EDUCAZIONE AMBIENTALE
Collana diretta da Mario Ferrari

Alberto Perdisa Editore, Oasi Alberto Perdisa, Perdisa Pop e Airplane
sono marchi di Gruppo Perdisa Editore/Airplane srl

© 2011 Gruppo Perdisa Editore/Airplane srl, Bologna

www.gruppoperdisaeditore.it

Finito di stampare nel mese di gennaio 2011
Impianti: Studio grafico Andrea Zuffa, Bologna
Stampa: SO.GRA.TE, Città di Castello (Perugia)

ISBN 978-88-8372-494-7

Mara Gennari - Marco Trevisan

Gestione e qualità delle acque

Gruppo di Ricerca Italiano Fitofarmaci e Ambiente

OASI ALBERTO PERDISA

Prefazione

Molto è stato scritto e pubblicato sulla gestione e la qualità delle acque, ma la presente pubblicazione promossa dal GRIFA ha il merito di affrontare il problema nella sua interezza con interventi curati da esperti particolarmente qualificati che coprono tutte le problematiche sull'argomento. È noto come il comparto acque sia quello maggiormente responsabile della diffusione dell'inquinamento ambientale. Il flusso idrico nel suolo, sia in senso verticale (drenaggio) che orizzontale (ruscellamento), costituisce il vettore principale dei vari inquinanti di cui l'acqua si arricchisce in funzione della sua capacità di solubilizzarli. Tale selettività tuttavia non consente di affermare che tanto meno un inquinante è solubile in acqua tanto minore è la sua pericolosità in quanto quasi sempre i composti meno solubili e quindi presenti in acqua in concentrazioni minori sono quelli dotati di maggiore tossicità. Queste mie brevi considerazioni iniziali hanno solo lo scopo di evidenziare quanto prioritaria sia l'attenzione che deve essere riservata ai problemi connessi con la valutazione e la mitigazione dell'inquinamento dei corpi idrici sia superficiali che profondi. L'importanza della qualità delle acque superficiali è ormai un concetto entrato a far parte della coscienza collettiva e viene tenuto presente in tutte le decisioni, programmatiche e operative che riguardano l'ambiente e le qualità antropiche, tanto che numerose sono le disposizioni legislative che ne fissano gli standard di qualità. È ovvio però che detti limiti acquistano un senso solo quando si disponga di adatte metodologie analitiche in grado di quantificare le concentrazioni dei singoli inquinanti. È questo l'argomento affrontato nel Capitolo 4° che passa in rassegna le tecniche analitiche consolidate e quelle più innovative che consentono la determinazione anche a livelli di sensibilità estremi dei più diffusi contaminanti organici. Il monitoraggio delle risorse idriche sotterranee viene preso in considerazione nel Capitolo 1° ed è, se possibile, ancora più importante di quello delle acque superficiali in quanto le acque sotterranee costituiscono la più ampia riserva di acque dolci del mondo e rappresentano una risorsa indispensabile per l'uso civile, industriale e agricolo. Quindi sia per le acque superficiali che per quelle profonde i dati derivanti dalla valutazione analitica delle

concentrazioni dei singoli inquinanti sono indispensabili non solo perché forniscono un quadro della qualità dei corpi idrici indagati, ma perché costituiscono anche gli input indispensabili per la validazione dei modelli matematici previsionali (Capitolo 3°) che consentono di prevedere per certi composti come gli agrofarmaci l'entità degli inquinamenti con costi per la collettività sicuramente meno impegnativi di quelli necessari per il monitoraggio diretto. Passando a considerare le fonti di inquinamento il volume non trascura la trattazione puntuale ed approfondita di un'altra fonte di inquinamento delle acque che è rappresentata dai reflui zootecnici (Capitolo 2°) un tempo preziosi costituenti del letame e oggi, a causa della localizzazione degli allevamenti in zone delimitate, materiale inquinante se non opportunamente trattato prima dello smaltimento. Il pericolo rappresentato dalla qualità delle acque di irrigazione sulla produttività e sulla salubrità delle colture è un altro interessante argomento trattato nel Capitolo 7°. Le acque di irrigazione a seconda della provenienza possono presentare problemi di varia natura (salinità, sodicità, tossicità) che richiedono particolare attenzione per quanto riguarda il loro impiego. Altrettanto interessanti sono i capitoli che trattano dei processi di bonifica delle acque inquinate. Detti processi possono essere messi in atto in modo da ridurre l'impatto, a monte sulle fonti di inquinamento o a valle sugli acquiferi già inquinati. I primi trovano applicazione quando la fonte di inquinamento è nota e circoscritta, come avviene per i liquami zootecnici che possono essere previamente trattati prima dello smaltimento per ridurne le potenzialità inquinanti che provocano i noti fenomeni di eutrofizzazione dei corpi d'acqua e come per gli agrofarmaci la cui diffusione ambientale può essere ridotta intervenendo sulle macchine distributrici in modo da ridurne i fenomeni di deriva al momento dell'applicazione, istituendo opportune fasce di rispetto e scegliendo prodotti di ridotta mobilità e rapidamente degradabili. I processi di bonifica da predisporre ad inquinamento avvenuto sono ampiamente trattati nei capitoli 5° e 6° che trattano i problemi connessi con la depurazione delle acque reflue urbane dove le tecnologie classiche sono opportunamente integrate da quelle più attuali. Il Capitolo 5° si occupa della depurazione da solidi e soluti mediante trattamenti biologici, con membrane ad ultrafiltrazione ed osmosi inversa, con materiali argillosi e filtri a carbone attivo. Il Capitolo 6° passa in rassegna i vari sistemi di fitodepurazione dei quali si elencano le caratteristiche tecniche, le condizioni di applicabilità e l'efficienza depurativa.
Il volume, in conclusione, tratta la "Gestione e la qualità delle acque" in modo organico e completo. Ne raccomando, pertanto, la lettura a tutti coloro che a vario titolo sono interessati al problema, sia per avere una visione più ampia di quella relativa alla propria professione, sia per coloro che abbiano semplicemente a cuore la tutela dell'ambiente in cui viviamo e vogliano essere edotti su tutto quello che si sta facendo e si potrebbe fare per preservarlo meno contaminato possibile per le generazioni future.

Prof. Mario Businelli
Ordinario di Chimica agraria
Università di Perugia

Indice

Prefazione V
Indice VII

Cap. 1

Il monitoraggio delle risorse idriche sotterranee (RIS) 1
Giorgio Ghiglieri

1. Le risorse idriche sotterranee: generalità 1

2. Il sistema idrologico 3

3. I corpi idrici 5
3.1. Corpi idrici superficiali 5
3.2. Corpi idrici artificiali 5
3.3. Corpi idrici sotterranei 6

4. Il ciclo idrologico 6

5. L'acquifero 7
5.1. Strutture idrogeologiche semplici e complesse 8

6. Progettazione di un programma di monitoraggio delle RIS 14
6.1. Obiettivi e finalità del monitoraggio 15
6.2. Individuazione dell'area e delle strutture idrogeologiche da monitorare 16
6.3. I piani di monitoraggio secondo il Decreto Legislativo 16 marzo 2009, n. 30 18
6.3.1 Raggruppamento dei corpi idrici 23
6.3.2 Monitoraggio dello stato chimico e valutazione delle tendenze 24
6.3.3 Monitoraggio dello stato quantitativo 27

7. Vulnerabilità e rischio potenziale d'inquinamento degli acquiferi 31
7.1. Il Modello di calcolo SINTACS 32
7.2. Valutazione della Pericolosità da nitrati di origine agricola: il modello IPNOA 38

8. La restituzione dei dati su base cartografica: cenni sui G.I.S. (Geographic information system) 40

Bibliografia 42

Cap. 2
Inquinanti da reflui zootecnici 45
Dr. Ottorino-Luca Pantani, D.ssa Ilaria Braschi

1. Introduzione 45

2. L'ossigeno nei corpi idrici 47
2.1. Il bilancio dell'ossigeno 49
2.1.1 Consumo biochimico dell'ossigeno 49
2.1.2 Trasferimento dell'ossigeno (riossigenazione) 51
2.2. Il modello di bilancio semplificato di Streeter e Phelps 52

3. Eutrofizzazione dei corpi d'acqua 55

4. L'eccesso di azoto 57

5. L'eccesso di fosforo 59

6. Farmaci per uso veterinario 60

Riferimenti bibliografici 67

Siti consultati 68

Cap. 3
Le acque di irrigazione 69
Gian Pietro Molinari, Luigi Lucini

1. Salinità 71

2. Sodicità 74

3. Contaminazione da specie tossiche od indesiderate 79

4. Altri parametri in relazione con la qualità delle acque irrigue 83

Cap. 4
L'analisi dei contaminanti organici nelle acque 87
L. Calamai, F. Villanelli e G. Bartolucci

1. Evoluzione dei metodi multiresiduali 89

2. Metodi GC-MS 90
3. Costruzione di un metodo GC-MS 93
4. Metodi GC-MS/MS 94
5. Costruzione di un metodo GC-MS/MS 96
6. Metodi LC-MS/MS 101
7. Costruzione di un metodo LC-MS/MS 102
8. Gli strumenti combinati 103
9. Strumenti che impiegano l'alta risoluzione 104
10. Preparazione automatizzata del campione. 105
Bibliografia 118

Cap. 5
La riduzione della contaminazione diffusa 121
Luigi Lucini, Gian Pietro Molinari

1. Definizione di corpo idrico 123
2. Vie di contaminazione dei corpi idrici 123
3. Mitigazione dei fenomeni di ruscellamento superficiale 125
3.1. Aree di rispetto e fasce tampone 125
3.2. Solco 131
3.3. Altre misure di mitigazione relative agli agrofarmaci 131
4. Mitigazione dei fenomeni di deriva 132
4.1. Fasce di rispetto 133
4.2. Barriere vegetate 133
4.3. Ugelli antideriva 134
4.4. Impiego di coadiuvanti 137
5. Mitigazione nei confronti del drenaggio 137

Cap. 6
Tecnologie per la depurazione delle acque effluenti 139
A cura di:
Mustafa Khamis, Shlomo Nir, Jorge Tarchitzky, Yael G. Mishael, Sabino Aurelio Bufo, Laura Scrano, Alba Pusino, Maria Vittoria Pinna

1. Tecnologia per il trattamento biologico delle acque reflue 139

1.1. Introduzione 139
1.2. Il trattamento delle acque reflue 142
1.3. Metodi di trattamento biologico 142
1.4. Processo a fanghi attivi 143
1.5. Processo a filtri percolanti 143
1.6. Lagune aerate 144
1.7. Contattori biologici rotanti 144
1.8. Stagni di stabilizzazione 146

Riferimenti bibliografici 146

2. Trattamento delle acque reflue attraversomembrane ad ultrafiltrazione ed osmosi inversa 147
2.1. Introduzione 147
2.2. Micro-, ultra- e nano-filtrazione 147
2.3. Bio-reattore a membrana (MBR) 150
2.4. Osmosi inversa 151

Riferimenti bibliografici 153

3. Metodi particolari di recupero di acque effluenti con l'uso di materiali naturali 154
3.1. Introduzione 154
3.2. Preparazione e proprietà delle organo-argille 156
3.3. Esempi di utilizzo di minerali argillosi tal quali e di organo-argille per la decontaminazione da residui di agrofarmaci ed altri inquinanti organici 158
3.4. Depurazione delle acque per mezzo di filtri con materiali compositi argillo-micellari 159
3.5. Rimozione d'inquinanti mediante materiali compositi argillo-polimerici 164

Riferimenti bibliografici 164

4. Degradazione promossa dalla luce 166
4.1. Introduzione 166
4.2. Fotolisi diretta 168
4.3. Fotolisi indiretta e tecniche di recupero 169

Riferimenti bibliografici 172

5. Riciclo delle acque reflue trattate per l'uso irriguo 173
5.1. Introduzione 173
5.2. Potenziali rischi 173
5.3. Conclusioni 176

Riferimenti bibliografici 177

Cap. 7

I sistemi di fitodepurazione per il trattamento ed il riuso delle acque reflue urbane 179
G.L. Cirelli, A. Toscano, A.C. Barbera, A. Marzo, M. Milani

1. Introduzione 179

2. Sistemi di fitodepurazione 180
2.1. Generalità 180
2.2. Sistemi a flusso superficiale 182
2.2.1 Sistemi a flusso superficiale a macrofite galleggianti 183
2.2.2 Sistemi a flusso superficiale a macrofite radicate 183
2.3. Sistemi a flusso sub-superficiale 184
2.3.1 Sistemi a flusso sub-superficiale orizzontale 185
2.3.2 Sistemi a flusso sub-superficiale verticale 186

3. Il ruolo della vegetazione 187
3.1. Generalità 187
3.1.1 Il ruolo svolto dalle macrofite nei sistemi di fitodepurazione 190

4. Rimozione degli inquinanti ed efficienza depurativa 195
4.1. Solidi Sospesi Totali (SST) 195
4.2. Sostanza Organica 195
4.3. Azoto 196
4.4. Fosforo 197
4.5. Microrganismi patogeni 197
4.6. Rendimento depurativo 197

5. Dimensionamento dei sistemi di fitodepurazione 199
5.1. Generalità 199
5.2. Modello k-C* e modello monoparametrico 199

6. Esperienze di fitodepurazione per il trattamento e il riuso delle acque reflue: il caso studio di San Michele di Ganzaria (Catania) ... 201

Bibliografia 209

Cap. 6

Tecnologie per la depurazione delle acque effluenti

A cura di:
Mustafa Khamis[1], Shlomo Nir[2], Jorge Tarchitzky[2], Yael G. Mishael[2], Sabino Aurelio Bufo[3], Laura Scrano[3], Alba Pusino[4], Maria Vittoria Pinna[4]

1. Tecnologia per il trattamento biologico delle acque reflue

1.1. Introduzione

Le acque reflue urbane sono costituite da oltre il 99,9 per cento di acqua, il materiale restante include materia organica e inorganica sospesa e disciolta ed anche microrganismi. Queste componenti ne determinano le qualità fisiche, chimiche e biologiche. La qualità fisica delle acque reflue urbane è in genere espressa da parametri come temperatura, colore, odore e torbidità, riassunti nella tabella 1. La qualità chimica, invece, è espressa in base ai costituenti organici ed inorganici. Le acque reflue domestiche contengono in genere il 50% di materia organica ed il 50% di materia inorganica. La tabella 2 presenta una breve descrizione delle componenti chimiche che si trovano nelle acque reflue. Anche i metalli pesanti svolgono un ruolo importante nella definizione delle proprietà chimiche delle acque di scarico e per la possibilità del loro sicuro utilizzo per scopi agricoli. Diverse linee guida sono state proposte per definire il limite massimo di concentrazione ammissibile di metalli pesanti per scopi agricoli.

