempo di reazione, si pulisce accuratamente la superficie esterna della cuvetta con un panno pulito per eliminare impronte o gocce. Il metodo non richiede alcuna fase di termodigestione ne di raffreddamento;

5. ***Misurazione spettrofotometrica***
   La cuvetta viene inserita nell'alloggiamento dell'analizzatore Hach (ad esempio il DR3900). Lo strumento riconosce il metodo tramite il codice a barre, misura l'assorbanza a 694 nm e fornisce direttamente il risultato espresso in mg/L di NH_3-N.

4.2.3. I nitrati

I nitrati (NO_3^-) rappresentano uno dei parametri fondamentali nell'analisi delle acque, poiché la loro presenza fornisce un'indicazione diretta del livello di contaminazione da sostanze azotate provenienti da attività agricole (fertilizzanti), scarichi civili e industriali. Il loro controllo risulta essenziale nel monitoraggio delle acque potabili, delle acque superficiali e nei processi di depurazione, sia per prevenire fenomeni di eutrofizzazione sia per verificare il completamento dei processi biologici di nitrificazione.

La determinazione dei nitrati mediante cuvette Hach si basa comunemente sul metodo al 2,6-dimetilfenolo. In ambiente fortemente acido (miscela di acido solforico e fosforico), gli ioni nitrato presenti nel campione reagiscono con il 2,6-dimetilfenolo per formare il 4-nitro-2,6-dimetilfenolo. La quantità di composto colorato che si sviluppa è direttamente proporzionale alla concentrazione di nitrati presenti nel campione. L'analizzatore Hach misura quindi l'assorbanza della soluzione a una specifica lunghezza d'onda (attorno ai 345 nm) e, mediante il programma analitico selezionato, converte il segnale nella concentrazione corrispondente, espressa in mg/L di azoto nitrico (NO_3-N) o in mg/L di nitrati (NO_3^-).

La procedura di misurazione tramite le cuvette si articola in cinque fasi:

1. ***Preparazione del campione***
   Il campione d'acqua viene omogeneizzato accuratamente. In presenza di elevata torbidità o particolato in sospensione, può essere necessaria una fase di filtrazione preventiva per evitare interferenze ottiche. Inoltre, il campione e i reagenti devono essere portati alla temperatura indicata dal metodo (generalmente tra 20 e 25°C);
2. ***Inserimento del campione nella cuvetta***
   La cuvetta Hach, contenente la soluzione reagente acida, viene aperta e viene aggiunto con precisione il volume di campione previsto dal metodo. Dopo l'aggiunta, la cuvetta viene chiusa accuratamente con il rispettivo tappo e agitata per miscelare perfettamente il campione con i reagenti;
3. ***Sviluppo della reazione***

Si avvia il tempo di reazione previsto dal metodo (solitamente 15 minuti). In questa fase, gli ioni nitrato reagiscono con il 2,6-dimetilfenolo in ambiente acido, sviluppando la colorazione proporzionale al contenuto di nitrati presente nel campione;

4. ***Preparazione della cuvetta per la lettura***
   Terminato il tempo di reazione, la superficie esterna della cuvetta viene pulita accuratamente con un panno morbido per eliminare impronte, polvere o gocce d'acqua che potrebbero alterare la misura ottica. Il metodo non richiede alcuna digestione ad alta temperatura né fasi di raffreddamento;
5. ***Misurazione con l'analizzatore***
   La cuvetta viene inserita nell'alloggiamento dell'analizzatore Hach, ad esempio un DR3900. Lo strumento riconosce il metodo tramite il codice a barre, misura l'assorbanza della soluzione alla lunghezza d'onda prevista e calcola automaticamente la concentrazione di nitrati espressa in mg/L.

4.2.4. I fosfati

I fosfati (PO_4^{3-}), e in particolare gli ortofosfati, rappresentano uno dei parametri chiave nell'analisi delle acque, poiché la loro presenza è direttamente collegata al livello di arricchimento nutrizionale dell'ecosistema idrico e al rischio di eutrofizzazione. Il loro monitoraggio è di fondamentale importanza nel controllo delle acque reflue, delle acque superficiali e negli impianti di depurazione, dove permette di verificare l'efficienza dei processi di abbattimento chimico o biologico del fosforo e di individuare contaminazioni da scarichi civili, industriali o da dilavamento agricolo (fertilizzanti e detergenti).

La determinazione dei fosfati mediante cuvette Hach si basa prevalentemente sul metodo al blu di molibdeno (o acido ascorbico). In ambiente acido, gli ioni ortofosfato presenti nel campione reagiscono con il molibdato di ammonio e il tartrato di antimonio per formare un complesso fosfomolibdico. Questo complesso viene successivamente ridotto dall'acido ascorbico, sviluppando una caratteristica colorazione blu intenso. L'intensità del colore è direttamente proporzionale alla concentrazione di fosfati presenti nel campione. L'analizzatore Hach misura l'assorbanza della soluzione alla lunghezza d'onda prevista dal metodo (generalmente intorno ai 880 nm o 700 nm) e converte automaticamente il segnale nella concentrazione di fosfati, espressa in mg/L di fosforo ortofosfato (PO_4-P) oppure in mg/L di ortofosfato (PO_4^{3-}).

La procedura di misurazione tramite le cuvette si articola in cinque fasi:

1. ***Preparazione del campione***
   Il campione d'acqua viene omogeneizzato accuratamente. Se si desidera analizzare esclusivamente gli ortofosfati disciolti, si effettua una filtrazione preventiva (generalmente con filtro da 0,45 μm) per eliminare i solidi in sospensione che causerebbero interferenze ottiche. Il campione deve inoltre essere portato a temperatura ambiente;
2. ***Inserimento del campione nella cuvetta***
   La cuvetta Hach, contenente la soluzione reagente acida, viene aperta e viene aggiunto con precisione il volume di campione previsto dal metodo. Si applica quindi il tappo contenente i reagenti aggiuntivi in polvere o soluzione (come l'acido ascorbico) e si capovolge/agita la cuvetta per favorirne la completa dissoluzione e miscelazione;
3. ***Sviluppo della reazione***
   Si avvia il tempo di reazione previsto dal metodo (solitamente 10 minuti). Durante questa fase, la reazione di riduzione porta alla formazione del complesso "blu di molibdeno", la cui intensità cromatica si stabilizza in misura proporzionale al contenuto di fosfati;
4. ***Preparazione della cuvetta per la lettura***
   Terminato il tempo di reazione, la superficie esterna della cuvetta viene pulita accuratamente con un panno morbido privo di sfilacciature per eliminare impronte, polvere o gocce d'acqua. Per la determinazione degli ortofosfati non è necessaria alcuna fase di termodigestione né di raffreddamento;
5. ***Misurazione con l'analizzatore***
   La cuvetta viene inserita nell'alloggiamento dell'analizzatore Hach, ad esempio un DR3900. Lo strumento rileva il metodo tramite il codice a barre, misura l'assorbanza della soluzione alla lunghezza d'onda specifica e calcola automaticamente la concentrazione di fosfati espressa in mg/L.

4.2.5. Ph e temperatura

Le misurazioni di pH e temperatura sono considerate tra i parametri più importanti nell'analisi delle acque perché a differenza di misurazioni come COD, NO3 ecc.… i cui risultati istruiscono direttamente su cosa è presente all'interno dell'acqua, questi regolano direttamente gli equilibri chimici e le reazioni che avvengono all'interno del refluo.

La temperatura da informazioni importanti riguardo la solubilità dei gas disciolti infatti regola la quantità di ossigeno disciolto (O_2) presente nell'acqua. All'aumentare della temperatura, la solubilità

dell'ossigeno diminuisce, mettendo a rischio la sopravvivenza della fauna acquatica e riducendo l'efficienza dei processi di depurazione aerobica. In secondo luogo, influenza la cinetica chimica e biologica alterando la velocità delle reazioni chimiche e l'attività metabolica dei batteri nei depuratori.

Il Ph influisce direttamente su quattro processi:

1. ***Equilibri chimici e tossicità***: determina in quale forma chimica si trovano gli inquinanti. Ad esempio, nel caso dell'azoto ammoniacale, un pH alcalino ($> 8{,}5$) sposta l'equilibrio da ione ammonio (NH_4^+ relativamente innocuo) ad ammoniaca gassosa (NH_3 altamente tossica per i pesci);
2. ***Controllo dei processi biologici***: la nitrificazione nei depuratori avviene in un intervallo di pH ottimale compreso tra 7,2 e 8,0. Valori troppo acidi o troppo basici inibiscono o uccidono i batteri depuratori;
3. ***Efficacia della disinfezione***: l'azione disinfettante del cloro (potabilizzazione o disinfezione finale reflui) dipende fortemente dal pH, infatti, a pH acido/neutro prevale l'acido ipocloroso (HClO), fino a 80 volte più efficace dell'ione ipoclorito (ClO^-) che si forma a pH alcalino;
4. ***Corrosione e incrostazioni***: valori acidi ($pH < 6{,}5$) rendono l'acqua aggressiva e corrosiva per le condutture metalliche, mentre valori alcalini ($pH > 8{,}5$) favoriscono la precipitazione del carbonato di calcio e la formazione di incrostazioni.

4.2.6 Le misurazioni dei microinquinanti

Le misurazioni dei microinquinanti sono state effettuate negli ultimi mesi del progetto con frequenza settimanale; le analisi sono state effettuate tramite la tecnica LC-MS/MS (Cromatografia Liquida - Massa a triplo quadrupolo) che rappresenta la tecnica analitica di elezione per l'analisi quantitativa di micro-inquinanti organici e contaminanti emergenti nelle acque. A differenza dei metodi spettrofotometrici tradizionali impiegati per i macro-inquinanti (come COD, nitrati o fosfati), la LC-MS/MS consente di identificare e dosare sostanze a concentrazioni estremamente basse (fino ai nanogrammi o picogrammi per litro, ng/L o pg/L), garantendo una selettività molecolare pressoché assoluta anche in matrici complesse.

La determinazione si basa sull'accoppiamento tra la capacità separativa della cromatografia liquida e l'elevata specificità della spettrometria di massa tandem. Gli analiti, dopo essere stati separati in colonna cromatografica, vengono nebulizzati e ionizzati da una sorgente (tipicamente ESI, *Electrospray Ionization*). Gli ioni in fase gassosa entrano nel triplo quadrupolo, dove operano in modalità MRM (Multiple Reaction Monitoring**)**: il primo quadrupolo (Q_1) seleziona unicamente lo

ione molecolare d'interesse (ione precursore); la cella di collisione (Q_2) lo frammenta tramite impatto con un gas inerte; il terzo quadrupolo (Q_3) filtra uno o più ioni frammento specifici (ioni prodotto) che giungono al rivelatore per la quantificazione.

Specie Chimiche e Loro Classificazione		
Composto	**Classe Chimica / Strutturale**	**Classe Farmacologica / Ambito d'uso**
Azitromicina	Macrolide (Azalide)	Antibiotico (Farmaco ad uso umano)
Claritromicina	Macrolide	Antibiotico (Farmaco ad uso umano)
Eritromicina	Macrolide	Antibiotico (Farmaco ad uso umano)
Ofloxacina	Fluorochinolone	Antibiotico (Farmaco ad uso umano)
Dimetridazolo	Nitroimidazolo	Antiprotozoario / Antibatterico (Prevalentemente ad uso veterinario)
Candesartan	Sartano (Benzimidazolo-Tetrazolo)	Antiipertensivo (ARB) (Cardiovascolare)
Irbesartan	Sartano (Bifenil-Tetrazolo)	Antiipertensivo (ARB) (Cardiovascolare)
Metoprololo	Arilossipropanolammina	Beta-bloccante (Cardiovascolare)
Idroclorotiazide	Tiazide / Sulfonamide	Diuretico (Cardiovascolare)
Amisulpride	Benzamide sostituita	Antipsicotico (Sistema Nervoso Centrale)
Carbamazepina	Dibenzazepina	Antiepilettico / Anticonvulsivante (Sistema Nervoso Centrale)
Citalopram	Derivato del ftalano	Antidepressivo (SSRI) (Sistema Nervoso Centrale)
Mebikar	Glicolurile (Tetrametilglicolurile)	Ansiolitico (Sistema Nervoso Centrale)
Venlafaxina	Feniletilammina	Antidepressivo (SNRI) (Sistema Nervoso Centrale)
Diclofenac	Derivato dell'acido fenilacetico	Antinfiammatorio non steroideo (FANS) (Analgesico / Antinfiammatorio)
Ciclofosfamide	Osazafosforina	Antineoplastico / Immunosoppressore (Agente alchilante)
Caffeina	Metilxantina	Stimolante (Alcaloide nativo / Indicatori antropici)
Benzotriazolo	Benzotriazolo	Inibitore di corrosione (Chimico industriale)
Miscela 4- e 5-metilbenzotriazolo	Benzotriazoli alchilati (Toliltriazolo)	Inibitori di corrosione (Chimico industriale)
Atrazina deuterata	Triazina (Marcata isotopicamente)	Erbicida / Standard interno (Pesticida - usata come standard analitico in LC-MS)

Tabella 15: specie chimiche esaminate durante l'ultima fase di sperimentazione.

