



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Processi Industriali)

**USO DELL' OZONO NEL TRATTAMENTO
DI ACQUE REFLUE DI CANTINE**

Relatore: Prof. Lino Conte

Tutor aziendale: Dott. Cristian Carboni

Laureando: Davide Andriollo

Anno accademico: 2011-2012

Sommario

INTRODUZIONE	5
CAPITOLO 1	6
ACQUE REFLUE DI CANTINE	6
1.1 GENERALITÀ	6
1.2 CENNI SULLA NORMATIVA ITALIANA VIGENTE	6
1.3 TRATTAMENTI SU ACQUE REFLUE.....	8
CAPITOLO 2	14
L'OZONO	14
2.1 PROPRIETÀ E STRUTTURA DELL'OZONO	14
2.2 PRODUZIONE DELL'OZONO	15
2.3 L'USO DELL'OZONO NEL TRATTAMENTO DELLE ACQUE.....	16
2.4 LA DECOMPOSIZIONE DELL'OZONO IN ACQUA	19
2.5 MECCANISMI DI REAZIONE DELL'OZONO	21
2.6 PROCESSO DI NITRIFICAZIONE DA PARTE DELL'OZONO.....	24
CAPITOLO 3	27
PARTE SPERIMENTALE	27
3.1 DESCRIZIONE DEL PROGETTO	27
3.2 MATERIALI E METODI UTILIZZATI.....	27
3.3 TRATTAMENTI DEL SIERO DEL CASEIFICIO TOMASONI.....	28
3.4 TRATTAMENTI DELLE ACQUE REFLUE DELL'AZIENDA VINICOLA ZONIN	29
3.5 TRATTAMENTI DELLE ACQUE REFLUE DELL'AZIENDA VINICOLA ALDEGHERI	30
CONCLUSIONI	33
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	35

Introduzione

Il presente elaborato è il risultato del lavoro di tirocinio svolto presso l'azienda "Aslan s.r.l.", sita a Padova in corso Stati Uniti 18/B.

La società "Aslan s.r.l." opera nella realizzazione e commercializzazione di tecnologie per la sanificazione e disinfezione con ozono e altre tecnologie e servizi a basso impatto ambientale, anche attraverso attività di sviluppo e studio. Aslan è una azienda che lavora esclusivamente sulle tecnologie con ozono e che garantisce un servizio completo (dalla ricerca applicata, alla produzione, alla commercializzazione, alla manutenzione).

Uno dei più importanti ambiti di applicazione nei quali questa azienda è coinvolta è quello del trattamento delle acque reflue. Nello specifico, Aslan sta partecipando come consulente esterno al progetto H₂Ozone promosso da Veneto Agricoltura ed in particolare dall' Istituto per la Qualità e le Tecnologie Agroalimentari. Numerosi enti ed aziende stanno collaborando, tra cui Az. Agr. Bovo Rino e Francesco, Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per la Protezione delle Piante (IPP) sede di Bari, Cantina Aldegheri, Casa Vinicola Zonin, Caseificio Tomasoni.

L'obiettivo di tale progetto è quello di sviluppare una tecnologia innovativa che consenta l'uso dell'ozono per il riutilizzo di reflui dell'industria agroalimentare (con particolare riferimento ai settori vitivinicolo e lattiero caseario) a fini irrigui, garantendo un significativo risparmio in termini di costi di impianto e di consumi energetici.

Nello specifico ho collaborato con il responsabile tecnico-scientifico di Aslan nell'analizzare i risultati delle analisi finora effettuate, in particolare presso le aziende vinicole che hanno partecipato al progetto di ricerca.

Capitolo 1

Acque reflue di cantine

1.1 Generalità

Le acque reflue da produzione di vino, sono principalmente originate da operazioni di lavaggio durante la pressatura dell'uva e dal risciacquo dei serbatoi per la fermentazione, delle botti, bottiglie e altre attrezzature e superfici. Volumi e carichi di inquinamento cambiano in modo significativo durante l'anno, in relazione al periodo di lavorazione (vendemmia, raccolta, imbottigliamento), alle tecnologie usate e al tipo di vino prodotto. Le cantine hanno attività stagionali e la produzione di acque reflue si verifica principalmente durante la raccolta dell'uva e la produzione del vino. L'acqua reflua può essere trattata quando viene prodotta, oppure può essere depositata (generalmente dopo filtrazione) e trattata nei mesi successivi. Gli obiettivi della gestione delle acque reflue sono di evitare l'inquinamento dell'ambiente circostante e di sfruttare le opportunità di riutilizzo dell'acqua. La riduzione del grado di inquinamento dell'acqua in termini di domanda biochimica di ossigeno (BOD) o domanda chimica di ossigeno (COD), sono i più importanti parametri delle acque reflue che è necessario monitorizzare. Il contenuto organico delle acque reflue delle cantine è composto da zuccheri altamente solubili, alcoli, acidi e componenti ad alto peso molecolare (polifenoli, tannini e lignine) non facilmente rimovibili solamente con processi fisici. Ci sono diversi tipi di sistemi di trattamento per le acque reflue di cantine. La crescente domanda di processi industriali ambientalmente compatibili, sia da parte dei consumatori che da parte delle autorità legislative, insieme all'alto costo attuale, stanno portando alla definizione di nuovi approcci innovativi nei trattamenti delle acque reflue.