1 Al-Quds University, Faculty of Science and Technology, Department of Chemistry and Chemical Technology, Jerusalem, Palestine.
2 The Hebrew University of Jerusalem, Robert H. Smith Faculty of Agriculture, Food & Environment, Department of Soil and Water Sciences, Rehovot, Israel.
3 Università degli Studi della Basilicata, Facoltà di Agraria, Dipartimento di Scienze dei Sistemi Colturali, Forestali e dell'Ambiente, Potenza.
4 Università degli Studi di Sassari, Dipartimento di Scienze Ambientali Agrarie e Biotecnologie Agro-Alimentari, Sassari.

Tabella 1 Caratteristiche fisiche delle acque reflue

Parametro	Descrizione
Temperatura	La temperatura delle acque reflue varia leggermente a seconda delle stagioni, ma è generalmente superiore alla temperatura dell'aria durante la maggior parte dell'anno ad eccezione dei caldi mesi estivi.
Colore	Le acque reflue sono grigio chiaro. Le acque reflue stantie e settiche sono grigio scuro o nere.
Odore	Le acque reflue fresche possono avere un odore di sapone o di olio un po' sgradevole. Le acque reflue stantie hanno un odore putrido per la presenza di solfuro di idrogeno, indolo, scatolo ed altri prodotti di decomposizione dei rifiuti industriali che impartiscono altri odori tipici. A causa dei cattivi odori, i residenti delle aree di interesse si oppongono e respingono fortemente i progetti di impianti di trattamento delle acque reflue.
Torbidità	La torbidità delle acque reflue è prodotta da una grande varietà di solidi in sospensione.

Tabella 2 Sostanze chimiche caratteristiche delle acque reflue domestiche

Parametro	Descrizione	Range
Solidi totali mg/L	Comprende materia organica ed inorganica, sedimentabile, sospesa o disciolta.	375-1800
Solidi sedimentabili, ml/L	Porzione di solidi organici ed inorganici che si deposita in 1 ora. E' misurata in maniera approssimativa dalla quantità di fango rimossa in un bacino di sedimentazione.	5-20
Solidi sospesi (TSS), mg/L	Porzione non disciolta di solidi organici ed inorganici. Questi solidi sono rimossi attraverso coagulazione o filtrazione.	120-360
Solidi sospesi non volatili, mg/L	Componenti non combustibili o minerali dei solidi sospesi totali.	30-80
Solidi sospesi volatili, mg/L	Componenti combustibili o organici dei solidi sospesi totali.	90-280
Solidi disciolti (TDS), mg/L	Porzione non filtrabile di solidi organici e inorganici. Rientrano in questa categoria solidi con dimensione inferiore ad un millimicron.	250-800
Solidi disciolti non volatili, mg/L	Componenti non combustibili o minerali dei solidi disciolti totali.	145-500
Solidi disciolti volatili, mg/L	Componenti combustibili o organici dei solidi disciolti totali.	105-300

(segue)

Parametro	Descrizione	Range
BOD_5, mg/L	Domanda biochimica di ossigeno (5 giorni, 20° C). Rappresenta la porzione biodegradabile dei componenti organici ed è espressa dalla quantità di ossigeno disciolto richiesto dai microrganismi per stabilizzare la materia organica in 5 giorni.	100-1000
COD, mg/L	Domanda chimica di ossigeno. Misura la materia organica presente ed è espressa dalla quantità di ossigeno richiesto per l'ossidazione delle sostanze organiche per mezzo di forti ossidanti chimici (potassio dicromato in condizioni acide).	200-2000
TOC, mg/L	Carbonio organico totale. Misura la quantità di materia organica ed è determinato attraverso la conversione di carbonio organico in diossido di carbonio effettuata in una fornace ad alta temperatura in presenza di un catalizzatore. Si determina la quantità di diossido di carbonio prodotto.	80-290
Azoto totale (TN), mg/L	Include azoto organico, ammoniaca, nitriti e nitrati. L'azoto e il fosforo come il carbonio ed altri elementi presenti in tracce fungono da nutrienti ed accelerano la crescita delle piante acquatiche.	20-85
Azoto organico (ON) (come N), mg/L	Azoto contenuto in proteine, aminoacidi ed urea.	8-35
Ammoniaca (NH3-N) (come N), mg/L	Prodotto dal primo stadio di decomposizione dell'azoto organico.	12-50
Nitriti e nitrati (come N), mg/L	Composti dell'azoto a più alto numero di ossidazione. Sono assenti in acque reflue domestiche.	basso
Fosforo totale (TP), mg/L	Esiste in forma organica ed inorganica. Presente nelle acque naturali, provoca eutrofizzazione.	4-15
Fosforo Organico (come P), mg/L	Fosforo contenuto nella materia organica.	1-5
Fosforo Inorganico (come P), mg/lL	Presente come ortofosfato e polifosfato.	3-10
pH	Dà una indicazione della natura acida o basica delle acque reflue. Una soluzione è neutra a pH 7.	6.7-7.5
Alcalinità (come $CaCO_3$), mg/l	E' dovuta alla presenza di bicarbonato, carbonato e ione idrossido.	50-200
Durezza (come $CaCO_3$) mg/l	E' dovuta in primo luogo alla presenza di ioni calcio e magnesio e dipende dalla durezza delle acque di approvvigionamento.	180-350
Cloro, mg/L	Deriva dalle acque di approvvigionamento, da rifiuti umani, da acque domestiche.	30-100
Oli e grassi, mg/L	Porzione di materia organica solubile in esano che deriva da grassi e oli usati in cucina.	50-150

1.2. Il trattamento delle acque reflue

Il trattamento delle acque reflue è molto importante per prevenire l'inquinamento e quindi per proteggere l'ambiente da sostanze inquinanti biologiche e chimiche pericolose. La prima rete fognaria risale al 3000 aC in Egitto e in Italia. Nel 97 dC a Roma è stato designato il primo commissario per l'approvvigionamento idrico. Notevoli progressi si sono avuti durante il secolo scorso, quando si suppone abbia avuto origine il processo a fanghi attivi in seguito ad un esperimento di aerazione effettuato da Arden e Lockett a Manchester nel 1914. Allo stesso tempo è stato varato in California il primo regolamento per l'utilizzo delle acque reflue per l'irrigazione.
I contaminanti delle acque reflue possono essere rimossi attraverso metodi fisici, chimici o biologici. I metodi fisici noti come unità operative fisiche sono generalmente impiegati per il trattamento primario. Essi comprendono la grigliatura, la dissabbiatura e la sedimentazione. Alcuni metodi fisici sono utilizzati anche in trattamenti avanzati, come la filtrazione, lo scambio ionico, l'adsorbimento e l'osmosi inversa.

1.3. Metodi di trattamento biologico

Il trattamento secondario delle acque reflue, basato sull'attività biologica, è progettato per rimuovere la porzione biodegradabile dei costituenti organici. Questi metodi sono classificati in base alla loro richiesta di ossigeno come aerobici, anaerobici e anossici. Il processo aerobico è condotto in presenza di ossigeno che è consumato dai microrganismi durante la metabolizzazione della materia organica delle acque reflue. I processi biologici unitari sono utilizzati per convertire la sostanza organica disciolta e finemente suddivisa in solidi organici ed inorganici, flocculabili e sedimentabili. In questi processi, i microrganismi, in particolare i batteri, convertono la materia organica (carbonica) disciolta e colloidale in vari gas ed in tessuto cellulare; questi vengono successivamente rimossi in vasche di sedimentazione. I processi biologici sono di solito combinati con i processi fisici e chimici, con l'obiettivo principale di ridurre il contenuto organico (misurato come BOD, TOC o COD) ed il contenuto di sostanze nutrienti (in particolare azoto e fosforo) delle acque reflue. I processi biologici utilizzati per la depurazione delle acque di scarico possono essere classificati in cinque principali categorie: processi aerobici; processi anossici; processi anaerobici; processi combinati e processi Pond.
Questi processi sono ulteriormente suddivisi, a seconda che il trattamento avvenga in un sistema di crescita sospesa, in un sistema di crescita adesa o in una combinazione di entrambi. I processi biologici più comunemente usati includono i filtri percolanti, i processi a fanghi attivi, le lagune areate, i contattori biologici rotanti e gli stagni di stabilizzazione.

1.4. Processo a fanghi attivi

Questo processo è utilizzato per il trattamento di grandi volumi di acque reflue. Si tratta di un processo di crescita sospesa, in cui l'ossigeno viene continuamente fornito attraverso dispositivi di aerazione all'interno del reattore (vasca di aerazione). In queste condizioni i microrganismi e la materia organica, presenti nelle acque reflue in ingresso, sono metabolizzati da altri microrganismi. Il tempo di ritenzione idraulico nella vasca di aerazione varia di solito da 3 a 8 ore, ma può essere più lungo con acque reflue ad elevato BOD. I microrganismi sono poi separati dal liquido mediante decantazione in vasche di sedimentazione secondarie, ed alcuni di questi sono riciclati nella vasca a fanghi attivi, al fine di mantenere una elevata popolazione di microrganismi, per una riduzione più efficiente del BOD.
Un altro tipo di processo a fanghi attivi impiega il sistema SBR (sequential batch reactor), dove l'aerazione, la sedimentazione e la decantazione sono combinate nel singolo reattore controllato mediante un controller logico programmabile (PLC). Questo processo presenta alcuni vantaggi come minore superficie richiesta, facile controllo e manutenzione, ed elevata efficienza.
Il processo a fanghi attivi comporta l'aerazione e la circolazione delle acque reflue attraverso mezzi ricchi in batteri, che degradano il materiale organico disciolto e in sospensione. Le particelle ed i microrganismi sedimentano formando fanghi di supero ed effluente trattato.
L'effluente ottenuto può essere utilizzato per l'irrigazione ristretta di colture non commestibili o lasciata fluire in vasche aperte.

1.5. Processo a filtri percolanti

Un altro metodo per il trattamento secondario delle acque reflue è il processo a filtri percolanti, un processo di crescita adesa. Consiste in un bacino, o in una torre, riempito con un mezzo di supporto, come pietre, forme di plastica o lastre di legno. Quando i microrganismi aderiscono al mezzo di supporto formano un film biologico. Insufflando aria viene fornito ossigeno al film. Lo spessore del biofilm aumenta con la crescita di nuovi organismi, successivamente parte del film è rimosso durante il trattamento dei fanghi. Per il buon funzionamento del sistema a filtro percolante è richiesto un mezzo di dimensioni idonee, un grande spazio vuoto per la buona circolazione di aria ed una minima tendenza del supporto ad otturarsi. Il filtro percolatore è più semplice da utilizzare rispetto ad un processo a fanghi attivi ed ha costi operativi inferiori. Questo lo rende di maggiore interesse per la depurazione delle acque reflue effettuata in piccole comunità e in alcune industrie, rispetto al processo a fanghi attivi, che invece è adatto per grandi volumi e per una buona riduzione del valore di BOD. Il filtro perco-

lante, però, è una sorgente di cattivo odore. La crescita e lo sviluppo dei microrganismi durante il trattamento causano diversi problemi di intasamento. I componenti microbici costituiscono il pericolo principale per la salute pubblica, rischio che dovrebbe essere ridotto al minimo in qualsiasi processo di trattamento.
La figura 1 mostra l'impianto primario, secondario e terziario di depurazione delle acque reflue.

1.6. Lagune aerate

Una laguna aerata è un bacino con un fondale profondo da 1 a 4 metri, in cui le acque reflue sono trattate a flusso continuo . In questo processo, i microrganismi hanno attività simile a quella del processo a fanghi attivati. Tuttavia, differenze derivano dal fatto che la grande area superficiale di una laguna potrebbe provocare effetti di temperatura superiori a quelli normalmente incontrati nei convenzionali processi a fanghi attivi. Le acque reflue sono ossigenate attraverso una aerazione superficiale a turbina o diffusa che produce una turbolenza in grado di mantenere in sospensione i solidi immessi con le acque nel bacino. A seconda del tempo di ritenzione, l'effluente della laguna aerata presenta circa da un terzo a un mezzo del valore di BOD in ingresso in forma di massa cellulare.
La maggior parte di questi solidi deve essere rimossa in un bacino di decantazione prima dello scarico finale degli effluenti.

1.7. Contattori biologici rotanti

Il contattore biologico rotante (RBC) è un processo biologico di crescita adesa che consiste in uno o più bacini, nei quali grandi dischi circolari ravvicinati, montati su aste orizzontali, ruotano lentamente attraverso le acque reflue. I dischi, che sono realizzati in polistirene ad alta densità o cloruro di polivinile (PVC), sono parzialmente sommersi nelle acque reflue, in modo che uno strato di biomassa si possa formare sulle loro superfici bagnate. Durante la rotazione dei dischi, i batteri sono esposti alternativamente alle acque reflue, dalle quali assorbono la materia organica, e l'aria, da cui assorbono ossigeno. Inoltre il movimento rotatorio permette ai batteri in eccesso di essere rimossi dalla superficie dei dischi e di mantenere in sospensione i solidi biologici che sono separati in un processo finale. La materia organica è degradata per mezzo di meccanismi simili a quelli operanti nei processi a filtri percolatori. Gli RBC parzialmente sommersi sono utilizzati per la riduzione di BOD, per processi combinati di ossidazione del carbonio e nitrificazione, e per la nitrificazione di effluenti secondari; gli RBC completamente sommersi vengono utilizzati per la denitrificazione.