La misurazione di questi composti (farmaci, prodotti industriali e pesticidi) nelle acque reflue è fondamentale poiché rientrano nella categoria dei contaminanti emergenti, sostanze biologicamente attive che non vengono abbattute in modo completo dai convenzionali impianti di depurazione delle acque reflue.

La loro determinazione quantitativa risponde a tre priorità ambientali e sanitarie:

- ***Ecotossicità e sviluppo di resistenza antimicrobica***: la presenza costante di antibiotici (come macrolidi e fluorochinoloni) nei corsi d'acqua favorisce l'insorgenza di batteri e geni di resistenza (AMR). Parallelamente, psicofarmaci, antiipertensivi e FANS generano effetti tossici cronici o alterazioni fisiologiche sugli organismi acquatici, anche a concentrazioni dell'ordine dei nanogrammi per litro;
- ***Indicatore di contaminazione antropica e industriale***: molecole ad altissimo consumo come la caffeina fungono da indicatori diretti di scarichi urbani non trattati, mentre i benzotriazoli permettono di tracciare specificamente gli apporti di origine industriale e le acque di dilavamento;

- ***Accuratezza analitica e conformità normativa***: l'integrazione di pesticidi e dei relativi standard interni isotopicamente marcati (come l'atrazina deuterata) è indispensabile per la calibrazione e il controllo di qualità nelle analisi di spettrometria di massa (LC-MS/MS), rispondendo ai requisiti di monitoraggio definiti dalle "Watch List" europee (Direttiva Quadro sulle Acque).

All'interno di queste misurazioni si trovano le 12 sostanze spia selezionate dall'unione europea nella direttiva 3019/2024 e altre sostanze selezionate dal laboratorio di BrianzAcque S.r.l. per gestire proattivamente le nuove direttive e regolamenti in materia.

Oltre alle precedenti analisi sono stati svolte altre procedure di misurazione come BOD5, cloruri, nitriti e altre, tuttavia sempre a scopo didattico e non ai fini del lavoro di tesi

5. RISULTATI

Successivamente alle procedure di misurazione i numeri ottenuti sono gradualmente aggiunti ad un database e successivamente analizzati nel presente studio, il lavoro è stato di confrontato tra le concentrazioni dei principali parametri chimico-fisici e dei microinquinanti rilevati all'ingresso del sistema di fitodepurazione (IF) e all'uscita della sezione di fitodepurazione avanzata (SFA), caratterizzata dalla presenza di zeoliti e carboni attivi. Il confronto tra i due punti di campionamento consente di valutare l'andamento temporale dei contaminanti e di evidenziare l'effetto complessivo del trattamento. I risultati sono stati inoltre analizzati in relazione alle variazioni di temperatura e di Ph, al fine di individuare eventuali dipendenze di carattere stagionale.

Nonostante la rigorosa attenzione e manutenzione eseguita non sono mancate situazioni che hanno compromesso alcuni campionamenti o influenzato negativamente i dati ottenuti, soprattutto il guasto avvenuto a Marzo nella sezione di biofiltrazione del depuratore e il guasto di problema di ostruzione del substrato della fitodepurazione avvenuto a Maggio.

Al fine di tenere conto del tempo di ritenzione idraulica del sistema pilota alimentato in continuo, stimato in circa 67 ore nelle condizioni operative adottate, i campionamenti nei punti IF e SFA sono stati effettuati con uno sfasamento temporale di 2,8 giorni. In particolare, a ciascun campione prelevato nel punto di ingresso IF è stato associato il campione prelevato nel punto di uscita SFA circa 67 ore dopo, in modo da rendere il confronto il più possibile rappresentativo del passaggio della stessa frazione di refluo attraverso il sistema.

Nelle tabelle e nelle rappresentazioni grafiche, per semplicità di lettura, la data riportata corrisponde alla data di campionamento del punto IF; il valore SFA associato si riferisce pertanto al campionamento effettuato tre giorni successivamente.

5.1. Risultati sui macroinquinanti

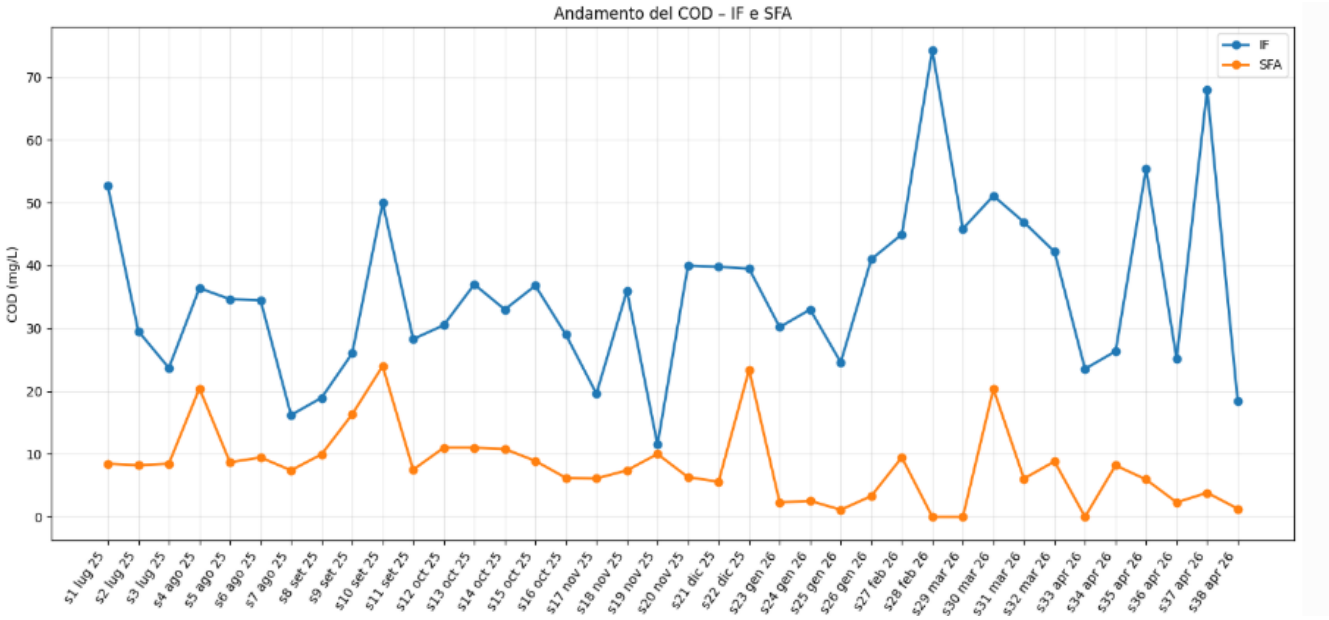


Figura 16: risultati del COD.

L'andamento del COD evidenzia una marcata variabilità delle concentrazioni in ingresso (IF), con valori generalmente superiori rispetto a quelli rilevati all'uscita del sistema avanzato (SFA). Nel corso del periodo di monitoraggio, il COD in IF presenta diverse oscillazioni e alcuni picchi particolarmente pronunciati, mentre in SFA le concentrazioni risultano complessivamente più contenute, le grandi differenze che si possono osservare nella terza settimana di novembre e nell'ultima settimana di febbraio son dovuti rispettivamente ad una desincronizzazione nel campionamento e ad una forte pioggia che ha diluito l'uscita, nonostante ciò il comportamento del grafico suggerisce una capacità del sistema di attenuare il carico organico presente nell'acqua in ingresso.

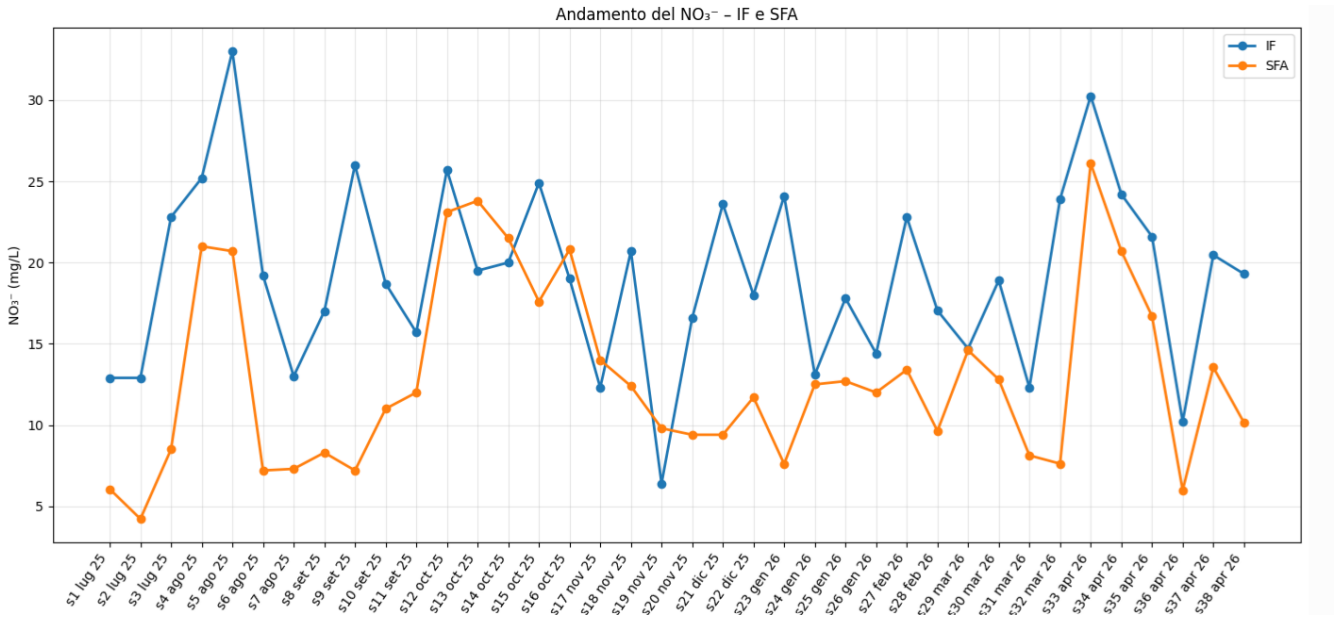


Figura 17: risultati dei nitrati.

Le concentrazioni di nitrati mostrano una notevole variabilità temporale sia in IF sia in SFA. Nella maggior parte dei campionamenti, i valori misurati all'uscita del sistema risultano inferiori rispetto a quelli in ingresso, indicando una riduzione del contenuto di NO_3^- durante il trattamento. Troviamo le stesse ambiguità riscontrate nella terza settimana di Novembre e nell'ultima settimana di Febbraio, ma la differenza tra i due punti di campionamento è tuttavia meno regolare rispetto a quella osservata per il COD addirittura risultando superiore in alcuni periodi.

Tale comportamento può essere legato alla complessità dei processi del ciclo dell'azoto, la concentrazione di nitrati non dipende infatti esclusivamente dalla loro rimozione, ma anche dalla produzione di NO_3^- attraverso la nitrificazione dell'azoto ammoniacale. Parallelamente, in presenza di zone anossiche, i nitrati possono essere rimossi mediante processi di denitrificazione. Le oscillazioni osservate possono pertanto riflettere il diverso equilibrio tra nitrificazione, denitrificazione, assimilazione vegetale e variazioni del carico in ingresso.

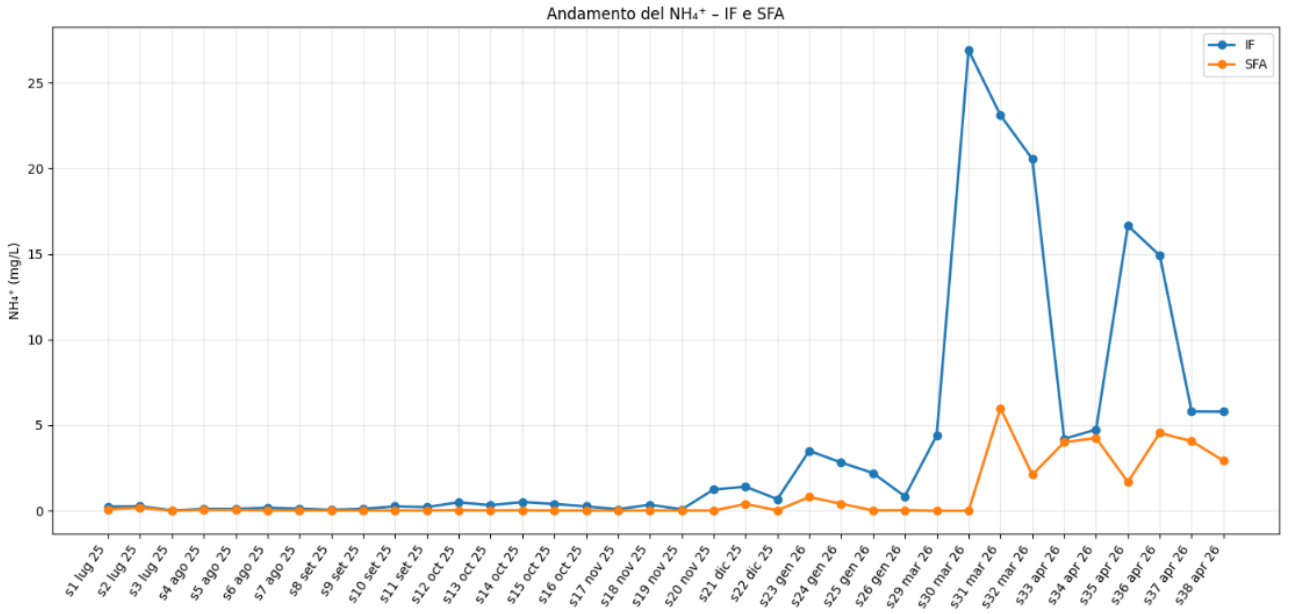


Figura 18: risultati dell'ammonio.