1.2 Cenni sulla normativa italiana vigente

La valutazione tecnica e la progettazione di un sistema di trattamento delle acque non può prescindere dal riferimento normativo che ne regola l'utilizzo e fissa i parametri che debbono essere rispettati. Il Decreto Ministeriale 185/03, nella sostanza confermato dal decreto 152 del 2006, regola il riutilizzo delle acque reflue, limitando il prelievo delle acque superficiali e sotterranee, riducendo l'impatto degli scarichi sui fiumi e favorendo il risparmio idrico, mediante l'utilizzo multiplo delle acque di depurazione. Secondo il Decreto il riutilizzo deve avvenire in condizioni di sicurezza per l'ambiente, evitando alterazioni agli

ecosistemi, al suolo ed alle colture, nonché rischi igienico-sanitari per la popolazione. Inoltre, il riutilizzo irriguo deve essere realizzato con modalità che assicurino il risparmio idrico. Nel riutilizzo sono considerate ammissibili le seguenti destinazioni d'uso:

- uso irriguo: per l'irrigazione di colture destinate sia alla produzione di alimenti per il consumo umano ed animale sia a fini non alimentari, nonché per l'irrigazione di aree destinate al verde o ad attività ricreative o sportive
- uso civile: per il lavaggio delle strade nei centri urbani; per l'alimentazione dei sistemi di riscaldamento o raffreddamento; per l'alimentazione di reti duali di adduzione, separate da quelle delle acque potabili, con esclusione dell'utilizzazione diretta di tale acqua negli edifici a uso civile, ad eccezione degli impianti di scarico nei servizi igienici
- uso industriale: come acqua antincendio, di processo, di lavaggio e per i cicli termici dei processi industriali, con l'esclusione degli usi che comportano un contatto tra le acque reflue recuperate e gli alimenti o i prodotti farmaceutici e cosmetici

Il riutilizzo irriguo delle acque reflue recuperate deve essere realizzato con modalità che assicurino il risparmio idrico, non può superare il fabbisogno delle colture ed è comunque subordinato al rispetto del codice di buona pratica agricola. Gli apporti d'azoto derivanti dal riutilizzo d'acque reflue concorrono al raggiungimento dei carichi massimi ammissibili e alla determinazione dell'equilibrio tra il fabbisogno d'azoto delle colture e l'apporto d'azoto proveniente dal terreno e dalla fertilizzazione.

Nell'Allegato 5 - Limiti di emissione degli scarichi idrici - del Decreto Legislativo 3/4/2006 n.152 sono riportati i "Valori limite di emissione in acque superficiali", Tabella 1.1.

TABELLA 1.1 Valori limite di emissione in acque superficiali

Parametro/Sostanza	unità di misura	Scarico in acque superficiali
Ph		5,5 - 9,5
Colore		non percettibile con diluizione 1:20
Odore		non deve essere causa di molestie
Materiali grossolani		Assenti
Solidi sospesi totali	mg/L	80
BOD (come O ₂)	mg/L	40
COD (come O ₂)	mg/L	160
Alluminio	mg/L	1
Arsenico	mg/L	0,5
Bario	mg/L	20
Boro	mg/L	2
Cadmio	mg/L	0,02

Cromo totale	mg/L	2
Cromo VI	mg/L	0,2
Ferro	mg/L	2
Manganese	mg/L	2
Mercurio	mg/L	0,005
Nichel	mg/L	2
Piombo	mg/L	0,2
Rame	mg/L	0,1
Selenio	mg/L	0,03
Stagno	mg/L	10
Zinco	mg/L	0,5
Cianuri totali (come CN)	mg/L	0,5
Cloro attivo libero	mg/L	0,2
Solfuri (come S)	mg/L	1
Solfiti (come SO ₂)	mg/L	1
Solfati (come SO ₃)	mg/L	1000
Cloruri	mg/L	1200
Fluoruri	mg/L	6
Fosforo totale (come P)	mg/L	10
Azoto ammoniacale (come NH ₄)	mg/L	15
Azoto nitroso (come N)	mg/L	0,6
Azoto nitrico (come N)	mg/L	20
Grassi e olii animali/vegetali	mg/L	20
Idrocarburi totali	mg/L	5
Fenoli	mg/L	0,5
Aldeidi	mg/L	1
Solventi organici aromatici	mg/L	0,2
Solventi organici azotati	mg/L	0,1
Tensioattivi totali	mg/L	2
Pesticidi fosforati	mg/L	0,10
Pesticidi totali (esclusi i fosforati)	mg/L	0,05
tra cui:		
- aldrin	mg/L	0,01
- dieldrin	mg/L	0,01
- endrin	mg/L	0,002
- isodrin	mg/L	0,002
Solventi clorurati	mg/L	1