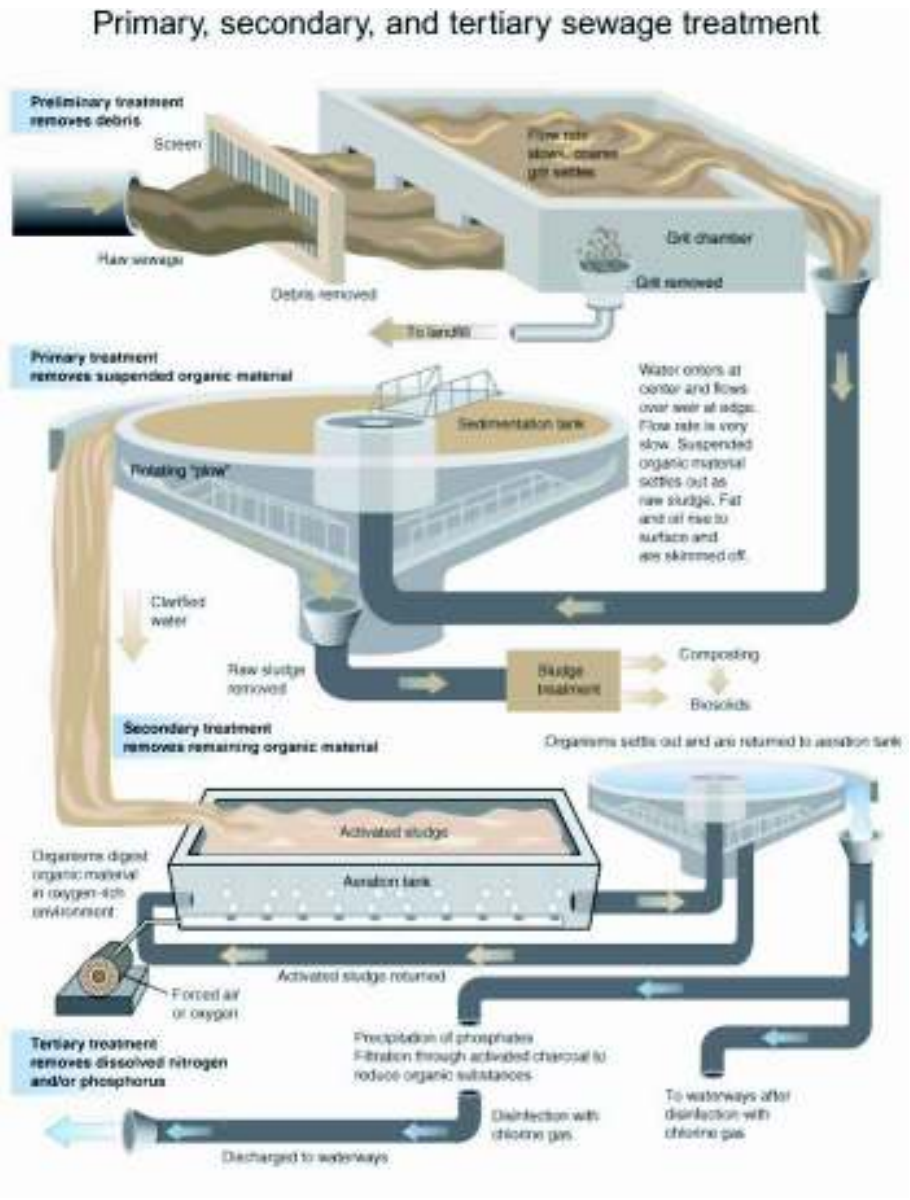


Fig. 1 Tipico impianto di trattamento integrato delle acque reflue

1.8. Stagni di stabilizzazione

Uno stagno di stabilizzazione è una massa relativamente poco profonda di acque reflue contenuta in un bacino naturale o artificiale, che sfrutta un processo biologico complesso senza produzione di solidi. La miscelazione può essere naturale (vento, calore o fermentazione) o indotta (meccanica o ad aerazione diffusa). Di solito gli stagni di stabilizzazione sono classificati, sulla base della natura dell'attività biologica che si svolge in esse, in aerobici, anaerobici, aerobici facoltativi. Gli stagni aerobici sono utilizzati principalmente per il trattamento dei rifiuti organici solubili ed effluenti provenienti da impianti di trattamento delle acque reflue. Gli stagni aerobici-anaerobici (facoltativi), più comunemente usati, sono utilizzati per il trattamento delle acque reflue domestiche e di una grande varietà di rifiuti industriali. Gli stagni anaerobici, d'altra parte, sono particolarmente efficaci nello stabilizzare rapidamente grandi concentrazioni di rifiuti organici. Gli stagni aerobici e facoltativi sono biologicamente complessi. La popolazione batterica ossida la materia organica, producendo ammoniaca, anidride carbonica, solfati, acqua ed altri prodotti finali, che saranno successivamente utilizzati dalle alghe in presenza di luce per produrre ossigeno. Successivamente i batteri utilizzano questo ossigeno supplementare e l'ossigeno fornito dall'aerazione per abbattere la materia organica residua.
I tempi di ritenzione delle acque reflue variano da 30 a 120 giorni. Questo processo di trattamento è molto spesso utilizzato in zone rurali grazie ai suoi bassi costi di costruzione e di esercizio.

Riferimenti bibliografici

Angelakis A, 1997. *Wastewater Reclamation and Reuse in the Mediterranean Basin*, Proceedings of the workshop on water Resource Management in Yemen.

Charles R, 1995. *Waste management and recovery*, Lewis publishers. Boca Raton. Florida, USA.

Metcalf and Eddy Inc 1991. *Wastewater. Engineering Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd Ed, USA: McGraw – Hill Inc. P 442.

Pesccod M B, 1997. *Wastewater treatment and use in agriculture*, Rome, FAO Irrigation and drainage paper No. 47.

Qasim S R, 1985. *Wastewater Treatment Plants*, CBS Collage Publishing, New York, P 25.

Wastewater treatment technologies: a general review (2003), Economic and Social Commission of western Asia, United Nation, New York.

2. Trattamento delle acque reflue attraverso membrane ad ultrafiltrazione ed osmosi inversa

2.1. Introduzione

I filtri a membrana rappresentano una nuova tecnologia per la rimozione sia di materiale fine in sospensione colloidale che di molecole solubili. Trattasi di setacci molecolari i cui pori lasciano passare solo molecole o particelle di dimensioni inferiori al loro diametro. Ci sono diversi tipi di filtri a membrana: micro, ultra, nano-filtri e per osmosi inversa.
I sistemi a membrana per ultrafiltrazione sono progettati per l'eliminazione di sostanze colloidali (5-100 nm o più) e di molecole di grandi dimensioni con peso molecolare superiore a 5.000 Dalton (Da). Le membrane sono in grado di rimuovere agenti patogeni e solidi organici ed inorganici sospesi da effluenti secondari e permettono anche di evitare la pratica della clorazione. Pertanto, l'ultrafiltrazione produce effluenti di buona qualità utilizzabili per pratiche irrigue che non siano soggette a particolari limitazioni, includendo l'irrigazione a goccia e l'irrigazione di colture in ambienti protetti (serre, tunnel, ecc.). Spesso le tecnologie che impiegano membrane possono essere economicamente competitive rispetto ai sistemi di filtrazione a sabbia convenzionali. Uno dei principali inconvenienti associati all'utilizzo di membrane consiste nella riduzione del flusso di effluente a causa degli inevitabili processi di (bio) fouling (formazione d'incrostazioni sulla superficie delle membrane dovute alla precipitazione di colloidi, formazione di film batterici) e scaling (ostruzione per deposito di particelle minerali). Sebbene una soluzione parziale sia rappresentata dall'aumento della pressione operativa, in genere sono utilizzati diversi rimedi preventivi che tengono conto delle proprietà della membrana e dell'interazione con le componenti dell'effluente. Pertanto, nella scelta delle membrane devono essere presi in considerazione il pH dell'effluente, le caratteristiche chimiche delle sostanze contenutevi, la concentrazione e le dimensioni dei colloidi. L'aspetto innovativo e la limitata esperienza in campo pratico delle membrane sono fattori che in realtà ne hanno ostacolato l'utilizzo nel trattamento delle acque reflue. Tuttavia, test preliminari eseguiti in zone rurali di diverse parti del mondo con un impianto mobile di trattamento a membrana auto-operativo, hanno dimostrato l'applicabilità di tale tecnica al fine di ottenere degli effluenti utilizzabili per l'irrigazione.
Nei paragrafi seguenti sono riportate brevi descrizioni di ciascun tipo di filtrazione.

2.2. Micro-, ultra- e nano-filtrazione

La principale applicazione della microfiltrazione (MF), dell'ultrafiltrazione (UF) e della nano-filtrazione (NF) è la rimozione di alcuni microrganismi: i virus che hanno una dimensione compresa tra 0.02 e 0.08 μm, i batteri con

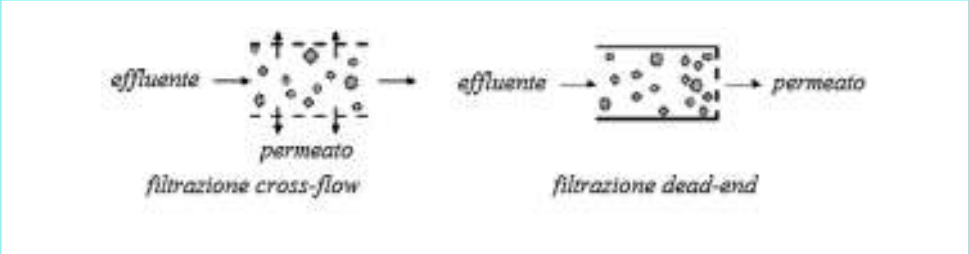


Fig. 2 Differenti schemi di filtrazione

dimensione compresa tra 0.5 e 10 µm, cisti e oocisti di protozoi con dimensione compresa tra 3 e 15 µm.
La dimensione dei pori della membrana da utilizzare è determinata dal tipo di microrganismi da rimuovere.
Le membrane per ultrafiltrazione (UF) coprono una vasta gamma di Cut-off molecolari (MWCO) e quindi di dimensioni dei pori. Le pressioni operative variano tra 0,5 e 7 bar. Le membrane a maglia stretta per UF ("Tight" UF membranes) con MWCO compreso tra 1.000 e 10.000 Dalton, possono essere impiegate per la rimozione di materiali organici solubili. Le membrane a maglia larga ("Loose" membranes) con MWCO> 50.000 Dalton, pressione tra 0.7 e 2.1 bar e dimensione dei pori di circa 0,01 µm, rimuovono principalmente particelle e microbi. Una delle principali differenze tra la microfiltrazione (MF) e la "Loose" UF è la dimensione dei pori della membrana. Infatti i pori per la MF misurano 0,05-5 µm, circa un ordine di grandezza maggiore rispetto a quelli della UF. La membrana può essere utilizzata secondo due diverse configurazioni: sistema sommerso o sistema chiuso.
Nella configurazione sommersa, le fibre della membrana sono sistemate in un recipiente aperto (serbatoio di processo), raggruppate in rack o moduli in numero variabile in funzione del flusso di permeato richiesto. Esse sono leggermente più lunghe della distanza tra i punti di fissaggio all'interno del recipiente, sì da poter vibrare durante l'operazione di rimozione dei solidi accumulati. Durante il normale funzionamento, le acque reflue entrano dal basso nel serbatoio di processo e i moduli della membrana vengono completamente sommersi. L'acqua, aspirata con una pompa, passa dall'esterno all'interno della fibra (Lumen) depurandosi. L'acqua depurata (permeata o filtrata) fuoriesce dall'estremità superiore del modulo attraverso il collettore del permeato. Generalmente più moduli sono connessi ad un'unica pompa di permeato attraverso un collettore comune. Il concentrato viene costantemente prelevato dal serbatoio di processo in modo tale che il flusso di acqua non depurata sia uguale alla somma del flusso di permeato e di concentrato.
Nel sistema a membrane chiuse le fibre sono avvolte in un contenitore cilindrico, generalmente avente un diametro di 8 pollici (20,32 cm) e lunghezza di 40 o 60 pollici (101,60 – 152,40 cm). Questi pacchetti di fibra, o elementi,

Tabella 3 Proprietà di alcuni materiali polimerici utilizzati per la produzione delle membrane

Nome chimico	Proprietà
Polipropilene (PP)	Membrane di PP mostrano resistenza ad una vasta gamma operativa di pH (2-14), buona resistenza chimica e meccanica, ma non agli ossidanti. Le membrane PP possono tollerare l'esposizione limitata alle clorammine nel flusso di alimentazione (fino a 0,5 ppm).
Miscele di Polietersulfone (PES) Polivinilpirrolidone (PVP)	Miscele PES/PVP mostrano una elevata resistenza alla ossidazione (> 250.000 ppm all'ora di Cl, tolleranti al permanganato e ozono), sono tolleranti ad un ampio intervallo di pH (2-12 durante il funzionamento continuo, <1 per il lavaggio), mostrano resistenza agli oli e grassi, sono altamente idrofile. Le miscele di PES/PVP difettano nell'essere suscettibili all'attacco da parte di solventi organici come il benzene.
Polisulfone (PS)	Le membrane PS presentano tolleranza ad un ampio intervallo di pH (intervallo di esposizione continua pH 1-13), elevate temperature limite (in genere 75°C), buona resistenza agli ossidanti (esposizione al Cl: 50 mg/L durante il deposito, 200 mg/L durante l'igienizzazione a breve durata).
Polivinilidenfluoruro (PVDF)	Le membrane di PVDF sono altamente tolleranti agli ossidanti (fino a 5000 ppm di Cl), hanno un intervallo operativo di pH moderato (2-10,5), temperature limite modiche (40°C), e mostrano una buona resistenza meccanica.
Derivati Cellulosici (CD)	Le Membrane CD presentano una stretto intervallo di pH di esercizio (4-8,5), temperature limite basse (<35°C), e moderata tolleranza agli ossidanti.
Poliacrilonitrile (PAN)	Le membrane PAN hanno temperature limiti moderate (40°C), un modico intervallo di pH d'esercizio (2-10), una buona resistenza meccanica, moderata tolleranza agli ossidanti (fino a 1000 ppm durante la pulizia) e moderata resistenza agli acidi e alla soda caustica (acido 1N, soda caustica 0,1N)

vengono poi disposti con le estremità a contatto in un tubo o raccoglitore. Generalmente, nelle applicazioni di UF, i contenitori sono orientati in senso verticale e al loro interno è collocato un solo elemento. Nei sistemi ad elevata capacità, più moduli possono essere sistemati in lunghi contenitori con configurazione orizzontale. Un sistema chiuso può valersi di un schema a flusso trasversale (cross-flow), che garantisce un alto flusso con minimo accumulo di solidi sulla superficie della membrana, oppure può operare in modalità detta a "punto morto" (dead-end) in cui tutta l'acqua trattata fuoriesce filtrata ma con flusso decrescente in funzione dell'accumulo di depositi (figura 2).
Le membrane possono essere costituite da vari materiali differenti per le loro caratteristiche tra cui la resistenza meccanica, la tendenza ad incrostarsi, il carattere idrofobo o idrofilo, la tolleranza agli agenti chimici. La tabella 3 riassume le caratteristiche dei diversi polimeri utilizzati a questo scopo.