L'andamento dell'azoto ammoniacale presenta due fasi nettamente distinguibili. Durante la prima parte del monitoraggio, le concentrazioni di NH_4^+ risultano molto basse sia in IF sia in SFA. Nella fase finale a seguito di un periodo di manutenzione straordinaria della sezione di biofiltrazione del depuratore si osserva invece un marcato incremento delle concentrazioni in ingresso, con picchi superiori a 20 mg/L. Nonostante tale aumento del carico inquinante di azoto, le concentrazioni registrate in uscita SFA rimangono considerevolmente inferiori. Questo comportamento suggerisce una buona capacità del sistema avanzato di tamponare le fluttuazioni di carico, in questo caso specifico di azoto ammoniacale. Un probabile contributo può essere attribuito alla presenza della zeolite, che, con la sua elevata capacità di scambio cationico è in grado di trattenere lo ione NH_4^+.

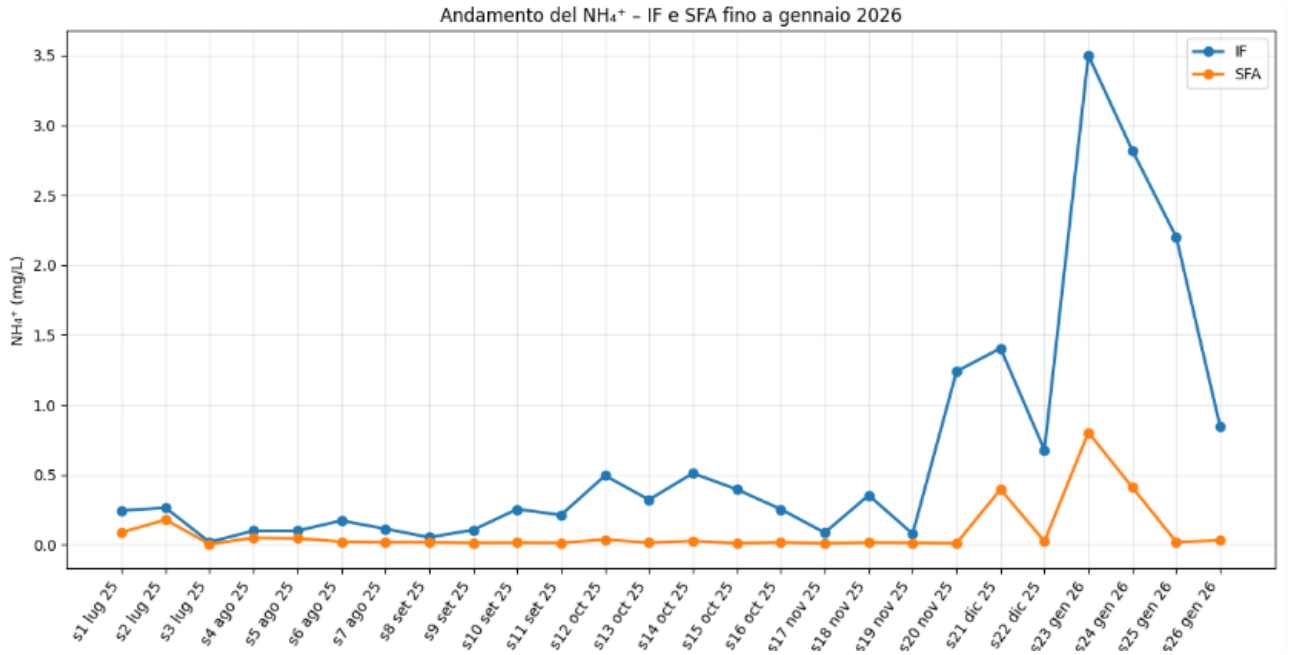


Figura 19: risultati dell'ammonio fino a prima del guasto in biofiltrazione.

Osservando i dati fino a poco prima del fermo esercizio della sezione si può osservare che nella maggior parte dei casi l'ammonio nel refluo in uscita è rimasto sotto il limite di rilevabilità indicando una forte capacità di abbattimento da parte dell'impianto, tramite i processi biologici di nitrificazione e assorbimento radicale e processi fisici di adsorbimento da parte della zeolite e carboni attivi.

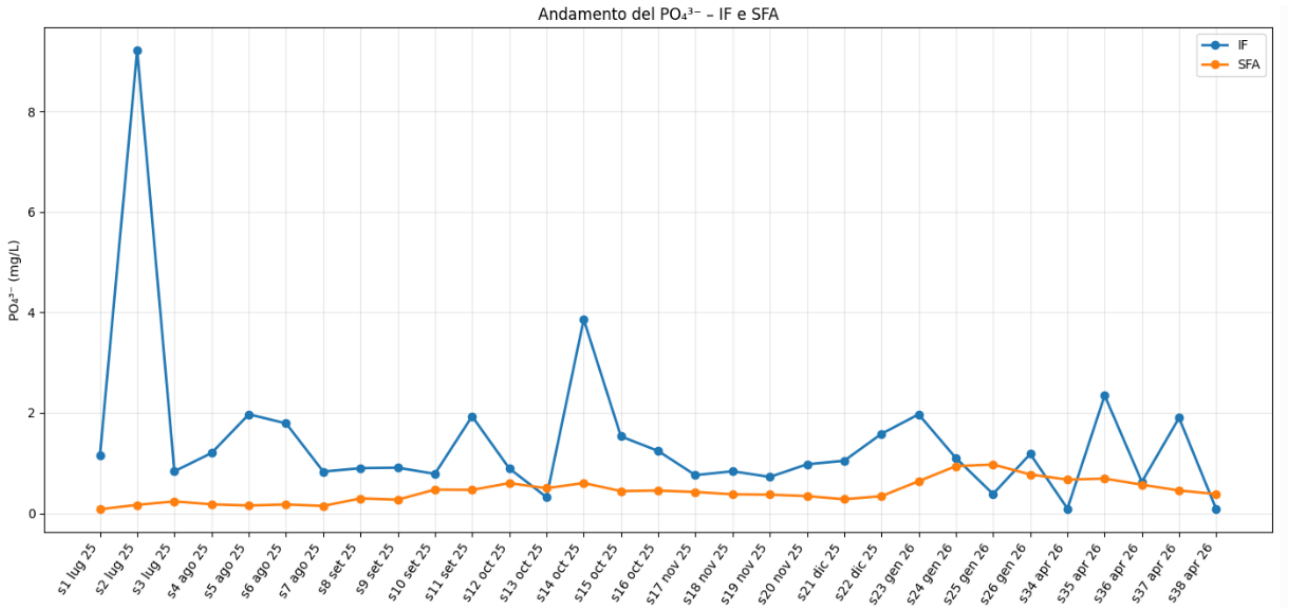


Figura 20: risultati dei fosfati.

Le concentrazioni di fosfati mostrano una bassa variabilità all'ingresso del sistema, con un picco isolato, particolarmente evidente nella fase iniziale del monitoraggio e strani comportamenti intorno a fine gennaio. Al contrario, in uscita i valori risultano generalmente più bassi e caratterizzati da

oscillazioni più contenute. Il sistema sembra quindi esercitare un effetto di attenuazione sia sulle concentrazioni sia sulla variabilità temporale del fosforo. La riduzione dei fosfati può essere associata a diversi fenomeni, tra cui l'assimilazione biologica e vegetale, l'adsorbimento o la precipitazione sulla matrice del substrato e l'interazione con i materiali utilizzati nel sistema, tuttavia è da precisare che, diversamente dalla sostanza organica e da alcune forme dell'azoto, il fosforo non viene eliminato attraverso una degradazione biologica fino a una forma gassosa, quindi in un sistema di fitodepurazione viene essenzialmente trasferito dalla fase acquosa a un altro comparto: substrato, precipitati minerali, biomassa vegetale o biomassa microbica; Tuttavia, sulla base dei dati disponibili non è possibile distinguere quantitativamente il contributo della zeolite da quello degli altri processi presenti nel sistema, quali assimilazione vegetale e microbica, ritenzione da parte degli altri materiali filtranti e processi di precipitazione. Pertanto, il comportamento osservato deve essere interpretato come risultato dell'azione complessiva della sezione di fitodepurazione avanzata.

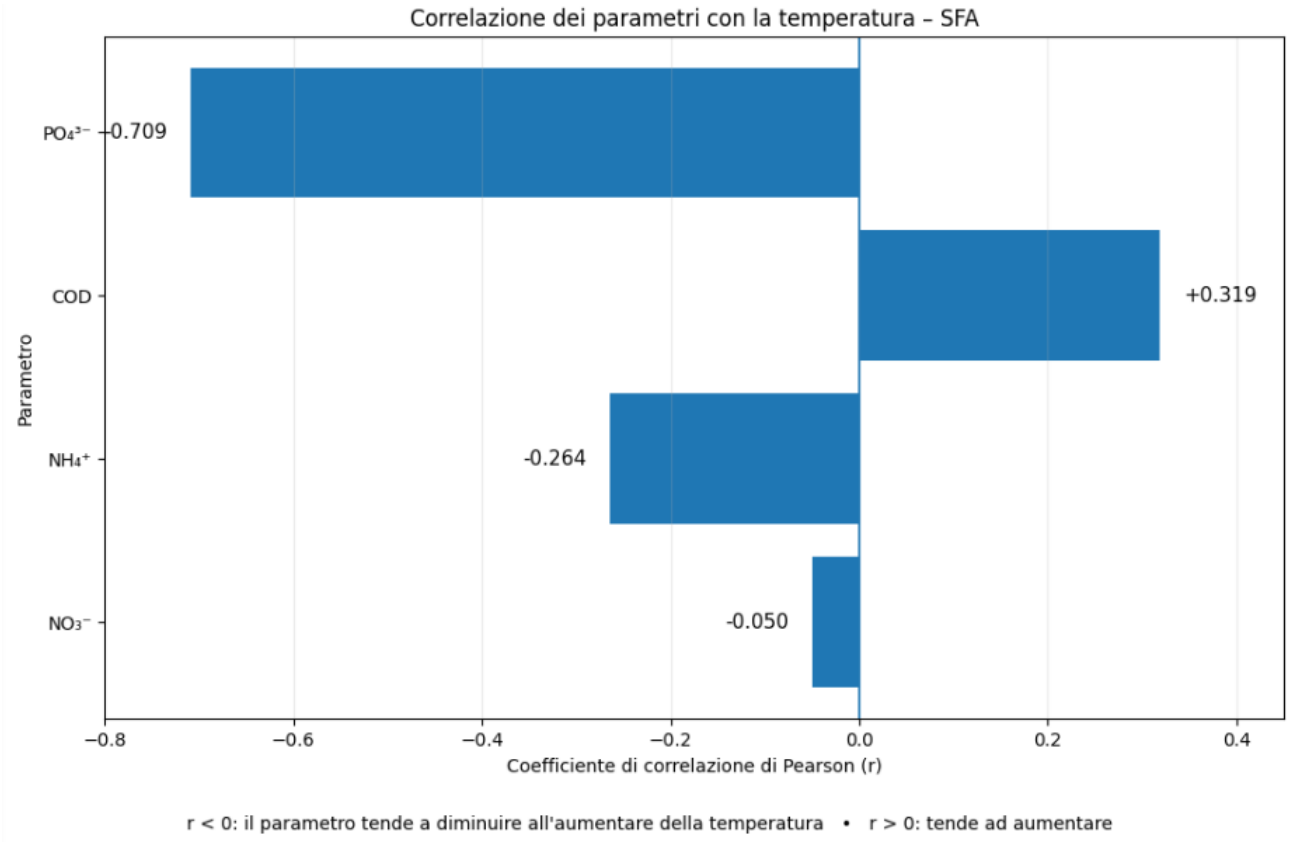


Figura 21: correlazione tra i macroinquinanti e il calore.

L’analisi di correlazione di Pearson tra la temperatura e le concentrazioni misurate in SFA evidenzia comportamenti differenti tra i parametri considerati. La correlazione più marcata è stata osservata per i fosfati (r = −0,709), indicando una relazione inversa relativamente forte: all’aumentare della temperatura, le concentrazioni di PO_4^{3-} in uscita tendono a diminuire. Tale andamento potrebbe essere compatibile con un aumento dell’attività biologica e dell’assimilazione dei nutrienti nei periodi caratterizzati da temperature più elevate infatti la massima crescita vegetativa delle piante è stata osservata da Luglio 2025 a Settembre 2025 e successivamente nella ripresa vegetativa post sfalcio a Marzo 2026. Per il COD è stata invece osservata una correlazione positiva debole-moderata (r = +0,319) questo sicuramente dovuto a alla maggior quantità di ossigeno disciolto presente all’interno di acque fredde, mentre l’NH_4^+ mostra una correlazione negativa debole (r = −0,264). Nel caso dei nitrati, il coefficiente risulta prossimo allo zero (r = −0,050), suggerendo l’assenza di una relazione lineare evidente con la temperatura nel periodo considerato. È tuttavia necessario sottolineare che il coefficiente di correlazione descrive esclusivamente l’intensità dell’associazione lineare tra le variabili e non implica necessariamente un rapporto di causa-effetto.