1.3 Trattamenti su acque reflue

In questo paragrafo si fornisce una panoramica sulle tecnologie attualmente più utilizzate per il trattamento delle acque reflue; ad esclusione del processo di “ossidazione chimica” che verrà esaminato in seguito più approfonditamente.

a) Trattamento chimico-fisico

I processi di sedimentazione, flottazione o filtrazione sono usati nella fase iniziale della separazione solido-liquido mentre la coagulazione e la flocculazione facilitano la rimozione dei solidi sospesi e delle particelle colloidali. La coagulazione è la destabilizzazione di particelle colloidali realizzata tramite l'aggiunta di un reagente chimico chiamato coagulante. La flocculazione è invece l'agglomerazione di particelle destabilizzate in microfloc e poi in fiocchi grossolani detti floc che si possono depositare. L'aggiunta di un flocculante o di un catalizzatore della flocculazione può promuovere la formazione dei floc.

I fattori che possono promuovere la coagulazione-flocculazione sono il gradiente di velocità, il tempo ed il pH.

b) Ultrafiltrazione delle acque reflue

L'ultrafiltrazione consiste nell'applicazione di una pressione che forza il liquido in ingresso attraverso una membrana con pori di circa 0,002-0,1 μm di diametro.

L'ultrafiltrazione rimuove tutte le specie microbiologiche, compresi alcuni virus e materiali umici.

Questa tecnica di filtrazione possiede vari vantaggi:

- nessun bisogno di utilizzare additivi
- buona qualità dell'acqua trattata e costanza in termini di rimozione di particelle solide e di microbi
- compattezza del processo e dell'impianto
- semplicità dell'automatizzazione

È da tenere presente però che lo sporco della membrana impedisce un'ampia diffusione della metodologia.

c) Nanofiltrazione

La nanofiltrazione delle acque reflue è un processo di rimozione di inquinanti, realizzata mediante passaggio del fluido attraverso un mezzo impermeabile al solido con pori che misurano circa 0,001 μm .

Per far fluire l'acqua attraverso questi pori è richiesta una pressione più alta di quella necessaria per l'ultrafiltrazione.

d) Osmosi inversa

L'osmosi inversa è il processo in cui si forza il passaggio delle molecole di solvente dalla soluzione più concentrata alla soluzione meno concentrata ottenuto applicando alla soluzione più concentrata una pressione maggiore della pressione osmotica. In pratica, l'osmosi inversa viene realizzata con una membrana che trattiene il soluto da una parte impedendone il passaggio e permette di ricavare il solvente puro dall'altra.

L'osmosi inversa è utilizzata nel trattamento dell'acqua, sia per la desalinizzazione, sia per la rimozione di tracce di fosfati, calcio e metalli pesanti, nonché pesticidi, materiali radioattivi e di quasi tutte le molecole inquinanti.

In figura 1.2 sono riportate le dimensioni del materiale rimovibile con i diversi processi di filtrazione.

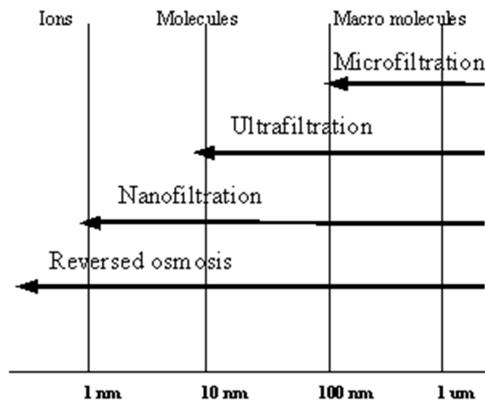


FIGURA 1.1 Classificazione dei metodi di filtrazione

e) Scambio ionico

Lo scambio ionico è un processo di purificazione ad opera di resine a scambio ionico che sono costituite da polimeri ad alta porosità con gruppi funzionali.