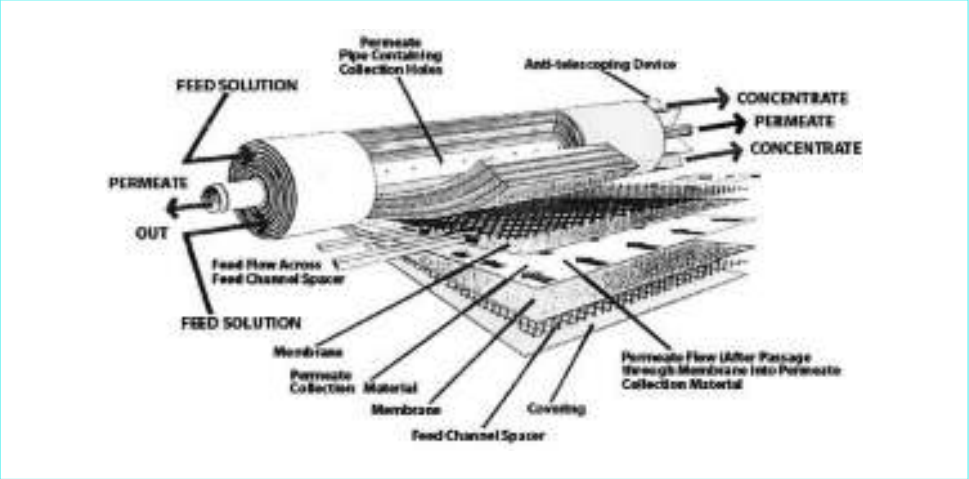


Fig. 3 Modulo con avvolgimento a spirale

I due principali moduli utilizzati per la fabbricazione delle membrane per la filtrazione sono il modulo con avvolgimento a spirale e il modulo a fibre cave. Nel formato ad avvolgimento a spirale, la membrana organica polimerica piana, sistemata su una struttura di sostegno, è racchiusa tra la rete spaziatrice ed i materiali di trasporto del permeato, a formare un foglio. Più fogli sono avvolti a costituire una spirale collegata ad un tubo di permeato. La struttura a spirale a strati multipli garantisce una maggiore efficienza. I canali di alimentazione della spirale consentono una buona distribuzione dell'acqua di alimentazione e l'insufflazione di aria direttamente su tutta la superficie della membrana (figura 3).
Nel modulo a fibra cava, i polimeri costituiscono fibre molto sottili, raggruppate in una capsula (figura 4). Questa configurazione permette di prevenire il *fouling* e consente una più efficace pulizia in controcorrente. Le fibre cave forniscono un'area superficiale molto elevata per unità di volume; poiché la velocità di filtrazione è direttamente proporzionale a detta area, le fibre cave offrono un buon rendimento.
L'utilizzo delle fibre cave offre parecchi significativi vantaggi rispetto ad altre configurazioni. Queste, infatti, possedendo uno spazio morto minimo, possono essere pulite con frequenti lavaggi in contro corrente rendendo così più lunga la vita delle membrane, e possono essere progettate in maniera tale da ridurre al minimo il *fouling* in determinate applicazioni.

2.3. Bio-reattore a membrana (MBR)

Questa tecnologia si basa sulla combinazione di un processo a fanghi attivi e di filtrazione a membrana in un'unica fase di trattamento, quindi, consente

Fig. 4 Sezione trasversale di un modulo a fibre cave

la sostituzione dell'acqua potabile con acque reflue depurate nell'agro-industria. Il vantaggio della tecnologia MBR è quello di ridurre lo spazio richiesto a causa dell'assenza del serbatoio di decantazione. La qualità degli effluenti risulta essere superiore in quanto vengono rimossi i materiali colloidali e sospesi assieme a tutti gli inquinanti ad essi collegati. I sistemi a membrana dei bio-reattori, sono disponibili in diverse forme, configurazioni e dimensioni dei pori.

2.4. Osmosi inversa

L'obiettivo dell'osmosi inversa (RO) è quello di rimuovere particelle di dimensione compresa tra 0,1 a 15 nm. Per osmosi s'intende il movimento dell'acqua da una soluzione ad un'altra più concentrata attraverso una membrana selettiva, tuttavia, l'osmosi inversa implica l'applicazione di una determinata pressione alla soluzione più concentrata, invertendo la direzione del flusso, in questo modo l'acqua passa attraverso la membrana e il materiale disciolto resta nella soluzione più concentrata. L'osmosi inversa è utilizzata per produrre acqua dolce da acqua di mare, ma è limitata a trattamenti secondari nella depurazione di acque reflue a causa dei costi d'esercizio relativamente elevati (manutenzione e funzionamento). Combinando insieme la filtrazione a membrana e l'osmosi inversa è possibile dissalare le acque reflue. Due principali campi di applicazione di tale tecnologia sono il trattamento dell'acqua di falda sotterranea contaminata da scarichi industriale o agricoli ed il trattamento delle acque reflue urbane. La depurazione a membrana delle falde contaminate di solito non si discosta dalle tecniche convenzionali di osmosi inversa per l'acqua salmastra. Le acque di falda contaminate di solito contengono una bassa concentrazione di solidi sospesi e basso livello di attività biologica, pertanto è necessario un processo di pretrattamento relativamente semplice. I sistemi ad osmosi inversa sono progettati per funzionare ad elevato flusso di permeato e per lunghi periodi di

Fig. 5 Impianto di purificazione a membrana delle acque reflue mediante osmosi inversa-ultrafiltrazione del Kuwait-Sulaibiya

tempo, grazie a membrane con rendimento stabile. I costi d'investimento e di funzionamento non si discostano da quelli dei sistemi convenzionali di osmosi inversa per l'acqua salmastra.
Il secondo campo di applicazione, il trattamento con membrane delle acque reflue urbane, richiede un lungo processo di pretrattamento prima dell'applicazione dell'osmosi inversa. Gli effluenti urbani contengono un'elevata concentrazione di particelle in sospensione, di materiale colloidale e un elevato livello di attività biologica. Recentemente è stata introdotta una nuova tecnologia di pretrattamento per la depurazione delle acque reflue urbane associata all'osmosi inversa. Si compone di elementi a membrana per microfiltrazione e ultrafiltrazione a configurazione capillare, lavabili a flusso inverso. Questa nuova tecnologia è in grado di mantenere prestazioni stabili di flusso filtrante e di pressioni operative nel funzionamento con acque di alimentazione fortemente incrostanti. La tecnologia capillare produce acque di alimentazione per il trattamento ad osmosi inversa di qualità molto elevata. Infatti il filtrato ottenuto possiede una concentrazione molto più bassa di particelle in sospensione e colloidali rispetto a quella prodotta da

un processo di pretrattamento convenzionale. La migliore qualità delle acque di alimentazione permette un funzionamento più affidabile e più efficiente degli impianti ad osmosi inversa.
Un ampio studio sperimentale della nuova tecnologia di pretrattamento è stato condotto per diversi anni con risultati molto promettenti. Sono stati progettati impianti ad osmosi inversa di grandi dimensioni per il recupero delle acque reflue urbane in grado di utilizzare la tecnologia di pretrattamento capillare
La figura 5 mostra l'impianto di trattamento a membrana di acque reflue più grande al mondo, situato in Kuwait-Sulaibiya.

Riferimenti bibliografici

Bowen WR, Calvo JI and Hernandez A (1995): Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. J. Membr. Sci.101:153-165.

Gander MA, Jefferson B and Judd SJ (2000): Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality. Water Science and Technology 41(1):205-211.

Gander MA, Jefferson B and Judd SJ (2000): Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality. Water Science and Technology 41(1):205-211.

Harussi Y, Rom D, Galil N and Semiat R (2001): Evaluation of membrane processes to reduce the salinity of reclaimed wastewater. Desalination 137:71-89.

Helmreich B, Schreff D, Wilderer PA (2000): Full scale experience with small sequencing batch reactor plants in Bavaria. Water Science and Technology, 41(1): 89-96.

http://www.water-technology.net/projects/sulaibiya/, retrieved on Feb. 22nd, 2010, at 5:30 pm UTC.

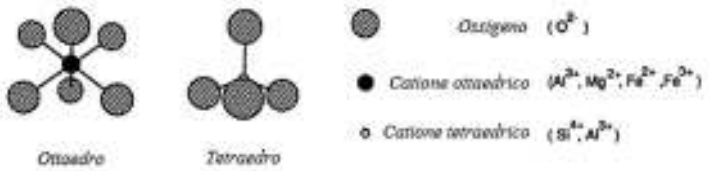
Michael Pilutti, PE, Julia E. Nemeth, PE "Technical and cost review of commercially available MF/UF membrane" International Desalination Association BAH03-029: 1- 15.

Tsagarakis KP, Mara DD, Horan NJ and Angelakis AN (2000): Small municipal wastewater treatment plants in Greece. Water Science and Technology, 41(1):41-48.

3. Metodi particolari di recupero di acque effluenti con l'uso di materiali naturali

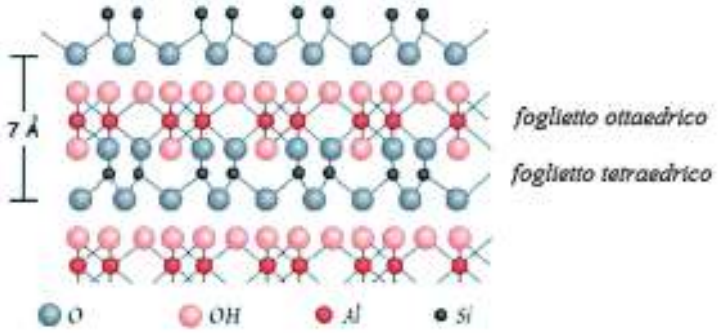
3.1. Introduzione

Scarsità di acqua, deterioramento della qualità dell'acqua, e vincoli ambientali, hanno portato in molte parti del mondo ad un crescente interesse per la purificazione e riciclo delle acque reflue trattate. Il problema principale nel riciclaggio dell'acqua reflua consiste nel rispettare i requisiti di qualità dell'acqua che si vuole ottenere e nel valutare il costo associato al raggiungimento di tale qualità.
Quest'esigenza ha stimolato la sperimentazione di materiali naturali a basso costo che hanno caratteristiche tali da consentire il loro uso per la purificazione delle acque effluenti.
Per le loro caratteristiche chimiche e fisiche, i minerali argillosi hanno recentemente trovato applicazioni utili nei processi di purificazione delle acque.
I minerali argillosi sono silicati idrati di alluminio, e in parte di magnesio e ferro, composti da due unità strutturali caratteristiche: un foglietto di tetraedri silicatici, costituito da due piani di atomi di ossigeno e, tra questi, un piano contenente silicio in coordinazione tetraedrica, e un foglietto ottaedrico, formato da due piani di atomi di ossigeno o di ossidrili, fra i quali si estende un piano di atomi di alluminio (nel caso della configurazione diottaedrica), o magnesio e ferro (nel caso della configurazione triottaedrica), in coordinazione ottaedrica.
La differente combinazione degli strati tetraedrici ed ottaedrici dà origine ai seguenti gruppi di minerali:
- Minerali 1:1, detti anche a due foglietti oppure TO
- Minerali 2:1, detti anche a tre foglietti oppure TOT
- Minerali 2:1:1, detti anche a tre foglietti più uno oppure TOT+O



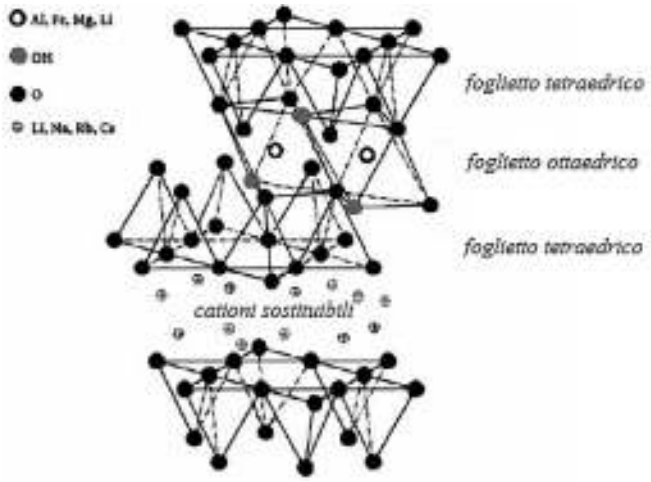
Nel caso dei minerali 1:1 lo strato fondamentale è dato dalla sovrapposizione di un foglietto tetraedrico e di uno ottaedrico.
Due strati successivi sono tenuti insieme dal legame idrogeno che si viene a stabilire fra gli ossigeni del piano basale del foglietto tetraedrico e gli idrogeni del foglietto ottaedrico.
Le forze elettrostatiche sono tali da non permettere l'ingresso di ioni o molecole e pertanto i minerali del tipo 1:1 si dicono "non espandibili".

Ai fillosilicati 1:1 con struttura diottaedrica (alluminio nella configurazione ottaedrica) appartengono per esempio le caoliniti con formula $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$.