5.1.1. Confronto con una fitodepurazione standard

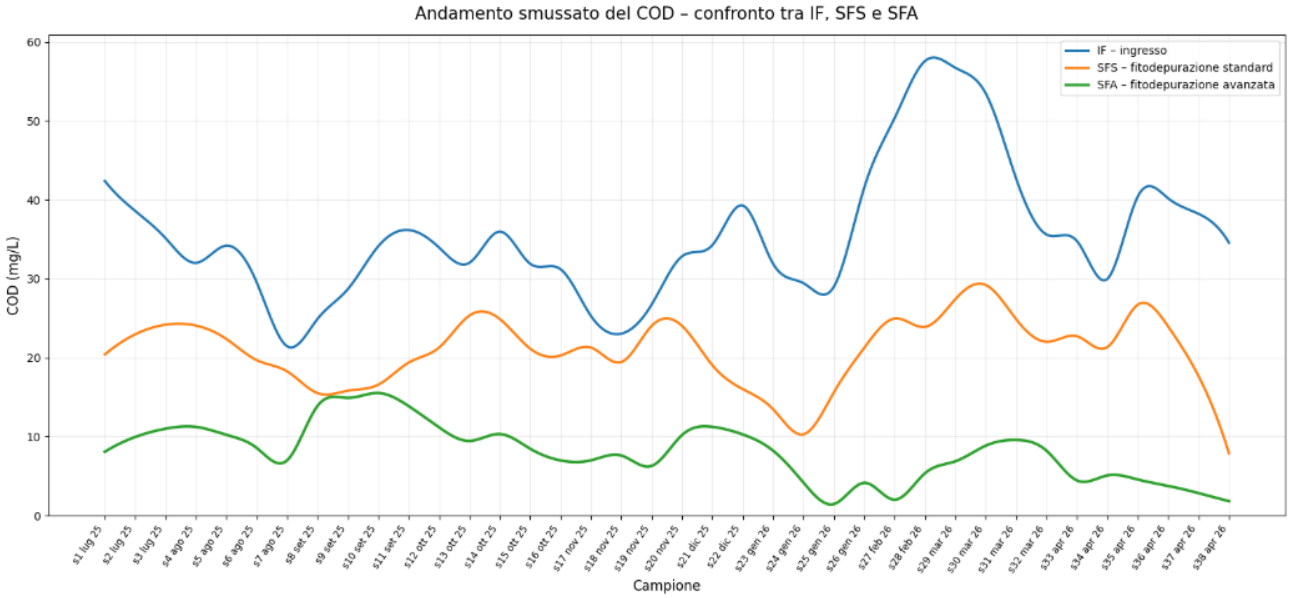


Figura 22: confronto dei risultati del COD con la fitodepurazione stamdard.

I dati relativi alla configurazione di fitodepurazione standard (SFS) utilizzati nel presente confronto derivano da un'attività sperimentale indipendente, sviluppata nell'ambito di un altro lavoro di tesi contemporaneamente in corso e sono stati messi a disposizione esclusivamente a fini comparativi. La configurazione SFS non costituisce pertanto un controllo sperimentale direttamente progettato nell'ambito del presente studio.

Il confronto tra la fitodepurazione standard (SFS) e la configurazione avanzata (SFA) evidenzia una differenza marcata nelle concentrazioni di COD nel refluo in uscita. Nel periodo di monitoraggio, il COD medio rilevato in SFA è risultato pari a 8,19 mg/L, mentre nella linea standard SFS è stato di 20,74 mg/L. La concentrazione osservata nel SFA risulta pertanto inferiore di circa il 60% rispetto a quella della fitodepurazione standard. Tale andamento è stato riscontrato nella quasi totalità dei campionamenti.

Se confrontati direttamente con la media delll'ingresso IF pari a circa 35,65 mg/L, le due fitodepurazioni mostrano un abbattimento del COD pari a circa il 77% per SFA e al 42% per SFS. I risultati suggeriscono pertanto che l'integrazione della fitodepurazione con zeolite e carbone attivo possa aver contribuito a migliorare la rimozione della componente ossidabile rispetto alla configurazione convenzionale.

Il miglioramento osservato nella configurazione SFA può essere messo in relazione anche con la presenza del carbone attivo. In letteratura secondo Vispo et al. (2024), sono state osservate performance per il carbone attivo con una rimozione del COD pari a circa il 54%. Sebbene le condizioni sperimentali dello studio siano differenti da quelle adottate nel presente lavoro di tesi, questi risultati supportano l'ipotesi che il carbone attivo possa aver contribuito alla maggiore riduzione del COD osservata nella fitodepurazione avanzata SFA rispetto alla fitodepurazione standard SFS.

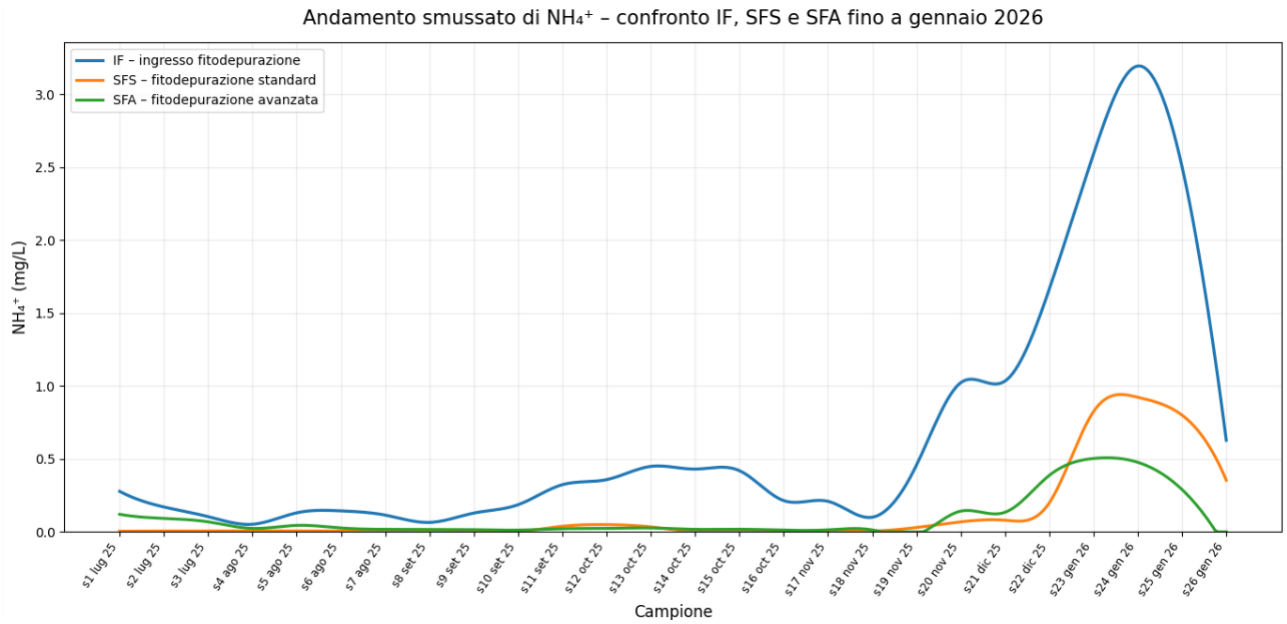


Figura 23: confronto dei risultati dell'ammonio con fitodepurazione standard pre guasto.

Considerando esclusivamente il periodo precedente al guasto dell'impianto, compreso tra Luglio 2025 e Gennaio 2026, entrambe le configurazioni hanno mostrato un'elevata capacità di riduzione

dell'azoto ammoniacale. La concentrazione media di NH_4^+ è risultata pari a circa 0,089 mg/L nella configurazione avanzata SFA e a 0,132 mg/L nella configurazione standard SFS, rispetto a un valore medio in ingresso di circa 0,647 mg/L. Sulla base delle concentrazioni medie, ciò corrisponde a una riduzione apparente di circa l'86% per SFA e l'80% per SFS. Sebbene la configurazione avanzata presenti una concentrazione media inferiore, la differenza tra le due linee non è risultata statisticamente significativa nel periodo considerato. Pertanto la zeolite non sembra aver influenzato in modo significativo l'abbattimento di NH4, probabilmente per via del basso carico di ammonio, infatti nello studio di Bussey et al. ha studiato proprio constructed wetlands con e senza clinoptilolite. Gli autori hanno osservato che l'aggiunta di clinoptilolite poteva migliorare la rimozione dell'ammonio, ma concludono che il beneficio risultava particolarmente evidente in sistemi alimentati con concentrazioni di ammoniaca-N di circa 6–10 mg/L o superiori, mentre per il periodo post guasto, probabilmente, la maggior superficie vegetativa dell'impianto SFS di circa il 33% può averlo aiutato a raggiungere risultati molto simili al pilota SFA.

5.2. Risultati sui microinquinanti

5.2.1. Performance sulle 12 sostanze spia

Nello studio dei microinquinanti scelti dall'unione europea sono stati riscontrati risultati eccellenti con il numero al disotto della soglia di rilevabilità per: Categoria 1 Amisulpride, Citalopram, Metoprololo, Venlafaxina, Categoria 2 Candesartan, 4/5-Metilbenzotriazolo. Per gli altri 6 composti: categoria 1 Carbamazepina, Diclofenac, Idroclorotiazide, Claritromicina**,** categoria 2 Benzotriazolo, Irbesartan sono stati osservati livelli di abbattimento inferiori ma comunque con una media superiore all'80%.

E' da specificare che i valori di abbattimento indicati come pari al 100% devono essere interpretati come abbattimenti apparenti; in tali casi, infatti, il composto non è risultato quantificabile nel campione in uscita mediante la metodica della cromatografia liquida utilizzata, ma ciò non implica necessariamente la completa assenza della sostanza.

Infatti secondo la nuova direttiva europea 2024/3019 è stato stabilito per il trattamento quaternario una percentuale minima di rimozione dell'80% rispetto al carico dell'affluente. La valutazione deve essere effettuata considerando almeno sei sostanze, con un numero di composti appartenenti alla Categoria 1 pari al doppio di quelli appartenenti alla Categoria 2. Nel caso di una selezione di sei sostanze, vengono quindi considerate quattro sostanze della Categoria 1 e due della Categoria 2. Il

raggiungimento del valore soglia viene valutato attraverso la media delle percentuali specifiche di rimozione delle singole sostanze considerate.

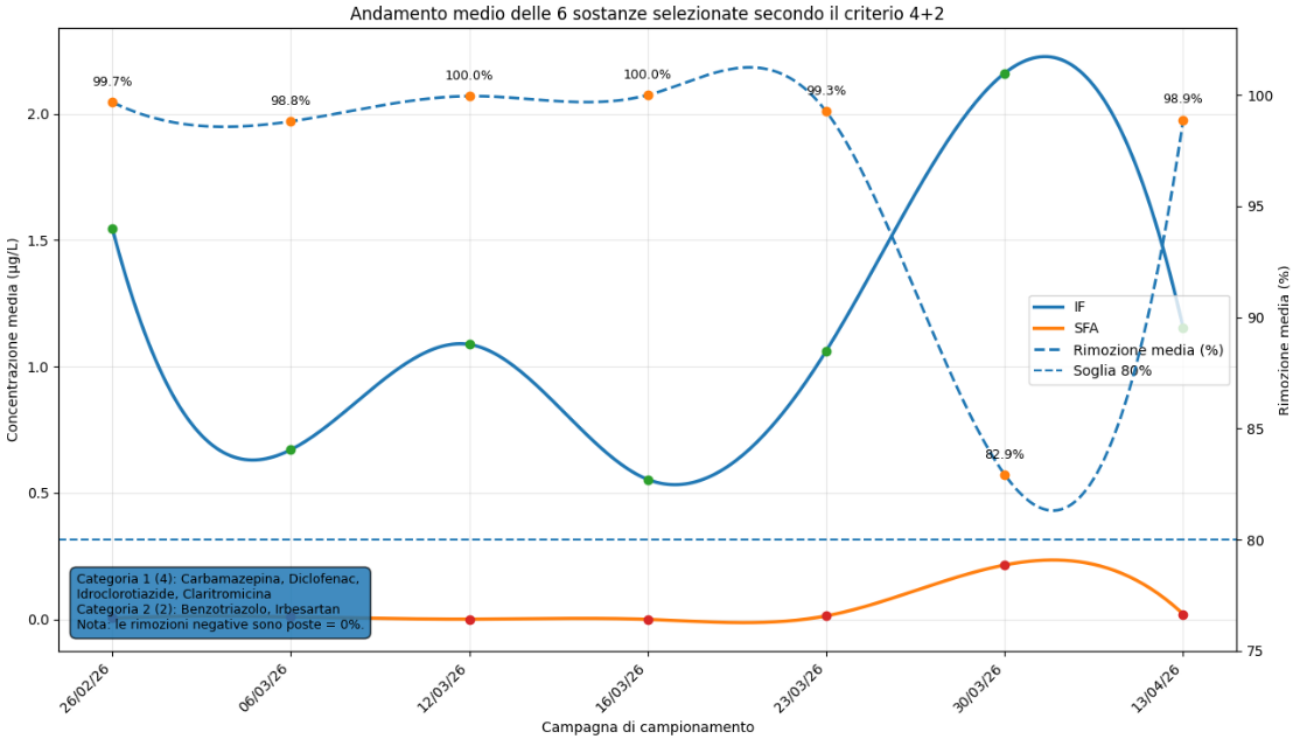


Figura 24: efficienza di abbattimento su 6 delle 12 sostanze spia.