Nel caso dei minerali 2:1 lo strato fondamentale è dato da due foglietti tetraedrici che includono uno ottaedrico ed è pertanto elettricamente neutro.
Il collegamento tra due strati successivi avviene tramite deboli forze di van der Waals.
Come è facilmente intuibile, è possibile che le posizioni tetraedriche ed ottaedriche siano occupate da ioni con differente valenza (Al al posto di Si, per esempio) che fanno sì che gli strati TOT siano carichi negativamente.
Lo scompenso di carica può essere equilibrato dall'ingresso di cationi nelle posizioni di interstrato.
A seconda delle sostituzioni e del tipo di compensazione delle cariche si distinguono tre diversi gruppi di fillosilicati con struttura TOT: le "miche", le "smectiti", le "vermiculiti".
Il gruppo delle miche è caratterizzato dall'avere un Al^{3+} che entra nello strato tetraedrico in sostituzione di un Si^{4+}, il che dà origine ad una carica di strato negativa pari a -1.
Tale deficit elettrostatico è compensato dall'ingresso di uno ione positivo monovalente (di solito K^+) che si colloca tra due strati TOT, stabilendo dei legami di tipo ionico con gli ossigeni basali dei foglietti tetraedrici.
I minerali appartenenti al gruppo delle smectiti sono caratterizzati da sostituzioni tetraedriche $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ e da sostituzioni ottaedriche Mg^{2+} - $Fe^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ - Fe^{3+}.
Tali sostituzioni determinano una carica di strato TOT negativa (0,2-0,6), inferiore a quella delle miche, che viene bilanciata dall'ingresso di altri cationi interstrato (Na, Ca, Mg,..); tali cationi saranno quindi molto debolmente legati alla struttura e pertanto vengono definiti "cationi scambiabili". Ciò porta ad una grande variabilità di composizione chimica.
Lo spazio tra due diversi strati può essere facilmente occupato da molecole di acqua, il cui numero è anche funzione del catione scambiabile, come pure grandi molecole organiche; per questa peculiarità le smectiti sono

dette “minerali espandibili”. Il gruppo delle smectiti è molto vasto e tra questi quello più importante è il minerale chiamato montmorillonite.
In questo minerale le posizioni tetraedriche sono quasi esclusivamente occupate da Si mentre quelle ottaedriche sono caratterizzate da limitate sostituzioni Mg → Al; una formula generale può essere scritta come: $(Ca, Na)_x(Al_{4-x}Mg_x)(OH)_4Si_8O_{20} \cdot n\ H_2O$.



I minerali argillosi sono le componenti inorganiche più importanti nel suolo e, tra le altre proprietà, esibiscono una grande tendenza ad adsorbire agenti inquinanti.
In effetti questi materiali sono caratterizzati da una grande capacità di scambio possedendo superfici interne ed esterne accessibili a molecole organiche e inorganiche, ma senza opportune modifiche sono inefficaci per trattenere gli agenti inquinanti che sono rilasciati con la stessa facilità con cui sono adsorbiti.
Per questo motivo i minerali argillosi sono trattati con agenti tensioattivi: questo processo non solo cambia le proprietà di superficie da idrofile ad idrofobe ma aumenta notevolmente il gioco basale fra gli strati.
Questi complessi organo-minerali hanno la capacità di eliminare i metalli pesanti e le sostanze inquinanti organiche dovuta all’aumento delle proprietà di adsorbimento, e pertanto si prestano ad essere utilizzati per differenti scopi tra cui la purificazione delle acque effluenti.

3.2. Preparazione e proprietà delle organo-argille

I materiali compositi derivano dalla combinazione di due o più materiali che, rimanendo fisicamente distinti, danno luogo ad un sistema con proprietà superiori a quelle dei singoli componenti di partenza.

La sintesi di organo-argille è basata su meccanismi di reazione di sostituzione o addizione che i minerali argillosi possono attivare con differenti composti organici.
Le reazioni di sostituzione avvengono quando le molecole d'acqua sono rimpiazzate da molecole polari negli interstrati dei minerali argillosi (smectiti, vermiculiti, montmorilloniti ecc.) formando complessi con i cationi presenti negli interstrati.
L'adsorbimento delle molecole neutre è dovuto a vari tipi di legame: idrogeno, interazione ione-dipolo, reazioni acido base, trasferimento di carica e forze di van der Waals.
Le reazioni ad innesto, ad esempio, la formazione di legami covalenti tra i gruppi di una superficie reattiva e le specie organiche, sono importanti per rendere idrofobica la superficie di alcuni minerali argillosi. Solo i minerali argillosi 2:1, i quali hanno gruppi alluminolo e silanolo sulla superficie esterna, reagiscono con agenti organici grazie a reazioni di innesto.
Le modalità di preparazione di organo argille possono essere di due tipi: reazioni di scambio di cationi in soluzione acquosa oppure reazioni allo stato solido.
Per quanto riguarda la prima, la tecnica consiste in uno scambio dei cationi negli interstrati dei minerali argillosi con cationi di alchilammonio quaternari in soluzione acquosa.
Nella reazione allo stato solido, le molecole organiche possono essere intercalate a secco nei minerali argillosi attraverso reazioni prive di solventi. L'assenza di solvente rende il processo più adatto all'industrializzazione.
Per l'intercalazione di composti neutri nella montmorillonite e vermiculite in asciutto, per esempio, non è necessario provocare lo scambio di cationi interstrato. I cationi possono rimanere legati in coordinazione con gli ossigeni di un solo foglietto di silicato di uno dei due strati TOT affacciati, mentre le molecole organiche s'insinuano nello spazio libero fra questi strati.
Molte reazioni allo stato solido sono basate su interazioni ione-dipolo in cui le molecole organiche con gruppi polari sono legate ai cationi degli interstrati.
Per quanto riguarda la struttura si possono formare arrangiamenti di molecole organiche tra gli strati a seconda della carica di strato dei minerali, la carica e la lunghezza della catena organica. In questi processi giocano un ruolo importante la geometria della superficie e la capacità di scambio. Ioni organici possono localizzarsi lungo la superficie del silicato come un monostrato o bistrato, oppure, a seconda della torsione molecolare e la lunghezza della catena, con strutture inclinate o avvoltolate.
I composti organici adoperati per la preparazione delle organo-argille sono differenti: sali di alchilammonio quaternari; alcoli etossilati, eteri corona e sali di imidazolo; biomolecole come proteine, enzimi ecc.
I sali di alchilammonio quaternari sono tensioattivi cationici e sono i compo-

sti organici più utilizzati per la preparazione degli organo-minerali. Sono sintetizzati dalla completa alchilazione di ammoniaca o di ammine. Per gli usi pratici e industriali, si preferisce utilizzare molecole di alchilammonio quaternario perché questi subiscono difficilmente idrolisi ed il desorbimento di alchilammine libere.
Un ulteriore vantaggio è che può essere adoperata una gran quantità di materiale organico (30-40%) riducendo la tendenza alla dispersione caratteristica dei minerali argillosi. I sali di tetralchilammonio non possono essere adoperati per depurare acque ad uso potabile per il rischio di rilascio di molecole amminiche nell'acqua.
Alcuni tensioattivi apolari, come gli alcoli etossilati lineari, composti a bassa tossicità, sono stati adoperati per preparare organobentoniti. Essi hanno fornito una maggiore capacità di adsorbimento e stabilità chimica rispetto ai tensioattivi cationici.
Le smectiti sono state modificate con l'uso di eteri corona, sali di imidazolo ma anche con proteine per preparare adsorbenti organofilici caratterizzati da una buona stabilità chimico-fisica, bassa tossicità ed alta capacità adsorbente.

3.3. Esempi di utilizzo di minerali argillosi tal quali e di organo-argille per la decontaminazione da residui di agrofarmaci ed altri inquinanti organici

Minerali argillosi tal quali sono stati adoperati per la decontaminazione di acque contenenti residui di agrofarmaci in combinazione con microorganismi; in questo caso all'effetto adsorbente del minerale si è aggiunto quello di biodegradazione.
Montmorillonite, caolinite, e goetite sono state sperimentate in combinazione con *Pseudomonas Putida* per l'abbattimento dei residui di Carbaryl. La montmorillonite ha aumentato l'attività di *P. Putida* ed ha stimolato la biodisponibilità del Carbaryl; con la goetite invece si è avuto un effetto inibitorio sull'attività batterica e quindi la minore degradazione del contaminante.
La montmorillonite tal quale è risultata anche molto efficace per ridurre l'effetto tossico delle Aflatossine.
Alcune combinazioni organo-minerali si sono dimostrate efficaci nell'attivare reazioni di degradazione abiotica in filtri utilizzati per la decontaminazione di acque contenenti residui di agrofarmaci organofosforici, come Metil Parathion e Tetrachlorvinphos. Questo è il caso dell'organo-minerale costituito da Na-montmorillonite e N-decil-N,N-dimetil-N(2-amminoetil) ammonio (DDMAEA), un modificante bi-funzionale.
Una bentonite modificata con bromuro di cetiltrimetilammonio (CTMAB) si è dimostrata efficace nei confronti dell'adsorbimento di Metil Parathion e Carbaryl.
E' stato possibile rimuovere fenolo da acque contaminate adoperando bro-

muro di esadeciltrimetilammonio (HDTMA) su vermiculite e bentonite che hanno completamente adsorbito il surfattante mentre le organo argille derivate hanno mostrato un elevato miglioramento della capacità di adsorbimento dei minerali nei confronti del fenolo attraverso un semplice meccanismo di ripartizione.
Il complesso di sostanze inquinanti chiamato BTEX (benzene, toluene, etilbenzene, o-, m-, p-xilene), è stato facilmente adsorbito da Na-montmorillonite funzionalizzata con tre diversi tensioattivi: trimetilfenilammonio (TMPA), trimetilammonio adamantano (ADAM), esadeciltrimetilammonio (HDTMA). L'adsorbimento della miscela ha seguito l'ordine TMPA>ADAM>HDTMA.
Il tricloroetilene è stato ben adsorbito da organo-minerali costituiti da smectite e tensioattivi come esadeciltrimetilammonio e didodecildimetilammonio in presenza ed in assenza di sostanze umiche.
Oltre alla produzione di organo-minerali che svolgono sia una funzione adsorbente che degradativa, sono stati adoperati microrganismi in associazione ai complessi organo minerali per attivare reazioni di degradazione biotica, come era stato già fatto con i minerali argillosi tal quali.
Ad esempio, sono stati sperimentati gli effetti di un organo-minerale arricchito con *Ralstonia Eutropha* nei confronti del 2,4-diclorofenolo; in questo caso, oltre ad un efficiente adsorbimento è stata ottenuta la degradazione dell'inquinante operata dal microrganismo
Sono stati preparati organo-minerali con Na-montmorillonite e bromuro di dodeciltrimetilammonio (C12 con CSC = 89 cmoli/kg) e diottadecildimetilammonio (2C18 con CSC = 35 cmoli/kg), con l'inserimento di *Rhodococcus* B528, per l'abbattimento del clorobenzene. Il clorobenzene ha mostrato maggiore affinità per la 2C18-montmorillonite ed è stata raggiunta una completa biodegradazione del contaminante organico da parte del *Rhodococcus* B528 senza che questo abbia evidenziato limitazioni di crescita.

3.4. Depurazione delle acque per mezzo di filtri con materiali compositi argillo-micellari

Un progetto sostenibile di gestione delle acque reflue, deve includere strategie efficaci e poco onerose di trattamento per l'eliminazione di una gamma di sostanze inquinanti quanto più ampia possibile. A ciò possono contribuire i materiali compositi argillo-micellari, costituiti da una superficie con carica positiva variabile ed un nucleo idrofobico.
Ci soffermiamo ad esaminare un sistema di trattamento dell'acqua che, utilizzando due tipi di adsorbenti argillo-micellari, è in grado di rimuovere oltre 20 inquinanti neutri e anionici ed è risultato efficace nella eliminazione di diversi batteri che possiedono carica negativa.
Il sistema è costituito da filtri economici, ottimizzati per decontaminare

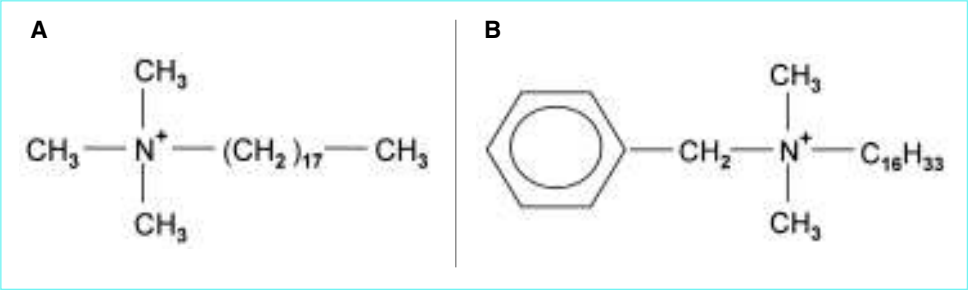


Fig. 6 A: Ottadeciltrimetilammonio (ODTMA), CMC=0,3 mM;
B: Benzildimetilesadecilammonio (BDMHDA), CMC=0,6 mM.

pozzi inquinati, altre riserve di acqua potabile ed acque reflue. Le sostanze inquinanti rimosse sono:
- erbicidi anionici e neutri, altri inquinanti organici;
- antibiotici e farmaci anionici;
- anioni inorganici come perclorati e cianuri;
- microrganismi.

Si parte da una soluzione concentrata (diverse mM) di cationi organici aventi una grande porzione idrofobica e, di conseguenza, una piccola concentrazione critica micellare (CMC - rappresenta il valore di concentrazione di una soluzione di tensioattivo alla quale un certo numero di monomeri si aggrega portando alla formazione di micelle), come l'ottadeciltrimetilammonio (ODTMA), che possiede una catena alchilica di 18 atomi di carbonio (figura 6A), o il benzildimetilesadecilammonio (BDMHDA), che porta una catena di 16 atomi di carbonio ed un gruppo benzilico (figura 6B). Questi ioni formano in acqua micelle a carica netta positiva che possono essere adsorbite su "placche" di minerali argillosi aventi superfici con carica negativa, ad esempio montmorillonite, dando origine ad aggregati. Le micelle, che comprendono diverse decine fino a parecchie centinaia di molecole, hanno dimensione dell'ordine del nanometro, mentre le placche argillose hanno uno spessore dell'ordine di un nanometro e un'area tipica dell'ordine di 1μm^2.
Prova evidente dell'adsorbimento di micelle di ODTMA o BDMHDA sulla montmorillonite è fornita mediante microscopia elettronica, diffrazione a raggi X, e misurazioni mediante dialisi.
Il complesso formato tra le micelle e la montmorillonite è molto più efficace del complesso formato in presenza esclusiva di monomeri.
Il filtro è costituito da un cilindro di vetro o acciaio riempito con una miscela di sabbia e di materiale composito argillo-micellare. La miscela, ben impaccata, deve essere saturata con acqua (anche di fonte) prima d'iniziare la filtrazione dell'acqua reflua.

Tabella 4. Percentuale di rimozione di sulfentrazone (75mg/L) attraverso un filtro BDMHDA-montmorillonite ed un filtro a carbone attivo entrambi da 450 cm^3

Volumi crescenti di acqua contaminata trattata (L)	Filtro argillo-micellare (% di rimozione)	Filtro a carbone attivo (% di rimozione)
1	100	47,6
3	99,9	23,4
5	99	23

Rimozione di erbicidi anionici e neutri, altri inquinanti organici

In test di efficienza, i sistemi argillo-micellari hanno rimosso da 87% a 99% delle sostanze inquinanti dalle acque contaminate, contenenti da 1 a 33 mg/L di alcuni ebicidi neutri ed anionici e di altri inquinanti come il dibromuro di etilene (EDB). Erbicidi anionici come sulfometuron e sulfosulfuron sono stati rimossi al 95% e 99%, rispettivamente. Le sostanze umiche contenute nelle acque testate sono state completamente rimosse.

Un esempio, riportato nella tabella 4 per il caso dell'erbicida anionico, sulfentrazone, dimostra che la capacità del filtro argillo-micellare è significativamente migliore di quello a carbone attivo alla temperatura di 25^0C. A temperature superiori il filtro a carbone attivo perde quasi tutta la sua attività, mentre il filtro argillo-micellare non perde efficienza. Un caso simile è stato osservato nella filtrazione di un inquinante neutro, il bromacile, anche se in questo caso la perdita di attività del filtro a carbone attivo è stata più contenuta.

Rimozione di antibiotici e farmaci anionici

Gli antibiotici sono usati per il trattamento delle malattie dell'uomo e degli animali, alcuni antibiotici sono applicati al bestiame per prevenirne le malattie e promuoverne la crescita. La presenza di antibiotici nell'ambiente crea interesse in quanto queste sostanze possono cambiare l'ecologia microbica, aumentare la proliferazione di agenti patogeni resistenti, provocare effetti tossici sulle specie acquatiche e effetti negativi sulla salute umana. Residui di antibiotici possono costituire una minaccia come contaminanti acquatici e causare disturbo nei processi di trattamento dell'acqua che si basano sull'attività batterica.

Antibiotici quali tetraciclina e sulfonamide (un sulfamidico), ampiamente utilizzati come farmaci ad uso umano e veterinario, sono stati facilmente trovati negli effluenti di impianti di trattamento delle acque reflue, nel percolato di discarica e nelle acque sotterranee in quanto la loro degradazione e trasformazione è relativamente lenta.

La rimozione della tetraciclina e degli antibiotici sulfamidici dall'acqua è stata possibile tramite filtri a colonna che impiegano micelle di BDMHDA

Tabella 5. Rimozione di antibiotici attraverso un filtro a colonna riempito con BDMHDA-montmorillonite o carbone attivo mescolati con sabbia quarzifera in rapporto 1:100 (w/w)

Antibiotico	Concentrazione	Filtro argillo-micellare (% di rimozione)	Filtro a carbone attivo (% di rimozione)
Ossitetraciclina	10 mg/L	98	79
Sulfisossazolo	10 mg/L	97	45
Sulfametizolo	10 mg/L	99.9	58
Sulfametizolo	10 µg/L	89	45

pre-adsorbite su montmorillonite. Nella tabella 5 è riportato il risultato di un test di efficienza rispetto al carbone attivo.

Rimozione di anioni inorganici come perclorati e cianuri

In campioni di acqua prelevati da numerosi pozzi, sono state trovate anche sostanze chimiche che alterano il sistema endocrino, come il perclorato (ClO_4^-), con concentrazioni in continuo aumento.

Una fonte di perclorato presente nell'acqua è data dalle acque reflue degli impianti di combustibili solidi per endoreattori. Un'altra sorgente è costituita dall'uso di alcuni fertilizzanti. A concentrazioni relativamente elevate, il perclorato interferisce con l'assunzione di iodio del corpo, compromettendo le funzioni della ghiandola tiroidea. I limiti massimi delle concentrazioni di perclorato nell'acqua potabile in diversi stati variano tra pochi ppb e circa venti ppb. Sono state identificate zone di falda acquifera con concentrazioni di perclorato 1000 volte più alte del limite massimo. Riportiamo qui la rimozione di perclorato dall'acqua mediante un complesso argillo-micellare contenuto in un filtro a colonna. La tabella 6 mostra le percentuali di rimozione a partire da soluzioni iniziali contenenti 54 e 100 ppb di perclorato. Nel primo caso (54 ppb) la rimozione è stata completa.

Tabella 6. Rimozione di perclorato mediante un filtro da 450 cm^3 che contiene un complesso argillo-micellare e sabbia in eccesso (1:100, w/w)

Volume di acqua trattata (L)	Concentrazione iniziale di ClO_4^- = 54,3 ppb (% di rimozione)	Concentrazione iniziale di ClO_4^- = 100 ppb (% di rimozione)
30	100	98
60	100	85
69	100	66
87	100	52
96	100	44,6

Tabella 7. Rimozione di perclorato da un pozzo contenete 850 ppb di perclorato

Volume di acqua trattata (m^3)	Perclorato residuo misurato (ppb)	Perclorato residuo calcolato (ppb)
178,8	4	0,8
220	16	14
239,5	32	32

In tabella 7 presentiamo i risultati di un esperimento pilota per la depurazione di un'acqua di pozzo contenente di 850 ppb di perclorato, mediante un filtro da circa 1m^3.
Per depurare l'acqua del pozzo come nell'esperimento pilota il prezzo stimato con un filtro argillo micellare è di 0,3$ per m^3, mentre il costo corrispondente richiesto da uno scambiatore di ioni sarebbe circa 4-5 volte maggiore.

Rimozione di microrganismi
Utilizzando un filtro a colonna da 450 cm^3 è stato possibile effettuare la rimozione completa di alcuni microrganismi e la rimozione parziale di altri come mostrato nella tabella 8. Nessuno dei microrganismi utilizzati nel test è stato rimosso impiegando filtri a sabbia o contenenti miscele di sabbia e minerali argillosi mentre i filtri a carbone attivo hanno ridotto solo parzialmente (circa del 50%) il numero delle sole colonie batteriche.

Tabella 8. Rimozione di microorganismi in sospensione con un complesso BDMHDA-montmorillonite mescolato con sabbia in eccesso (1:100, w/w) in un filtro a colonna da 450 cm^3, flusso 20 mL/min

Batteri	Numero di microrganismi per mL	Volume di acqua trattata (L)	Rimozione (%)
Azospirillum brasilense	500	3	100
Azospirillum brasilense	200.000	3	100
Escherichia coli	500	3	100
Saprofite	5000	3	86,8
Bacillus megaterium	200	3	100
Cryptosporidium parvum	10.000	1	99,4
Cryptosporidium parvum	10.000	2	99,4
Cryptosporidium parvum	10.000	3	99,0

3.5. Rimozione d'inquinanti mediante materiali compositi argillo-polimerici

Recentemente sono stati sperimentati nuovi nano-compositi per ottenere filtri a maggiore efficienza rispetto a quelli visti fin'ora.
Questi materiali sono basati sull'uso di polimeri a carica positiva per la preparazione di complessi polimero-minerale argilloso ad alta capacità di aggregazione ed alta efficienza adsorbente rispetto sia ad inquinanti organici che inorganici.
Rispetto ai semplici complessi monomerici, i compositi argillo-polimerici sono ancora poco studiati e richiedono ancora un gran numero di test per una migliore caratterizzazione ed ottimizzazione.
Ad oggi sono stati sperimentati complessi che utilizzano biopolimeri naturali quali i chitosani, biopolimeri di tipo polisaccaride ottenuti per deacetilazione alcalina di chitine naturali, oppure polimeri sintetici quale il poli-4-vinilpiridina-co-stirene adsorbito su montmorillonite.
Questi complessi sono stati testati contro alcuni erbicidi e confrontati con il carbone attivo. I risultati sono molto promettenti sia per la notevole efficienza dimostrata anche nell'adsorbimento di atrazina, che viene poco adsorbita dai complessi monomerici e scarsamente rimossa con carbone attivo, sia per il mantenimento della loro efficacia anche in presenza di sostanza organica disciolta (DOM), che invece inibisce l'azione del carbone attivo.
Altri polimeri studiati sono il cloruro di polidiallildimetilammonio (PDADMAC) ed il policaprolattone. In entrambi i casi sono stati ottenuti aggregati di giuste dimensioni per la fabbricazione di filtri a colonna anche in miscela con compositi argillo-micellari.

Riferimenti bibliografici

An J-H., Dultz S., 2007. Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. *Appl. Clay Sci.* 36, 256-264.

Bergaya, F., Lagaly, G., 2001. Surface modification of clay mineral. *Appl. Clay Sci.* 19, 1-3.

Boyd S.A., Mortland M.M. and Chiou C.T., 1988. Sorption characteristics of organic compounds on hexa-decyltrimethyl ammonium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 652 - 657.

Churchman G.J., 2002. Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants. *Appl. Clay Sci.* 21, 177-189.

de Paiva L.B., Morales A.R., Valenzuela Díaz F.R., 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.* 42, 8 – 24.

Favre, A., Lagaly, G., 1991. Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. *Clay Miner.* 26, 19–32.
Gopinath, S., Sugunan, S., 2007. Enzymes immobilized on montmorillonite K10: Effect of adsorption and grafting on the surface properties and the enzyme activity. *Appl. Clay Sci.* 35, 67–75.
Groisman L., Rav-Acha C., Gerstl Z., Mingelgrin U., 2004. Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays, Appl. Clay Sci. 24, 159 – 166.
Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total. Environ.* 225, 109-118.
Li J-M, Meng X-G., Hu C-W., Du J., 2009. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology* 100, 1168-1173.
Miretzky P., Cirelli A.F., 2009. Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167, 10-23.
National Research Council, Alternatives for Groundwater Cleanup, National Academy Press, Washington, DC, 1994.
Mishael Y.G., Undabeytia T., Rytwo G., Papahadjopoulos-Sternberg B., Rubin B., Nir S., 2002. Sulfometuron adsorption via alkylammonium cations adsorption as monomers and micelles on montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2856-2863.
Polubesova T., Nir S., Zadaka D., Rabinovitz O., Serban C., Groisman L., Rubin B., 2005. Water purification from organic pollutants by optimized micelle-clay systems. *Environmental Science & Technology*, 39, 2343-2348.
Polubesova T., Zadaka D., Groisman L., Nir S., 2006. Water remediation by micelle-clay system: Case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics. *Water. Res.* 40, 2369-2374.
Radian A., Mishael Y.G., 2008. Characterizing and designing polycation-clay nano-composites as a basis for imazapyr controlled release formulations. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1511-1516.
Ronen D., Graber E. R., Mingelgrin U., Gerstl Z., Weisbrod N., Dahan O., Nasser A., Lev-Wiener H., Miltau R., 2006. Assessment of Aquifer Contamination in the Nahalat Itzhak Area - Tel Aviv; Final Report - Phase II.- Israel Water Commission, *Water Quality Division*, Tel Aviv.
Shen Y.H., 2001. Preparation of organobentonite using non-ionic surfactants. *Chemosphere* 44, 989-995.
Sinegani, A.A.S., Emtizai, G., Shariamadari, H., 2005. Sorption and immobilization of cellulase on silicate clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 290, 39 – 44.
Urbansky E.T., 2002. Perchlorate as an Environmental Contaminant. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 9, 187-192.
Yao H., Zhu, J., Morgan, A.B., Wilkie, C.A., 2002. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites. *Plym. Ang. Sci.* 42, 1808-1814.

Zadaka D., Mishael Y., Polubesova T., Serban C., Nir S., 2007. Modified silicates and porous glass as adsorbents for removal of organic pollutants from water and comparison with activated carbon. *Applied Clay Science* 36, 174-181.
Zadaka D., Nir S., Radian A., Mishael G.Y., 2009. Atrazine removal from water by polycation-clay composites: effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. *Wat. Res.* 42, 1511–1516.
Zhao H., Vance G.F., 1998. Sorption of trichloroethylene by organo-clays in the presence of humic substances. *Wat. Res.* 32, 3710-3716.

4. Degradazione promossa dalla luce

4.1. Introduzione

Molte molecole organiche possono subire trasformazioni a seguito di reazioni indotte dalla luce. Infatti, se una molecola è irradiata con luce ultravioletta o visibile, un elettrone può essere promosso dall'orbitale che occupa nello stato fondamentale ad un orbitale a più alta energia. In tal caso si dice che la molecola è nello stato attivato. In questo stato la molecola è una specie chimica diversa da quella dello stato fondamentale e la sua reattività è di gran lunga superiore. Essenziale perché questo avvenga è che l'energia della radiazione assorbita sia uguale o superiore alla differenza di energia dei due orbitali coinvolti nella transizione elettronica. L'energia associata ad una radiazione dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione stessa, secondo:

$$E = hc/\lambda$$

dove
h è la costante di Planck ($6.63\ 10^{-34}$ J s)
c è la velocità della luce ($3.0\ 10^{8}$ m s^{-1})
λ è lunghezza d'onda (nm).

Se E è espressa in Kcal/mole

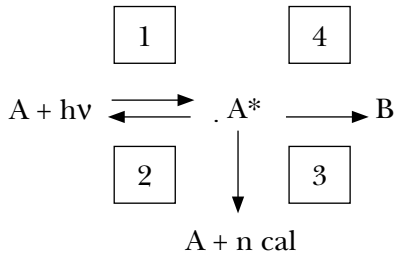
$$E \cong 28500/\lambda$$

Pertanto, alla lunghezza d'onda di 200 nm l'energia disponibile per una reazione fotochimica è di 143 Kcal/mole, a 300 nm di 95 Kcal/mole e a 420 nm di 68 Kcal/mole, etc. Va precisato che sono attive dal punto di vista fotochimico solo le radiazioni che vengono effettivamente assorbite dalla molecola. Tale tipo di informazione è facilmente ottenibile dallo spettro UV/Vis del composto in esame. Le lunghezze d'onda che possono promuovere la fotodegradazione di una molecola organica sulla superficie terrestre sono comprese nell'intervallo di 290-600 nm dello spettro solare. In questi limiti è possibile una vasta gamma di reazioni come mostrato in tabella 9.