Sulla base di tale criterio, per l'analisi del sistema pilota sono state selezionate Carbamazepina, Diclofenac, Idroclorotiazide e Claritromicina appartenenti alla Categoria 1, e benzotriazolo e irbesartano appartenenti alla Categoria 2. La figura mostra, per ciascuna campagna di campionamento, la concentrazione media delle sei sostanze nel punto IF, rappresentativo dell'ingresso al sistema considerato, e nel punto SFA, rappresentativo dell'uscita dopo il trattamento. Contestualmente è riportato l'andamento della percentuale media di rimozione e il valore di riferimento dell'80% previsto dalla Direttiva.

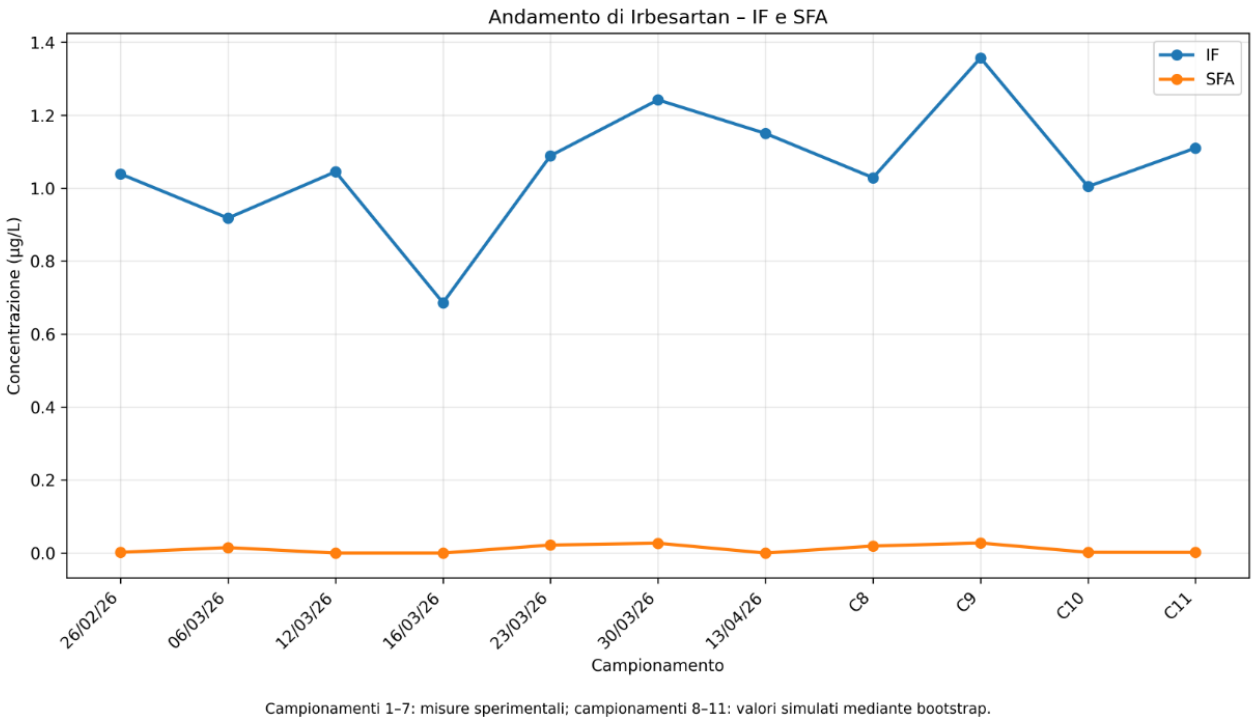


Figura 25: risultati su Irbesartan.

L'Irbesartan è un farmaco ampiamente diffuso nel trattamento dell'ipertensione arteriosa, viene utilizzato soprattutto in pazienti adulti con pressione elevata e può essere prescritto anche in soggetti con diabete di tipo 2 e compromissione renale associata all'ipertensione. La sua presenza nelle acque reflue è riconducibile all'escrezione del principio attivo e dei relativi metaboliti dopo l'utilizzo, alla Categoria 2, comprendente sostanze considerate più difficili da rimuovere mediante trattamenti avanzati, infatti sebbene la soglia di abbattimento raggiunga il 99% nella maggiorparte dei casi tende sempre a rimanere un residuo rilevabile a differenza delle sostanze di categoria 1, un comportamento simile è stato osservato anche nel Benzotriazolo dove le concentrazioni spn sempre rimaste prossime allo 0.

Tale andamento evidenzia un'elevata efficienza di abbattimento del sistema di fitodepurazione integrato con materiali adsorbenti nel trattenere o rimuovere questi composti, dando robustezza ai risultati ottenuti.

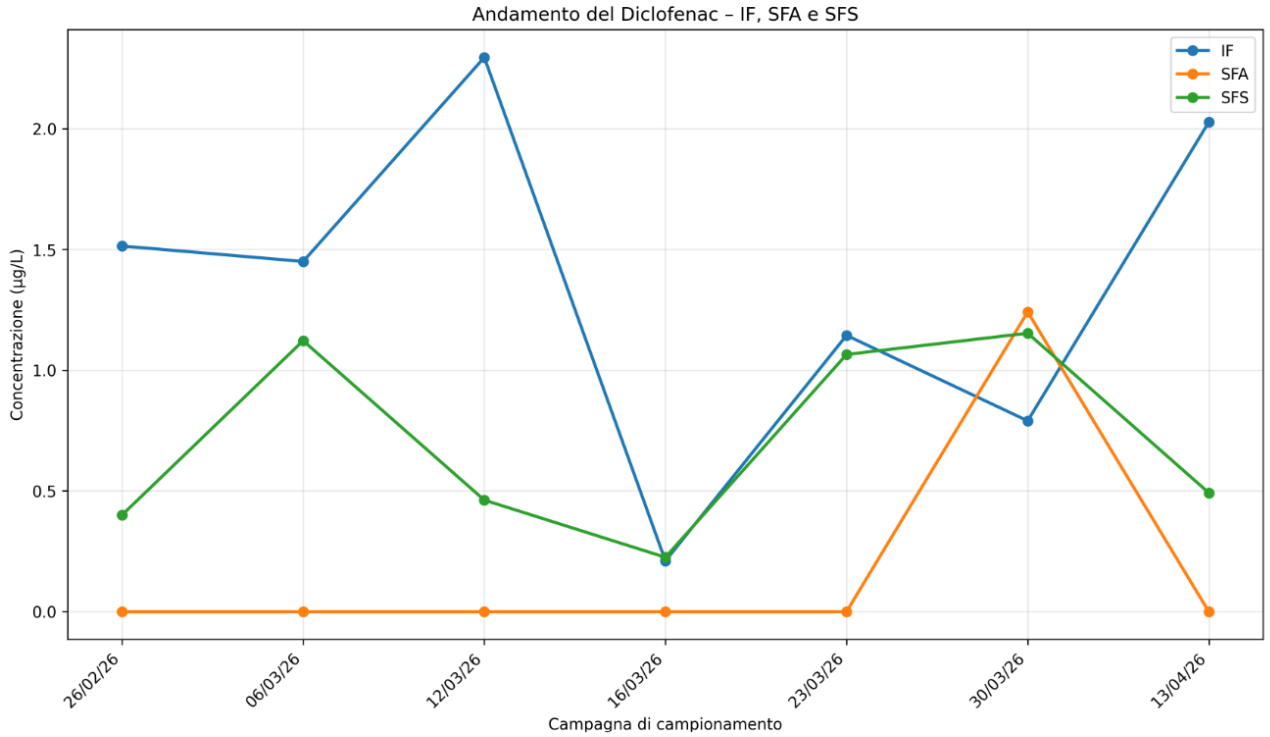


Figura 26: risultati su diclofenac confrontati con fitodepurazione standard.

L'unica anomalia riscontrata per le 12 sostanze spia è il caso del Diclofenac che nel campionamento del 30/03/2026, con una concentrazione misurata nel punto uscita leggermente superiore a quella rilevata nel punto di ingresso. Tale risultato determina apparentemente un'efficienza di rimozione negativa e risulta in contrasto con l'andamento osservato nelle altre campagne, sebbene non ci siano spiegazioni per questo episodio le ipotesi più plausibili sono di un errore nelle analisi come uno scambio di campioni in concomitanza con un pesante guasto di occlusione del substrato nella fitodepurazione standard (SFS); in assenza di ulteriori verifiche, il valore è stato considerato con cautela e interpretato come un dato anomalo.

5.2.2. Performance sulle sostanze selezionate da Brianzacque

Oltre alle dodici sostanze spia decise dalla Direttiva (UE) 2024/3019, sono state incluse altre sostanze già monitorate da Brianzacque al fine di ampliare la caratterizzazione delle prestazioni del sistema pilota e valutarne il comportamento nei confronti di contaminanti appartenenti a differenti classi chimiche e farmaceutiche.

Microinquinanti aggiunti da Brianzacque.				
Sostanza	**IF medio (µg/L)**	**SFA medio (µg/L)**	**Abbattimento complessivo**	**Interesse per lo studio**
Ofloxacina	0,377	0,000	100% apparente	molto interessante: antibiotico, rimozione completa e costante
Azitromicina	0,530	0,041	92,3%	interessante per la variabilità temporale
MMTD_Me	4,154	0,695	83,3%	probabilmente il più interessante per studiare i limiti del sistema
Caffeina	0,059	0,019	~67% complessivo	comportamento irregolare, utile come confronto
Mebikar	0,128	~0	99,8%	buona rimozione ma concentrazioni relativamente basse
LM6	0,022	0,001	93,6%	concentrazioni molto basse
Dimetridazolo	0,067	0	100% apparente	buona rimozione ma segnale basso
Ciclofosfamide	0,002	0	100% apparente	concentrazioni troppo basse per essere molto informativa
Atrazina deuterata	1,000	1,000	0%	Concentrazioni sufficienti per una valutazione significativa

Figura 27: tabella dei microinquinanti scelti da brianzacque.

L'analisi di questi microinquinanti ha evidenziato, una buona capacità del sistema pilota di ridurre le concentrazioni dei composti monitorati. In particolare, Ofloxacina, Mebikar, Dimetridazolo e Ciclofosfamide mostrano abbattimenti prossimi o pari al 100%; tuttavia, per le sostanze presenti a concentrazioni molto basse, come LM6, Dimetridazolo e soprattutto Ciclofosfamide, il dato va interpretato con maggiore cautela, perché valori prossimi allo zero in entrata possono risentire dei limiti di misurazione.

L'Azitromicina presenta comunque un'efficienza elevata, pari a circa 92,3%, mentre MMTD_Me risulta particolarmente interessante perché parte da concentrazioni decisamente più elevate e mantiene una quota residua in SFA, con un abbattimento di circa 83,3%. È quindi una delle sostanze più utili per discutere i possibili limiti del trattamento.