Tabella 9. Energie di dissociazione di alcuni legami e lunghezze d'onda delle radiazioni con eguale energia

Legame	Energia di dissociazione Kcal/mole	λ nm
$CH_3CO–NH_2$	99	288
$CH_3CH_2–H$	98	291
$CH_3CO–OCH_3$	97	294
Ph–Cl	97	294
$(CH_3)_2N–H$	95	300
$H–CH_2CH_2OH$	94	303
$CH_3O–H$	91	313
Ph–Br	82	347
$PhCH_2–COOH$	68	419
$PhS–CH_3$	60	475

L'assorbimento di luce da parte di una molecola A, allo stato attivato A*, costituisce il processo fotochimico primario, il quale può dar luogo a differenti fenomeni:



1: processo fotochimico primario	2: fenomeni di luminescenza
3: disattivazione per perdita di calore	4: trasformazione chimica

In questo contesto ci occuperemo solo del processo che porta alla trasformazione chimica. C'è una grande varietà di reazioni chimiche (isomerizzazioni, riarrangiamenti, frammentazioni, etc.) a cui può sottostare una sostanza organica a seguito dell'assorbimento diretto della luce. Tale processo prende il nome di *fotolisi diretta*. In molte reazioni fotochimiche spesso si osserva che la luce viene assorbita da una molecola (detta *sensibilizzatore* o *donatore*), mentre la trasformazione chimica si verifica in un'altra molecola (detta *accettore*). In questi casi si ha evidentemente un trasferimento dell'energia di eccita-

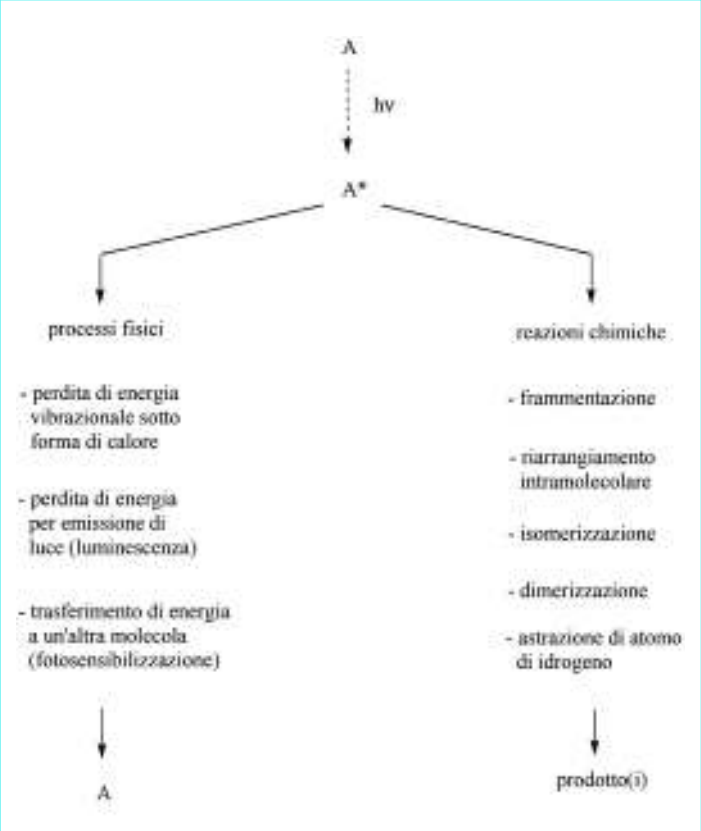


Fig. 7 Processi fisici e reazioni chimiche di un composto organico eccitato

zione dal sensibilizzatore all'accettore. Tale processo intermolecolare di *sensibilizzazione* prende il nome di *fotolisi indiretta*.
La figura 7 riassume i differenti processi fisici e chimici a cui un generico composto organico A eccitato dalla luce può andare incontro.

4.2. Fotolisi diretta

La fotodegrazione e gli altri processi degradativi (chimici e biochimici) costituiscono le uniche vere vie di rimozione di un inquinante dall'ambiente, mentre gli altri processi che non comportano trasformazione dell'inquinante si riducono ad essere un mero spostamento dell'inquinante da un comparto ambientale ad un altro. La fotolisi è una importante via di trasformazione degli inquinanti particolarmente nell'acqua, mezzo che si lascia attraversare dalla luce. Un esempio di fototrasformazione diretta, in cui l'evento fotochimico ha contribuito a limitare l'impatto ambientale è quello dell'erbicida solfonilureico azimsulfuron, usato in post-emergenza in risaia

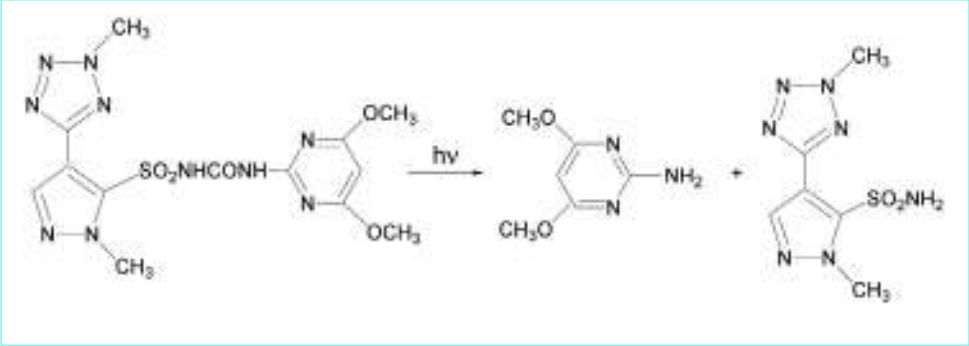


Fig. 8 Fotodegradazione diretta dell'azimsulfuron

(Pinna *et al.*, 2007). Questa molecola ha un elevato tempo di persistenza ed è potenzialmente in grado di inquinare l'ambiente acquatico. Studi di laboratorio hanno mostrato che l'azimsulfuron in acqua degrada alla luce (tempo di emivita, $t_{1/2}$ = 286 ore) circa sei volte più velocemente che al buio ($t_{1/2}$ = 1680 ore). Sia alla luce che al buio, gli unici prodotti di degradazione sono la rispettiva ammina aromatica e la solfonammide originatesi dall'idrolisi del ponte solfonilureico (figura 8).

4.3. Fotolisi indiretta e tecniche di recupero

Si è anticipato che una trasformazione fotochimica mediata da un sensibilizzatore prende il nome di "*fotolisi indiretta*". Nell'ambiente naturale esiste un'ampia varietà di composti che possono agire da sensibilizzatori come ad esempio la sostanza organica disciolta (DOM) che in seguito ad assorbimento della luce può dar luogo a specie radicaliche. Questi radicali possono a loro volta trasferire la loro energia ad altre specie chimiche rendendole più reattive.
Inoltre, alcune specie presenti nell'acqua possono velocizzare la trasformazione degli inquinanti, ovvero agiscono da *catalizzatori*. Per catalizzatore si intende un composto in grado di accelerare la velocità di reazione senza essere consumato alla fine della reazione stessa. L'effetto è tale da rendere possibili reazioni che in condizioni normali non procederebbero in maniera apprezzabile e promuovere la trasformazione di numerosi inquinanti mediante un processo di fotolisi indiretta. Le reazioni più frequentemente osservate sono le fotoossidazioni, ovvero reazioni redox nelle quali, in seguito all'assorbimento della luce, si ha trasferimento di elettroni da un donatore ad un accettore.
Si parla di *catalisi omogenea* se il catalizzatore è solubile nel mezzo di reazione, viceversa di *catalisi eterogenea* se il catalizzatore è insolubile. Una classe particolare di catalizzatori eterogenei naturali sono gli ossidi semiconduttori

(Fe_2O_3, ZnO, TiO_2, etc.) e gli ossidi isolanti (MgO, CaO, etc.) in grado di catalizzare fotodegradazioni in seguito ad assorbimento della radiazione solare. La fotoossidazione è estremamente efficace ed in un gran numero di casi porta, in tempi brevi, alla completa mineralizzazione dell'inquinante ($H_2O + CO_2$) e quindi alla sua scomparsa definitiva dall'ambiente. Le tecniche di fotoossidazione sono, pertanto, un valido ausilio per il recupero di corpi idrici inquinati. I processi di fotoossidazione, sia in fase omogenea che eterogenea, prevedono differenti sistemi di reazione (H_2O_2/UV, O_3/UV, H_2O_2/O_3/UV, foto-Fenton e TiO_2/UV-Vis) tutti accomunati dalla produzione di radicali ossidrilici ($OH^{\cdot}$), specie altamente reattive che mineralizzano la maggior parte delle molecole organiche in tempi molto ridotti. In particolare, tra le tecniche che utilizzano la luce solare e per questo definite SAOPs (Solar Advanced Oxidation Processes), la fotocatalisi eterogenea mediata dell'ossido di titanio (TiO_2, Herrmann, 1999), e il processo foto-Fenton, si sono rivelate tra le più utilizzate nel risanamento delle acque potabili.
Generalmente, la fotodegradazione in catalisi eterogenea (Serpone *et al.*, 1989) di un inquinante in ambiente acquoso prevede i seguenti stadi:
- attivazione del catalizzatore da parte della luce;
- trasferimento dell'inquinante dalla fase acquosa alla superficie del catalizzatore;
- adsorbimento dell'inquinante sulla superficie del catalizzatore;
- reazione fotocatalitica in fase adsorbita;
- desorbimento dei prodotti di degradazione dalla superficie del catalizzatore.

In figura 9 si riporta la fotodegradazione indiretta mediata dal TiO_2 dell'erbicida azimsulfuron. In questo caso si osserva la completa mineralizzazione dell'inquinante dopo 22 ore di irraggiamento (Pinna *et al.*, 2007).
La tecnica foto-Fenton (sia in fase omogenea che eterogenea) sfrutta la reazione di Fenton, l'addizione di H_2O_2 a sali di Fe^{2+}, ed è fortemente accelerata da irradiazione nell'intervallo UV–Vis.
Il processo globale foto-Fenton, consiste nella combinazione delle seguenti reazioni:
-produzione di radicali ossidrilici ad opera del Fe^{2+};
-decomposizione dell'acqua ossigenata;
-mineralizzazione dell'inquinante.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet}$$

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2\ O_2$$

$$\text{Inquinante organico} + O_2 \xrightarrow{OH^{\bullet}} CO_2 + H_2O + \text{acidi minerali}$$

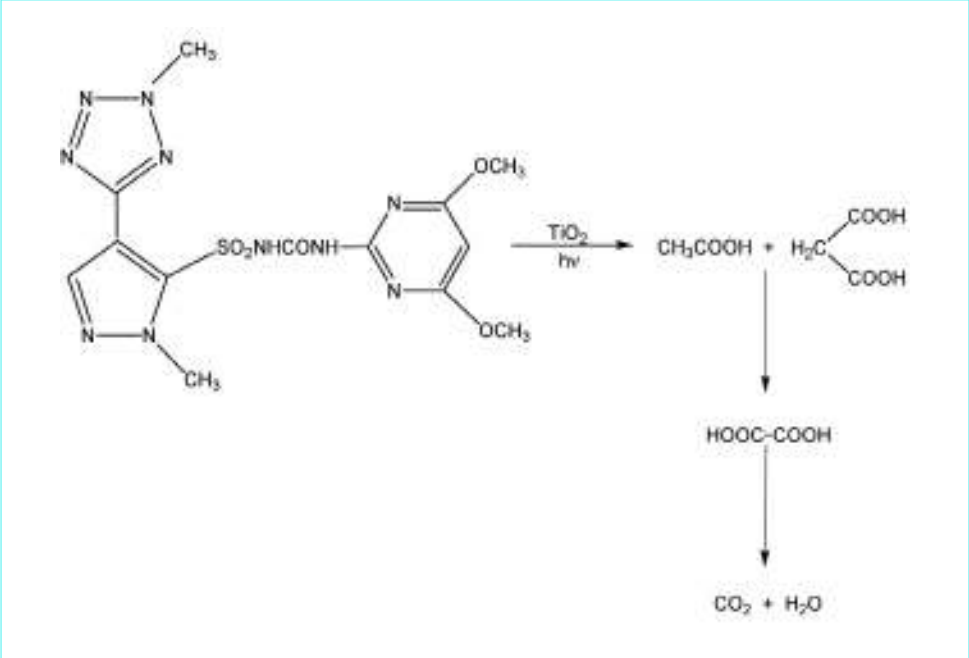


Fig. 9 Fotodegradazione indiretta dell'azimsulfuron

La foto-Fenton è stata applicata con buoni risultati nel risanamento di acque contaminate da numerosi agrofarmaci (Oller *et al.*, 2006). Confrontata ad altri agenti ossidanti, l'acqua ossigenata è meno costosa e non inquinante dato che si decompone in acqua e ossigeno. In aggiunta, il ferro (II) è un catalizzatore poco costoso e scarsamente tossico. In alcuni casi (Maldonado *et al.*, 2007) la tecnologia foto-Fenton si è rivelata addirittura più efficace della fotocatalisi mediata dall'ossido di titanio.
Entrambe le tecnologie sono a basso costo, scarsamente inibite dalla presenza di ioni presenti nell'acqua e attive nei confronti dei composti alogenati, talvolta molto tossici per i microorganismi utilizzati nella depurazione biologica delle acque. Inoltre, le suddette tecniche, oltre che di per se stesse efficaci nei confronti di composti scarsamente biodegradabili, possono essere integrate con altre metodologie degradative, in particolare biologiche, accrescendone l'efficienza (Sarria *et al.*, 2002).

Riferimenti bibliografici

Herrmann J., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamental and application to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today, 53, 115-129.

Maldonado M.J., Passarinho P.C., Oller I., Gernjak W., Fernandèz P., Blanco J., Malato S., 2007. Photocatalytic degradation of EU priority substances: a comparison between TiO_2 and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 185, 354-363.

Oller I., Gernjac W., Maldonado M.I., Perez-Estrada L.A., Sanchez-Perez J.A., Malato S., 2006. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. J. Hazardous Materials B, 138, 507-517.

Pinna M.V., Zema M., Gessa C., Pusino A., 2007. Structural elucidation of phototransformation products of azimsulfuron in water. J. Agric. Food Chem., 55, 6659-6653.

Sarria V., Parra S., Adler N., Peringer P., Benitez N., Pulgarin C., 2002. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. Catal. Today, 76, 301-315.

Serpone N., Pelizzetti E. (Eds.), 1989. Photocatalysis, Fundamentals and Applications, Wiley, New York.

5. Riciclo delle acque reflue trattate per l'uso irriguo

5.1. Introduzione

La grave mancanza d'acqua, la contaminazione delle risorse idriche, l'elevata densità di popolazione delle aree urbane e l'impiego di una agricoltura irrigua altamente intensiva, rendono indispensabili nelle aree aride o semiaride il trattamento ed il riutilizzo delle acque reflue. L'acqua reflua trattata (ART) costituisce una fonte di acqua rinnovabile e maggiormente disponibile e rappresenta una soluzione parziale al problema della scarsità idrica.
Con lo scopo d'incrementare la ART usata nelle pratiche irrigue è in via di preparazione un regolamento che dovrà essere sottoposto all'attenzione degli organi decisionali nazionali ed europei.
Il Regolamento proposto include limiti per 38 parametri biologici e chimici classificati in tre gruppi:

- **Sostanze organiche, nutrienti ed agenti patogeni**: domanda biochimica di ossigeno (BOD), solidi sospesi totali (TSS), domanda chimica di ossigeno (COD), *Coliformi Fecali*, ossigeno disciolto (DO), cloro residuo, oli/idrocarburi totali, pH, azoto totale, azoto ammoniacale e fosforo totale.
- **Sali**: conducibilità elettrica (CE), rapporto di adsorbimento del sodio (SAR), cloruri, sodio, boro e fluoruri.
- **Oligoelementi**: arsenico, bario, mercurio, cromo, nichel, selenio, piombo, cadmio, zinco, ferro, rame, manganese, alluminio, molibdeno, vanadio, berillio, cobalto, litio, e cianuri.

5.2. Potenziali rischi

Concentrazione totale di sali - Effetto osmotico
Un eccesso di salinità nella rizosfera si ripercuote negativamente sulle produzioni agricole, provocando la riduzione generale della crescita delle piante. La riduzione del potenziale osmotico esterno, dovuta ad elevate concentrazioni saline, tende a ridurre il divario tra il potenziale dell'acqua esterna (nel suolo) e interna (nella pianta). Lo stress salino aumenta essenzialmente l'energia che deve essere spesa dalle piante per estrarre l'acqua dal suolo e per apportare le modifiche biochimiche necessarie per la crescita, rispetto a condizioni di non-salinità. Gli effetti di stress idrico e di crescita ridotta sono analoghi a quelli prodotti dalla siccità. Quando la concentrazione salina nella soluzione del terreno supera un valore di soglia, la velocità di crescita e le dimensioni finali della maggior parte delle piante diminuisce progressivamente.

Tossicità specifica
La tossicità è un problema differente da quello che deriva dalla elevata salinità (effetto osmotico), in quanto si verifica all'interno della pianta stessa e

non è causata da carenza d'acqua. Di solito, effetti tossici si verificano quando alcuni ioni sono assorbiti con l'acqua del suolo e si accumulano nelle foglie durante la traspirazione, in misura tale da costituire un danno per la pianta. Il grado di danneggiamento dipende dal tempo, dalla concentrazione, dalla sensibilità delle colture e dall'acqua necessaria alle coltivazioni. Gli ioni tossici più comuni sono i cloruri, il boro ed il sodio.

Cloruri

La maggior parte delle coltivazioni erbacee non sono particolarmente sensibili ai cloruri, a differenza delle specie di piante legnose. La tolleranza varia da specie a specie e, all'interno della stessa specie, tra le diverse varietà.
Nel suolo, la concentrazione dei sali solubili non dipende soltanto dalla concentrazione dei cloruri nelle acque di irrigazione, ma anche da altri fattori come la tessitura del terreno, l'evapotraspirazione e la gestione dell'irrigazione.
La concentrazione dei cloruri in ART è correlata ai valori di CE. I campionamenti di acqua dolce ad uso civile hanno rivelato un valore di concentrazione di cloruri pari a 80-100 mg L^{-1}. Le acque di scarico industriali contengono cloruri a concentrazioni maggiori in base ai processi industriali ed al tipo di utilizzo a cui è soggetta l'acqua in fabbrica.

Boro

Il boro è un elemento essenziale per la normale crescita delle piante e ha differenti funzioni, è necessario per la divisione cellulare, per l'estensione dei tessuti radicali e gioca un ruolo importante nel trasporto di zucchero. La carenza di boro provoca cambiamenti anatomici, fisiologici e biochimici nelle piante.
Nella maggior parte delle specie vegetali, i sintomi di intossicazione del boro sono simili e le foglie più vecchie sono le prime a mostrare tali effetti. Questi includono la clorosi, la necrosi delle estremità e delle punte delle foglie ed, in alcuni casi, la clorosi delle aree tra le nervature fogliari. Una grave tossicità causa la caduta delle foglie ed, eventualmente, la morte delle piante.
Il boro è assorbito dalle piante unicamente attraverso le radici dalla soluzione del suolo. Il trasporto del boro dalle radici alle foglie avviene attraverso le cellule dello xilema ed è quasi totalmente influenzato dal gradiente dell'acqua prodotto durante la traspirazione. Si è notato che la concentrazione del boro nelle foglie è direttamente proporzionale alla sua concentrazione nella soluzione del suolo. Inoltre, è stata riscontrata una elevata correlazione fra le rese di coltivazione e la quantità di boro contenuta nelle foglie.
La risposta delle colture alla concentrazione del boro contenuto sia in acqua di irrigazione che nella soluzione del suolo, è varia. Di conseguenza, sono state pubblicate tabelle che definiscono la sensibilità delle piante al boro contenuto.
Il boro presente nel terreno può essere classificato in tre gruppi: (i) boro

presente in minerali primari; (ii) boro adsorbito su minerali argillosi, ossidi e sostanza organica, e (iii) boro disciolto nella soluzione del suolo. L'adsorbimento influenza la quantità di boro solubile che è disponibile per le colture. La tossicità del boro dipende principalmente dalla sua concentrazione nella soluzione del suolo piuttosto che dalla sua quantità totale presente nel terreno. I siti di adsorbimento del boro fungono da riserve e lo rilasciano nella soluzione del suolo in base a diversi fattori che influenzano la sua disponibilità.

Influenza sulle proprietà fisiche del suolo

Una buona qualità dell'acqua è influenzata anche da una concentrazione eccessiva di sodio che può causare il deterioramento della struttura del suolo. Quando la quantità di sodio diventa eccessiva, le particelle di minerali del terreno tendono a disperdersi e si riduce così la capacità dell'acqua d'infiltrarsi. Ciò diventa un problema quando, in seguito alla ridotta capacità di infiltrazione, le colture non sono adeguatamente rifornite di acqua o quando il profilo del terreno ha una conducibilità idraulica così bassa da non permettere un drenaggio adeguato. Il rapporto di adsorbimento del sodio (SAR) dell'acqua d'irrigazione rappresenta un buon indicatore della quantità di sodio che potrà accumularsi nel suolo.

In terreni in cui è utilizzata acqua di riciclo, la conducibilità idraulica (HC) può essere ridotta. Le cause di tali cambiamenti possono essere fisiche, biologiche o chimiche.

I **meccanismi fisici** comprendono il rilascio di bolle d'aria intrappolate nell'acqua, la sedimentazione dei solidi sospesi in acqua e la disintegrazione progressiva degli aggregati del suolo. Si è constatato che l'impermeabilizzazione dello strato superficiale del terreno deriva dall'accumulo dei solidi sospesi portati con l'acqua irrigua.

I processi, attraverso i quali gli **organismi viventi**, in particolare i batteri, influenzano la HC del suolo sono i seguenti: produzione di fango e suo accumulo in condizioni anaerobiche, produzione di gas derivante soprattutto da batteri denitrificanti ed eventualmente da metanogeni, intasamento dei pori del suolo dovuto a cellule batteriche.

I **fenomeni chimici** che interessano le caratteristiche idrauliche del suolo includono i cambiamenti nelle sue proprietà di rigonfiamento e la dispersione delle particelle colloidali. Per quanto riguarda i possibili effetti sul terreno della sostanza organica disciolta (DOM) nelle acque di riciclo, una serie di studi ha dimostrato che la presenza delle sostanze umiche aumenta il rigonfiamento delle particelle argillose del suolo.

Idrofobicità

In terreni irrigati con ART, la componente verticale del flusso è più grande di quella orizzontale. In altre parole, la forma della superficie bagnata che si crea sotto il gocciolatoi durante l'irrigazione con ART è lunga e stretta

rispetto a quella creata nel suolo irrigato con acqua pura. Perciò, in campi irrigati con ART i gocciolatoi devono essere possibilmente disposti più densamente al fine di garantire la sovrapposizione delle zone bagnate.
I materiali organici idrofobici, che penetrano nel suolo con la ART, si accumulano nello strato superficiale del terreno (meno di 2 cm di profondità). Questi materiali possono modificare il modo in cui l'acqua si distribuisce all'interno del suolo. Il grado di idrorepellenza è altamente correlato con l'area superficiale specifica, infatti, più bassa è questa caratteristica, più elevata è la repellenza. Una superficie a più bassa area specifica ha maggiore probabilità di essere occlusa dalla sostanza organica e quindi presenta elevata idrorepellenza.

Influenza sul sistema di irrigazione
Grazie alla maggiore efficienza nella distribuzione dell'acqua, la microirrigazione è una tecnologia molto utilizzata in agricoltura. Una delle principali problematiche legate alla microirrigazione è la maggiore possibilità di contaminazione dei tubi e dei dispositivi di distribuzione, ed in particolare l'intasamento degli emettitori (i micro sprinkler ed i gocciolatoi).
Si possono distinguere quattro tipi di meccanismi interconnessi d'incrostazione dei dispositivi d'irrigazione: (i) intasamento dei condotti stretti a causa della presenza di solidi sospesi nell'acqua d'irrigazione; (ii) incrostazione dovuta alla precipitazione di sali a bassa solubilità (ad esempio carbonato, fosfato, solfato), (iii) adsorbimento, mediante interazione idrofobica, delle macromolecole organiche colloidali o solubili (ad esempio, sostanze umiche, prodotti microbici solubili, detriti cellulari), e (iv) incrostazioni biologiche dovute alla formazione di biofilm e alla crescita delle alghe.

5.3. Conclusioni

I paragrafi precedenti hanno chiarito la necessità di mantenere alta la qualità dell'acqua distribuita attraverso il sistema d'irrigazione al fine di evitare danni alle colture e garantire un riutilizzo sostenibile della ART. Parte della ART usata per irrigare può ruscellare nelle acque superficiali o lisciviare nelle sorgenti sotterranee. Ciò rende ancora più drammatica l'importanza di migliorare e controllare la qualità dell'acqua lungo tutto il suo percorso.
Ciascun inquinante, in funzione delle sue proprietà chimiche, necessita di differenti modalità di trattamento. Alcuni possono essere rimossi con il trattamento primario, per altri occorre utilizzare trattamenti supplementari. La scelta del trattamento specifico si baserà su differenti criteri quali i costi, la convenienza, la fattibilità, ecc.
In ogni caso, l'acqua reflua trattata è una fonte potenzialmente importante di acqua per l'irrigazione nelle regioni aride e semiaride. Il suo utilizzo in agricoltura rappresenta un metodo interessante di riciclo e migliora l'equilibrio globale dell'acqua. Tuttavia, la scarsa qualità dell'acqua derivante dai

trattamenti primari rappresenta uno dei principali fattori limitanti l'uso di ART in irrigazione. Il regolamento in corso di preparazione dovrebbe ridurre la possibilità di danneggiare le colture, i suoli, le sorgenti d'acqua e l'ambiente, promuovendo un uso sostenibile della ART.

Riferimenti bibliografici

Adin, A., 1986. Problems associated with particulate matter in water reuse for agricultural irrigation and their prevention. *Water Sci. Technol.* 18:185-95.

Asano, T. 1998. Wastewater reclamation, recycling, and reuse: An introduction. In: Wastewater Reclamation and Reuse (T. Asano, Ed.). Water Quality Management Library. Vol. 10. Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster – Basel.

Asano, T., Burton F.L., Leverenz H.L., Tsuchihashi R., Tchobanoglous G., 2007. Water reuse: issues, technologies and applications McGraw Hill Inc., New York, NY.

Ayers R.S., Westcot D.W., 1994. Water Quality for Agriculture. FAO Irrigation and Drainage Paper 29, Rev. 1. FAO, United Nations, Rome, 174 pp.

Gupta, U.C., 1993. Deficiency and toxicity levels of boron in plants. In: UC Gupta (ed.) Boron and Its Role in Crop Production. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., pp 147-156.

Hoffman, G.J., Rhoades J.D., Letey J., Sheng F., 1990. Salinity Management. In G.J. Hoffman, T.A. Howell, and K.H. Solomon (eds.). Management of Farm Irrigation Systems. St. Joseph, MI: The American Society of Agricultural Engineers, pp 667-715.

Keren, R., Bingham F.T., Rhoades J.D., 1985. Plant uptake of boron as affected by boron distribution between liquid and solid phases in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:297-302.

Levy, G.J., Rosenthal A., Tarchitzky, Shainberg I., Chen Y., 1999. Organic matter load in reclaimed wastewater used J. for irrigation and soil hydraulic conductivity. *J. Environ. Qual.* 28:1658-1664.

Maas, E.V., 1984. Salt tolerance of plants. In: B.R. Christie (ed.). Handbook of Plant Science in Agriculture. Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 57-75.

Maas, E.V., 1985. Crop tolerance to saline sprinkling waters. *Plant and Soil* 89:273-284.

Nadav, I., Tarchitzky J., Lowengart-Aycicegi A., Chen. Y., 2009. Water repellency induced by wastewater irrigation: physico-chemical characterization and quantification (Submitted to Geoderma)

Nakayama, F.S., Bucks D.A., 1991. Water quality in drip/trickle irrigation. *Irrig. Sci.* 12:187-192.