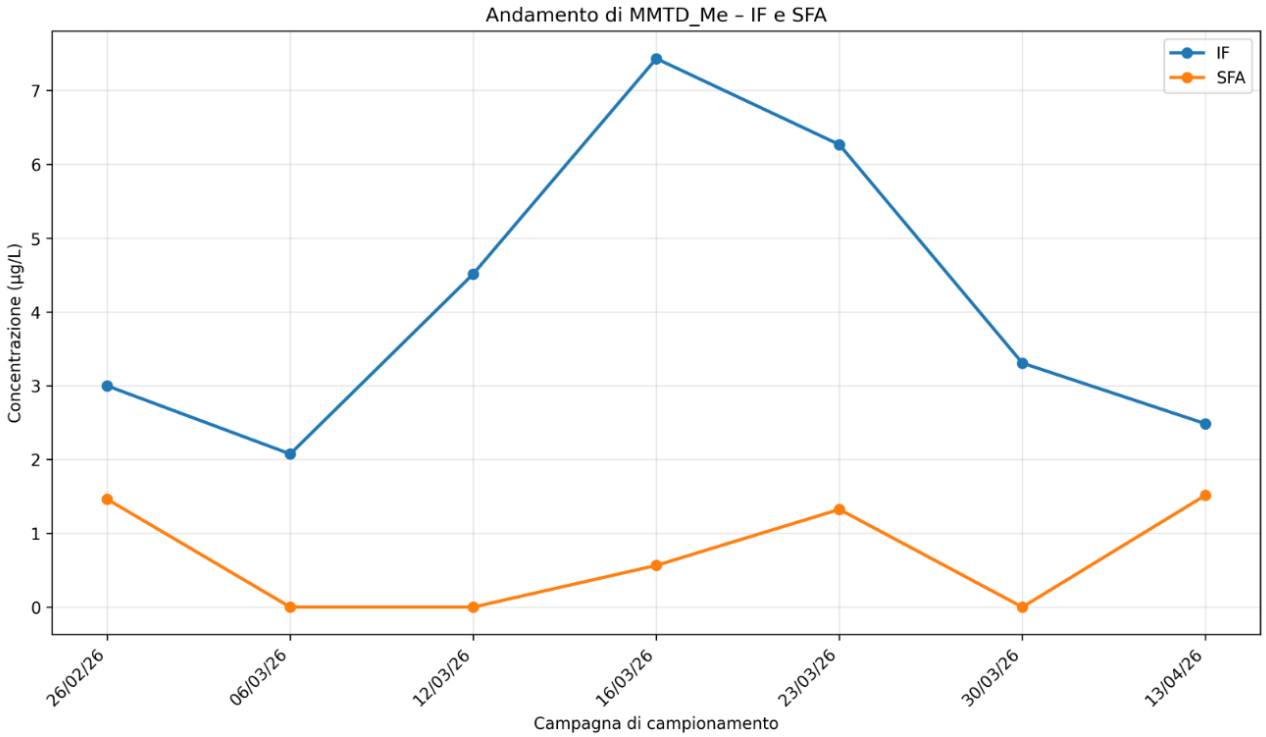


Figura 28: risultsati su MMTD_Me.

Tra le sostanze più interessanti della selezione di BrianzAcque troviamo 2-metil-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazolo (MMTD-Me) si tratta di un composto di origine farmaceutica impiegato come intermedio nei processi di sintesi della Cefazolina, antibiotico appartenente alla classe delle cefalosporine. La sua presenza nelle acque risulta di particolare interesse nel territorio lombardo; studi condotti dal CNR-IRSA hanno documentato la diffusione del composto nelle acque superficiali e sotterranee del bacino del Torrente Molgora, il monitoraggio dell'MMTD-Me è pertanto stato incluso nelle attività analitiche di BrianzAcque, che ne ricerca la presenza anche nelle acque sotterranee.

La presenza di tale composto è associato ad attività dell'industriali farmaceutiche. In particolare, lo stabilimento ACS Dobfar di Vimercate, attivo nella produzione di intermedi e prodotti farmaceutici, rappresenta una delle aziende di rilievo presenti nell'area.

L'andamento dell'MMTD_Me evidenzia una significativa riduzione delle concentrazioni tra il punto di ingresso e il punto di uscita durante l'intero periodo di monitoraggio. La concentrazione in ingresso presenta una discreta variabilità temporale, raggiungendo il valore massimo nel campionamento del 16/03/2026. Nonostante tali variazioni, le concentrazioni rilevate in uscita SFA risultano sensibilmente inferiori rispetto a quelle in ingresso IF, nonostante l'incostante efficienza di abbattimento, tuttavia, considerando complessivamente il periodo analizzato, la concentrazione

media passa da circa 4,154 µg/L in IF a 0,695 µg/L in SFA, corrispondente a un abbattimento complessivo di circa 83,3%.

La variabilità osservata suggerisce che l'efficienza di rimozione dell'MMTD_Me possa dipendere non soltanto dalla concentrazione in ingresso, ma anche dalle condizioni operative (compresi guasti) e dalle condizioni ambientali del sistema.

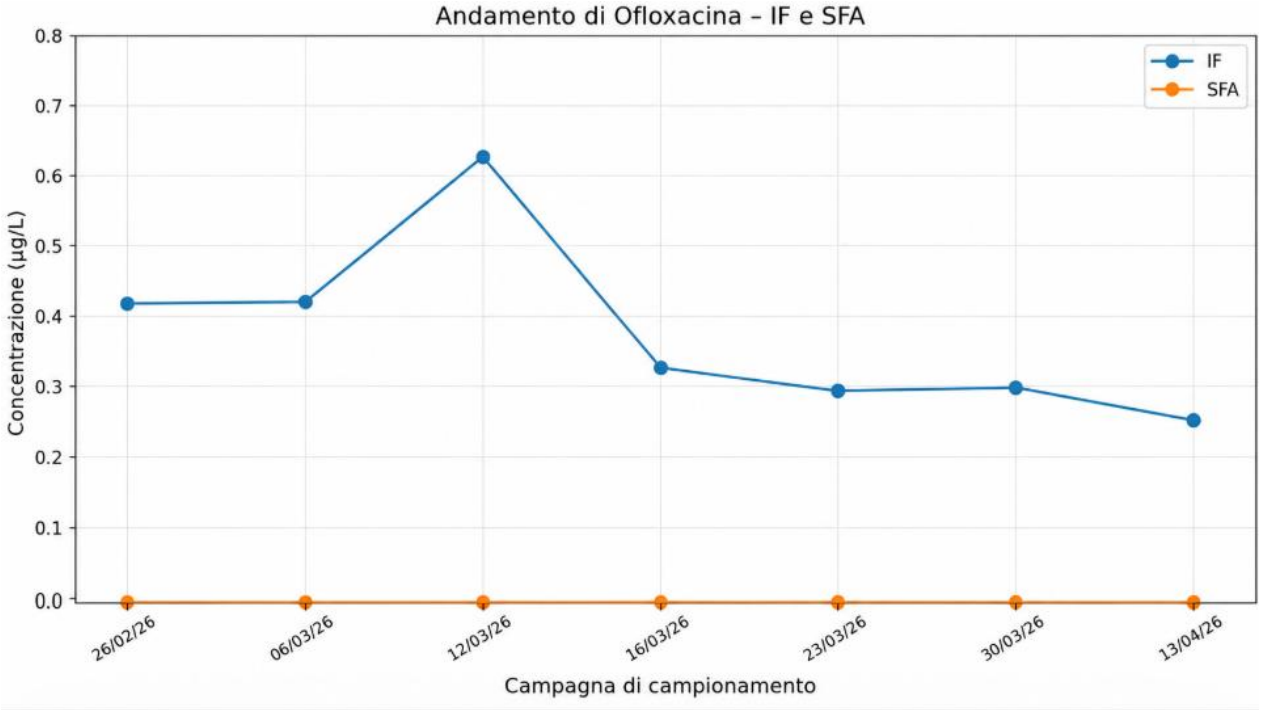


Figura 29: risultati su Ofloxacina.

L'Ofloxacina ha mostrato uno dei comportamenti più regolari tra i microinquinanti analizzati. Le concentrazioni rilevate nel punto di ingresso IF sono risultate comprese indicativamente tra 0,25 e 0,63 µg/L, con un valore medio pari a circa 0,377 µg/L. Nel punto di uscita SFA, invece, il composto non è risultato quantificabile in nessuno dei campionamenti, determinando un abbattimento apparente del 100%. La costanza del risultato, nonostante le variazioni della concentrazione in ingresso, suggerisce un'elevata capacità complessiva del sistema pilota di trattenere o rimuovere l'Ofloxacina.

Il valore di abbattimento del 100% deve tuttavia essere interpretato come apparente, poiché un valore pari a zero analitico può corrispondere a una concentrazione inferiore al limite di rilevabilità del metodo e non necessariamente alla completa assenza del composto.

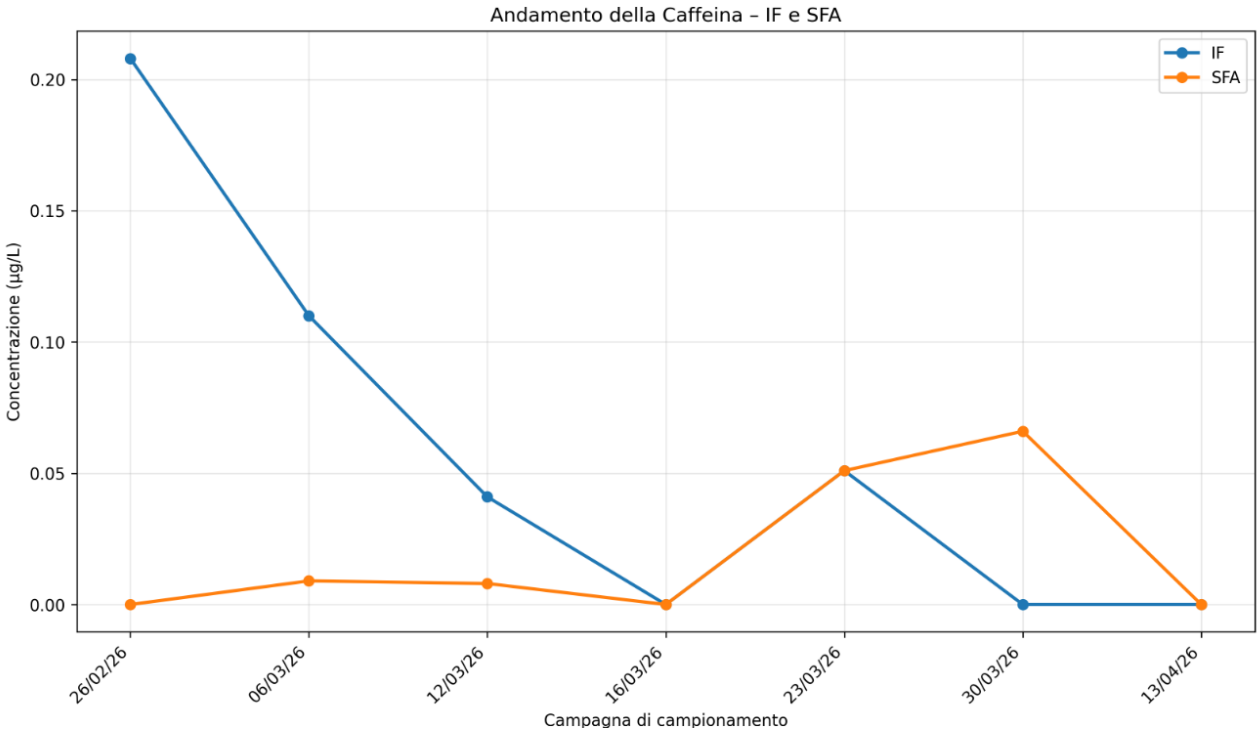


Figura 30: risultati su caffeina.

La Caffeina viene spesso utilizzata come indicatore di contaminazione antropica, perché è fortemente associata al consumo umano e alle acque reflue. Sebbene nel complesso sia osservabile una diminuzione della concentrazione tra ingresso e uscita, l'abbattimento non risulta costante nelle diverse campagne di campionamento. Tali ambiguità trovano spiegazioni solo tramite ipotesi, pertanto i dati non possiedono rilevanza statistica, ma dimostrano i limiti del processo di fitodepurazione avanzata in quanto con alcuni contaminanti in concentrazioni inferiori a 0.1 µg/L si verificano eventi inefficienza di abbattimento.

5.3. L'importanza dell'abbattimento degli antibiotici

La rimozione degli antibiotici dalle acque reflue riveste una particolare importanza sia dal punto di vista ambientale sia sanitario. La presenza di residui di questi composti negli effluenti, anche a concentrazioni relativamente basse, può infatti esercitare una pressione selettiva sulle comunità batteriche presenti negli ambienti acquatici, favorendo la sopravvivenza e la proliferazione dei microrganismi dotati di meccanismi di resistenza. Tale fenomeno può contribuire non solo alla selezione di batteri resistenti, ma anche alla diffusione dei relativi geni di resistenza all'interno delle comunità microbiche, anche attraverso fenomeni di trasferimento genico orizzontale. È stato inoltre dimostrato sperimentalmente che la selezione di batteri resistenti può verificarsi anche a concentrazioni di antibiotico significativamente inferiori rispetto alla concentrazione minima inibente (MIC), evidenziando come anche livelli residui apparentemente ridotti possano assumere rilevanza dal punto di vista microbiologico (Gullberg et al., 2011).

Gli impianti di trattamento delle acque reflue rappresentano, sotto questo aspetto, ambienti di particolare interesse, poiché ricevono reflui provenienti da numerose sorgenti domestiche, sanitarie e produttive e costituiscono quindi un punto di convergenza per residui farmaceutici, microrganismi e materiale genetico di diversa origine. Nel caso specifico dell'impianto di depurazione di Vimercate, tale aspetto risulta particolarmente rilevante considerando che nel bacino di utenza sono presenti sia una struttura ospedaliera sia un importante stabilimento del settore farmaceutico. Queste caratteristiche rendono particolarmente interessante la valutazione della presenza e della rimozione dei composti farmaceutici nel corso del processo depurativo.

Oltre al problema associato allo sviluppo e alla diffusione dell'antibiotico-resistenza, la presenza continuativa di tali sostanze nelle matrici acquatiche può esercitare effetti sulle comunità microbiche naturali, modificandone la composizione e interferendo con alcuni dei processi ecologici nei quali esse sono coinvolte. I microrganismi svolgono infatti un ruolo fondamentale nei cicli biogeochimici e nei processi di trasformazione della sostanza organica e dei nutrienti; eventuali alterazioni delle comunità microbiche possono quindi produrre conseguenze che interessano più ampiamente il funzionamento degli ecosistemi acquatici.

La riduzione delle concentrazioni di antibiotici prima dello scarico dell'effluente nell'ambiente rappresenta pertanto un obiettivo rilevante nell'ambito dei trattamenti avanzati delle acque reflue. L'integrazione dei processi convenzionali con sistemi in grado di favorire fenomeni di degradazione, adsorbimento o ritenzione dei microinquinanti può contribuire a limitarne il rilascio nei corpi idrici

e, conseguentemente, a ridurre la pressione esercitata sugli ecosistemi acquatici e sulle comunità microbiche ambientali (Michael et al., 2013).

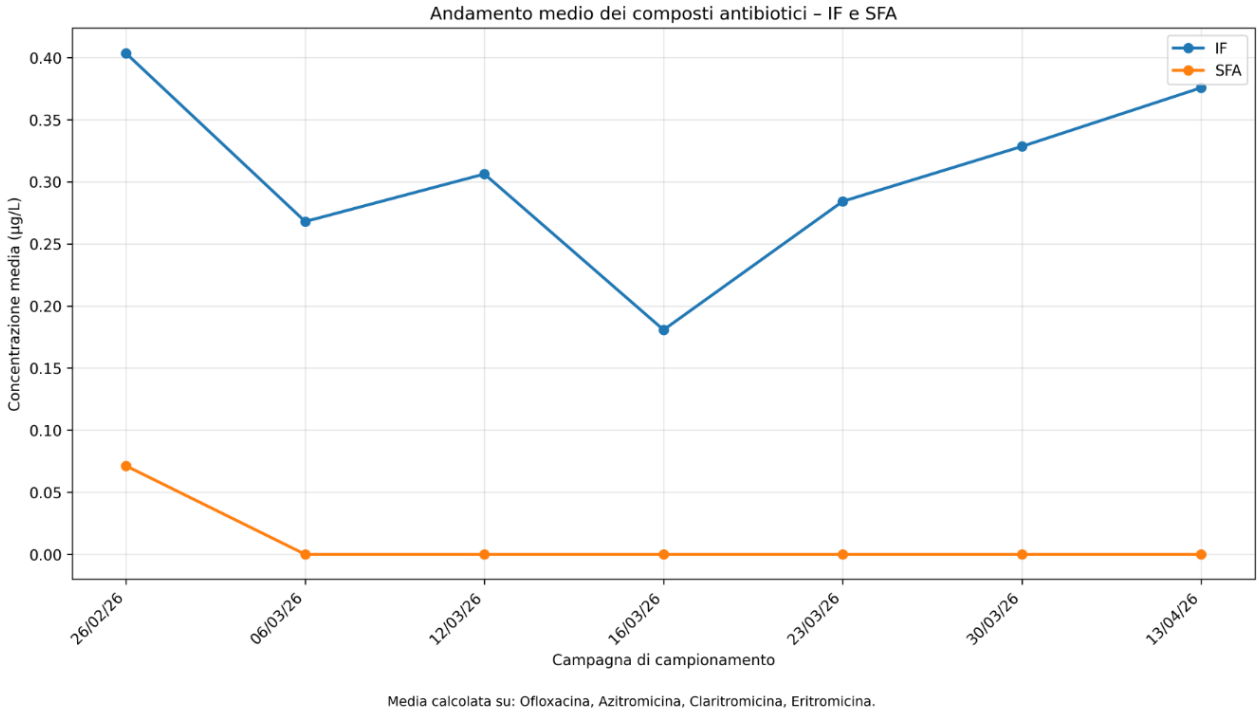


Figura 31: risultati sugli antibiotici.

Considerando l'intero periodo di monitoraggio, la concentrazione media passa da circa 0,307 µg/L in IF a 0,010 µg/L in SFA, corrispondente a una riduzione complessiva apparente di circa il 96,7%. L'aspetto più significativo è rappresentato dalla stabilità delle basse concentrazioni in uscita nonostante le oscillazioni osservate in ingresso, suggerendo una buona capacità del sistema pilota di attenuare la presenza degli antibiotici monitorati. La maggiore concentrazione residua osservata nella prima campagna è principalmente attribuibile all'Azitromicina, mentre nei campionamenti successivi i composti risultano non rilevati in SFA.

Tuttavia questi abbattimenti vanno interpretati con cautela, l'efficienza di abbattimento può essere riconducibile alla bassa concentrazione di ingresso con un valore massimo di circa 0.40 µg/L.

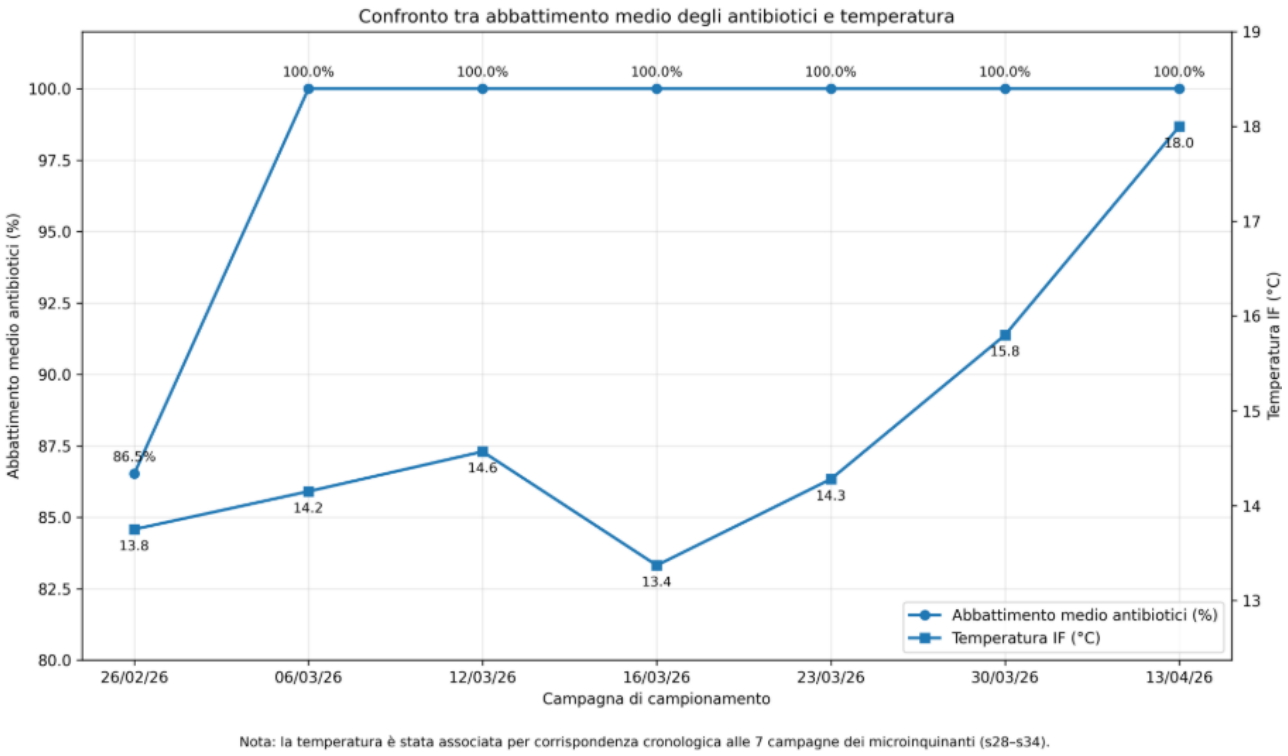


Figura 32: correlazione tra l'abbattimento di antibiotici e temperatura.

Il confronto tra abbattimento medio degli antibiotici e temperatura non evidenzia una correlazione marcata. La correlazione calcolata risulta infatti quasi nulla, suggerendo che, nelle condizioni sperimentali considerate, la temperatura non rappresenti il principale fattore di variabilità dell'efficienza di rimozione, questo lascia come interpretazione che l'abbattimento di tali composti è maggiormente operato dai substrati adsorbenti piuttosto che dai processi biologici. Va inoltre considerato che l'abbattimento degli antibiotici risulta quasi sempre prossimo al 100%, rendendo il dataset poco sensibile nell'evidenziare eventuali dipendenze lineari con la temperatura.

6. CONCLUSIONI

6.1. Conclusioni per i macroinquinanti

Nel complesso, i risultati ottenuti indicano che la fitodepurazione avanzata ha esercitato un effetto positivo sulla qualità dell'effluente, particolarmente evidente per il COD, l'azoto ammoniacale e l'ortofosfato. Oltre alla riduzione delle concentrazioni, uno degli aspetti più rilevanti emersi dal monitoraggio è rappresentato dalla capacità del sistema di attenuare le forti oscillazioni e i picchi presenti nell'influente, producendo nella maggior parte dei casi un effluente caratterizzato da una maggiore stabilità.

L'analisi dei macroinquinanti inoltre ha evidenziato una risposta differenziata in funzione del parametro considerato. La riduzione del COD suggerisce una buona capacità complessiva del sistema di intervenire sul carico organico, mentre il comportamento dell'NH_4^+ e del PO_4^{3-} mette in evidenza il possibile contributo combinato dei processi biologici, dell'assorbimento da parte della vegetazione e dei fenomeni di adsorbimento e scambio ionico associati ai materiali filtranti. Il comportamento dei composti azotati evidenzia inoltre come i processi di trasformazione dell'azoto possano essere influenzati dall'interazione tra condizioni aerobiche e anaerobiche, attività microbica e caratteristiche idrauliche del sistema.

Un ulteriore elemento di interesse è rappresentato dalla funzione di smorzamento dei carichi in ingresso. In un sistema di trattamento reale, infatti, la capacità di limitare la propagazione di picchi improvvisi può risultare importante quanto la sola riduzione della concentrazione media, poiché contribuisce a garantire una qualità dell'effluente più uniforme e a ridurre il rischio di variazioni improvvise allo scarico.

I risultati relativi all'NH_4^+ e al PO_4^{3-} suggeriscono inoltre che l'utilizzo di materiali adsorbenti nella sezione avanzata possa rappresentare un elemento di interesse per migliorare le prestazioni dei sistemi di fitodepurazione. In particolare, la zeolite potrebbe favorire la ritenzione dell'ammonio attraverso processi di scambio ionico, mentre il carbone attivo può contribuire alla rimozione di diverse sostanze mediante adsorbimento. Tuttavia, poiché il sistema comprende contemporaneamente zeolite, carbone attivo, vegetazione e processi microbiologici, i dati ottenuti non consentono di attribuire quantitativamente l'effetto osservato a una singola componente.

Il ruolo di zeoliti e carboni attivi è stato cruciale, sebbene non possa essere detto con certezza a quale dei 2 materiali siano da attribuire risultati tra i vari parametri, in confronti con una fitodepurazione

standard mostra, nell'impianto pilota dotato di substrati adsorbenti sono sempre state rilevate concentrazioni inferiori di inquinanti.

La variabilità osservata tra le diverse campagne conferma inoltre la natura dinamica del sistema, nel quale l'efficienza depurativa può essere influenzata dal carico in ingresso, dalla temperatura, dal tempo di ritenzione idraulica, dallo stato di sviluppo della vegetazione, dall'attività delle comunità microbiche, dalla presenza di guasti e dagli eventi atmosferici. I risultati ottenuti devono pertanto essere interpretati come il risultato dell'interazione tra molteplici processi fisici, chimici e biologici.

Nel complesso, il lavoro di tesi evidenzia dunque le potenzialità della fitodepurazione avanzata come trattamento in grado non solo di ridurre il carico macroinquinante, ma anche di aumentare la stabilità qualitativa dell'effluente, mostrando una particolare capacità di risposta nei confronti delle variazioni del carico di ammonio e fosfato. La capacità di combinare rimozione, trasformazione e attenuazione dei picchi rende questo tipo di sistema particolarmente interessante come trattamento di affinamento delle acque reflue.

6.2. Conclusioni per i microinquinanti

6.2.1 Coclusioni per i microinquinanti della direttiva europea 2024/3019

L'analisi delle dodici sostanze spia scelte dalla Direttiva (UE) 2024/3019 ha evidenziato un'elevata capacità del sistema pilota di ridurne le concentrazioni tra il punto di ingresso IF e il punto di uscita SFA. Per la maggior parte dei composti sono stati osservati abbattimenti molto elevati, spesso superiori al 98% e, in diversi casi, apparentemente prossimi al 100%, indicando una buona efficacia complessiva del trattamento nei confronti di microinquinanti caratterizzati da differenti proprietà chimico-fisiche.

Tra le sostanze che hanno mostrato un comportamento particolarmente stabile si distinguono, ad esempio, Irbesartan, Idroclorotiazide, Claritromicina e altri composti per i quali le concentrazioni in uscita sono risultate costantemente molto basse o non quantificabili. Il Diclofenac ha invece rappresentato il composto più critico, con un abbattimento complessivo di circa l'86,8% e una maggiore variabilità tra le campagne, evidenziando come l'efficienza del sistema possa risultare sostanza-specifica. Anche Benzotriazolo e Irbesartan, pur presentando concentrazioni apprezzabili in ingresso, hanno mostrato riduzioni molto elevate, confermando la capacità del sistema di attenuare efficacemente il carico di diversi microinquinanti.

Nel complesso, i risultati ottenuti risultano quindi coerenti con le finalità dei trattamenti avanzati previste dalla normativa europea e suggeriscono buone potenzialità della fitodepurazione avanzata

come trattamento di affinamento. Tale confronto non deve assolutamente essere interpretato come una verifica formale di conformità alla Direttiva, poiché il numero di campagne, le modalità di campionamento e la configurazione sperimentale del pilota non consentono una valutazione normativa completa. Inoltre, i valori di abbattimento pari al 100% devono essere considerati come apparenti, in quanto una concentrazione analiticamente nulla può corrispondere a un valore inferiore ai limiti di rilevabilità o quantificazione del metodo; e il basso numero di campionamenti rende i risultati meramente dimostrativi e senza alcun significato statistico.

6.2.2. Conclusioni per i microinquinanti selezionati da brianzacque

L'analisi dei microinquinanti aggiuntivi selezionati da BrianzAcque ha evidenziato, nella maggior parte dei casi , una buona capacità del sistema pilota di ridurre le concentrazioni di composti caratterizzati da natura e comportamento differenti. In particolare, l'Ofloxacina ha mostrato un abbattimento apparente prossimo al 100%, mentre l'Azitromicina ha presentato una riduzione complessiva di circa il 92,3%, pur evidenziando una maggiore variabilità nelle diversi campionamenti.

Tra i composti più significativi si distingue l'MMTD_Me , presente a concentrazioni più elevate rispetto agli altri microinquinanti aggiuntivi e caratterizzato da un abbattimento complessivo di circa l'83,3%. La forte variabilità osservata per questo composto lo rende particolarmente utile per evidenziare i possibili limiti del sistema e la dipendenza dell'efficienza di rimozione dalle condizioni operative e ambientali. Un comportamento ancora più irregolare è stato osservato per la Caffeina, che ha mostrato una riduzione complessiva inferiore, pari a circa il 67%.

Per Mebikar, LM6, Dimetridazolo e Ciclofosfamide sono state invece osservate rimozioni molto elevate, ma le basse concentrazioni iniziali, soprattutto per gli ultimi tre composti, rendono meno robusta una valutazione quantitativa delle prestazioni.

Nel complesso, i risultati confermano quindi che il sistema non presenta una risposta uniforme nei confronti di tutti i microinquinanti, ma mostra efficienze sostanza-specifiche, presumibilmente legate alle differenti proprietà chimico-fisiche dei composti e all'interazione con i processi di adsorbimento, degradazione biologica e ritenzione che avvengono all'interno del pilota, date le medesime modalità di campionamento utilizzate per i microinquinanti della direttiva i risultati rimangono meramente dimostrativi e senza alcun significato statistico.

8. BIBLIOGRAFIA

European Parliament and Council. (2000). *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.* Official Journal of the European Communities, L 327, 1–73.

European Parliament and Council. (2024). *Directive (EU) 2024/3019 of the European Parliament and of the Council of 27 November 2024 concerning urban wastewater treatment (recast).* Official Journal of the European Union, L, 2024/3019, 12 December 2024. Testo ufficiale della Direttiva 2024/3019 su EUR-Lex

Council of the European Communities. (1991). *Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment.* Official Journal of the European Communities, L 135, 40–52.

European Parliament and Council. (2020). *Regulation (EU) 2020/741 of the European Parliament and of the Council of 25 May 2020 on minimum requirements for water reuse.* Official Journal of the European Union, L 177, 32–55. Testo ufficiale del Regolamento 2020/741 su EUR-Lex

Parlamento Europeo e Consiglio dell'Unione Europea. (2006). *Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH).*

European Parliament and Council. (2008). *Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures (CLP).* Official Journal of the European Union, L 353, 1–1355.

Repubblica Italiana. (2006). *Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 – Norme in materia ambientale.* Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, n. 88, 14 aprile 2006, Supplemento Ordinario n. 96.

Pacific Institute. (2024). *Water Conflict Chronology.* Pacific Institute, Oakland, CA. La Water Conflict Chronology raccoglie e classifica gli episodi storici di conflitto associati all'acqua. Water Conflict Chronology – Pacific Institute

United Nations. (2024). *Water crises threaten world peace (report).* United Nations Sustainable Development / UNESCO World Water Development Report 2024.

European Environment Agency. (2022). *Beyond water quality: Sewage treatment in a circular economy.* EEA Report No. 05/2022. Copenhagen: European Environment Agency. EEA Report 05/2022

ISTAT – Istituto Nazionale di Statistica. (2024). *Censimento delle acque per uso civile – Anno 2022.* Roma: ISTAT.

Kovalakova, P., Cizmas, L., McDonald, T. J., Marsalek, B., Feng, M., & Sharma, V. K. (2020). Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. *Chemosphere, 251*, 126351. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351.

Zhu, X., Luo, T., Wang, D., Zhao, Y., Jin, Y., & Yang, G. (2023). The occurrence of typical psychotropic drugs in the aquatic environments and their potential toxicity to aquatic organisms – A review. *Science of the Total Environment, 900*, 165732. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165732.

Sathishkumar, P., Meena, R. A. A., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T., & Gu, F. L. (2020). Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota – A review. *Science of the Total Environment, 698*, 134057. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134057.

Russo, C., Nugnes, R., Orlo, E., Di Matteo, A., De Felice, B., Montanino, C., Lavorgna, M., & Isidori, M. (2023). Diclofenac eco-geno-toxicity in freshwater algae, rotifers and crustaceans. *Environmental Pollution, 335*, 122251. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122251.

Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., & Khan, A. A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature, 427*, 630–633. https://doi.org/10.1038/nature02317.

Bengtsson-Palme, J., & Larsson, D. G. J. (2016). Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation. *Environment International, 86*, 140–149.

Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A. K., & Kumar, S. (2021). Simultaneous adsorptive removal of conventional and emerging contaminants in multi-component systems for wastewater remediation: A critical review. *Science of the Total Environment, 799*, 149500. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149500.

Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., González, S., Barceló, D., Ventura, F., & Knepper, T. P. (2006). Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective. *Environmental Science & Technology, 40*, 5451–5458. https://doi.org/10.1021/es060908a.

Weiss, S., Jakobs, J., & Reemtsma, T. (2006). Discharge of three benzotriazole corrosion inhibitors with municipal wastewater and improvements by membrane bioreactor treatment and ozonation. *Environmental Science & Technology, 40*(23), 7193–7199. https://doi.org/10.1021/es061434i.

Seeland, A., Oetken, M., Kiss, A., Fries, E., & Oehlmann, J. (2012). Acute and chronic toxicity of benzotriazoles to aquatic organisms. *Environmental Science and Pollution Research, 19*(5), 1781–1790. https://doi.org/10.1007/s11356-011-0705-z.

Metcalf & Eddy, Inc., Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., Tsuchihashi, R., Burton, F. L., Abu-Orf, M., Bowden, G., & Pfrang, W. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery* (5th ed.). New York: McGraw-Hill Education. ISBN 978-0-07-340118-8.

Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. la Cour, & Arvin, E. (2002). *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes* (3rd ed.). Berlin: Springer. ISBN 978-3-540-42228-0.

ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. (2012). *Guida tecnica per la progettazione e gestione dei sistemi di fitodepurazione per il trattamento delle acque reflue urbane.* Manuali e Linee Guida 81/2012. ISBN 978-88-448-0548-7.
Guida ufficiale ISPRA – PDF

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. (2025). *Activated carbon.* In *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)*, 5th ed. https://doi.org/10.1351/goldbook.A00090.
IUPAC Gold Book – Activated carbon

U.S. Environmental Protection Agency. (2026). *Overview of Drinking Water Treatment Technologies – Granular Activated Carbon.* U.S. EPA.
EPA – Granular Activated Carbon

Karungamye, P. (2024). The incorporation of activated carbon as a substrate in a constructed wetland: A review. *Cleaner Water, 2*, 100053. https://doi.org/10.1016/j.clwat.2024.100053.

Wirasnita, R., Mori, K., & Toyama, T. (2018). Effect of activated carbon on removal of four phenolic endocrine-disrupting compounds, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, and 4-tert-butylphenol in constructed wetlands. *Chemosphere, 210*, 717–725. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.060

Li, Y., & Yu, J. (2021). *Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host–guest assembly*. Nature Reviews Materials, 6, 1156–1174. https://doi.org/10.1038/s41578-021-00347-3.

Huang, J., et al. (2013). *The Effects of Different Substrates on Ammonium Removal in Constructed Wetlands: A Comparison of Their Physicochemical Characteristics and Ammonium-Oxidizing Prokaryotic Communities.* CLEAN – Soil, Air, Water, 41, 283–290. DOI: 10.1002/clen.201200369.

Serna-Galvis, E. A., Arboleda-Echavarría, J., Echavarría-Isaza, A., & Torres-Palma, R. A. (2024). Removal and elimination of pharmaceuticals in water using zeolites in diverse adsorption processes and catalytic advanced oxidation technologies—a critical review. *Environmental Science and Pollution Research, 31*, 63427–63457. https://doi.org/10.1007/s11356-024-35204-7.

Bianchi, E., Coppi, A., Nucci, S., Antal, A., Berardi, C., Coppini, E., Fibbi, D., Del Bubba, M., Gonnelli, C., & Colzi, I. (2021). Closing the loop in a constructed wetland for the improvement of metal removal: the use of Phragmites australis biomass harvested from the system as biosorbent. Environmental Science and Pollution Research, 28(9), 11444–11453. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11291-0

Geurts, J. J. M., Oehmke, C., Lambertini, C., Eller, F., Sorrell, B. K., Mandiola, S. R., Grootjans, A. P., Brix, H., Wichtmann, W., Lamers, L. P. M., & Fritz, C. (2020). Nutrient removal potential and biomass production by Phragmites australis and Typha latifolia on European rewetted peat and mineral soils. Science of the Total environment, 747, Articolo 141102. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141102

Yang, Y. & Shen, Q. (2020). *Phytoremediation of cadmium-contaminated wetland soil with Typha latifolia L. and the underlying mechanisms involved in the heavy-metal uptake and removal*. Environmental Science and Pollution Research, 27, 4905–4916. DOI: 10.1007/s11356-019-07256-7.

HACH COMPANY. *Water Analysis Handbook*. 5ª ed. Loveland, Colorado: Hach Company, 2014.

Vispo, C., Geronimo, F. K., Jeon, M., & Kim, L.-H. (2024). Performance Evaluation of Various Filter Media for Multi-Functional Purposes to Urban Constructed Wetlands. *Sustainability, 16*(1), 287. https://doi.org/10.3390/su16010287.

Polesello, S., & Valsecchi, S. (2007). *Studio della diffusione di farmaci e relativi metaboliti nelle acque superficiali del bacino del fiume Molgora*. Rapporto di ricerca, CNR-IRSA, Istituto di Ricerca sulle Acque.

Gullberg, E., Cao, S., Berg, O. G., Ilbäck, C., Sandegren, L., Hughes, D., & Andersson, D. I. (2011). Selection of resistant bacteria at very low antibiotic concentrations. *PLoS Pathogens, 7*(7), e1002158. https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1002158

Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., & Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research, 47*(3), 957–995. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027

Ringraziamenti

Questo lavoro di tesi e, più in generale, il percorso che mi ha portato alla laurea magistrale sono stati possibili anche grazie all'aiuto e al sostegno di numerose persone, che desidero ringraziare.

Il mio professore e relatore Paolo Broglio, che mi ha introdotto al mondo della depurazione e mi ha fatto appassionare a questo settore. Lo ringrazio per la fiducia riposta in me e per la libertà che mi ha concesso nello svolgimento di questo lavoro.

I ragazzi di BrianzAcque, che mi hanno accolto e mi hanno fornito gli strumenti, la disponibilità e il supporto necessari per portare avanti questo progetto.

I miei genitori, Marco e Augusta, che mi hanno sempre mantenuto con i piedi per terra, spronato e sostenuto in ogni modo.

I miei splendidi compagni di università, con cui ho costruito molte amicizie e che si sono sempre dimostrati gentili e pronti ad aiutare, soprattutto con gli appunti. Vi auguro di raggiungere tutti i vostri obiettivi.

Le mie compagnie di amici che, da Melzo a Cassano fino a Ghisalba, mi hanno sempre ascoltato e sostenuto.

I miei ex compagni della Piccionaia, che nonostante la distanza sono sempre stati lì a tifare per me e a consigliarmi nei momenti in cui ne avevo bisogno.

La mia "collega di depurazione" Eleonora, con cui ho condiviso molti momenti, alcuni belli e altri difficili, e con cui ho affrontato tutto questo percorso. Nonostante i diversi punti di vista e gli inconvenienti, non mi ha mai abbandonato.

E infine, la più importante, Giorgia, colei che più di tutti mi ha sostenuto, aiutato e incoraggiato, soprattutto nei momenti più difficili, gran parte della serenità e della forza con cui sono riuscito ad affrontare questo percorso la devo a te.

Grazie a tutti esserci stati e per aver creduto in me.