Gli scambiatori ionici si distinguono in cationici, anionici, e anfoteri, a seconda che scambino rispettivamente ioni carichi positivamente, ioni carichi negativamente, o entrambi. Gli scambiatori anfoteri sono poco utilizzati, in quanto si ottiene una maggiore efficienza rispetto alle resine anfotere in letti misti dove siano presenti scambiatori anionici e cationici contemporaneamente, oppure in un trattamento in due stadi attraverso un letto di scambiatori anionici seguito da un letto di scambiatori cationici (o viceversa).

f) Adsorbimento su carbone attivo

Tale adsorbimento è un processo dove il carbone attivo è usato per la rimozione di sostanze inquinanti presenti nell'acqua. Il carbone attivo è prodotto in modo da avere una superficie interna molto grande (500 - 1500 m²/g). Esso esiste in due varianti: Carbone Attivo in Polvere e Carbone Attivo Granulare; la seconda è la più usata nel trattamento delle acque.

g) Disinfezione tramite luce UV

Sono noti gli effetti battericidi della luce ultravioletta: le specifiche lunghezze d'onda che provocano un'azione battericida sono situate tra 240 e 280 nm con un picco alla lunghezza d'onda di 265 nm e sono note come UV-C.

Quando un microrganismo è esposto a tali radiazioni i nuclei delle cellule sono modificati a tal punto che la divisione cellulare, e quindi la riproduzione, sono inibite.

h) Trattamento biologico con fanghi attivi

I depuratori a fanghi attivi basano il loro funzionamento sull'ossidazione biologica da parte di una sospensione in acqua di biomassa batterica attiva, solitamente sotto forma di fiocchi. Tali impianti sono i più diffusi fra i sistemi di trattamento di acque reflue sia in piccoli che in grandi impianti.

Diventa importante nel processo di depurazione il concetto di carico del fango : “quantità di massa organica che si può introdurre giornalmente, riferita alla massa di fango attivo, senza peggiorare l'efficienza di depurazione”.

Tali depuratori sono realizzati in modo da rendere possibile un elevato sviluppo di microrganismi aerobici capaci di compiere la stessa trasformazione in uno spazio assai ristretto ed in un tempo molto più ridotto, grazie ad un afflusso d'aria costante tramite aerazione forzata. In tali condizioni i batteri sono in grado di separare per degradazione gli inquinanti organici presenti, poi rimossi per sedimentazione.

i) Depurazione a filtro percolatore

Il depuratore biologico basa il suo funzionamento sullo spandimento regolare dall'alto verso il basso delle acque reflue, su un letto di percolazione formato da più strati di materiale drenante (pietrisco, materiale plastico etc.), che consente di riprodurre lo stesso ambiente microbiologico presente in natura.

I depuratori a filtri percolatori possono essere costruiti in cemento, in materiale plastico o in vetroresina.

I filtri percolatori sono costruiti in due tipologie:

- filtri percolatori aerobici
- filtri percolatori anaerobici

Nei filtri percolatori anaerobici si rende necessaria l'istallazione a valle, di una ulteriore sedimentazione (fossa Imhoff) per il trattamento dei fanghi adesi che si sono staccati dalla sezione anaerobica interna del filtro e fuoriescono da esso verso il corpo recettore.

Nella fase iniziale che può durare da qualche settimana a qualche mese la depurazione nei depuratori a letto percolatore, può non aver luogo alla massima efficienza finché sul materiale filtrante non si forma una pellicola biologica composta dalle colonie batteriche.

Dopo la prima fase di entrata in funzione invece le caratteristiche di tale sistema, permettono di ottenere un grado di depurazione ottimale anche con carichi idrici elevati.

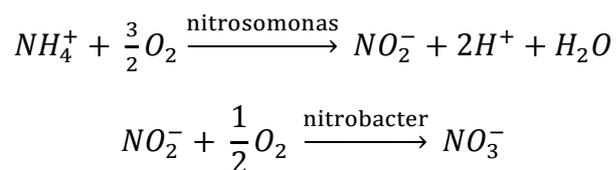
j) Reattore biologico a membrana (MBR)

I reattori biologici a membrana derivano dall'accoppiamento del tradizionale processo biologico a fanghi attivi con i processi di filtrazione a flusso trasversale su membrana porosa. Quindi a differenza di un tradizionale sistema di depurazione a fanghi attivi la separazione dei fanghi dal permeato non avviene mediante sedimentazione ma attraverso filtrazione con moduli a membrane. Di norma, si adotta un sistema di aereazione locale per prevenire l'accumulo del fango nelle membrane che subiscono comunque periodici cicli di lavaggio.

k) Processi di nitrificazione e denitrificazione biologica

Attualmente nella maggior parte degli impianti di rimozione dell'azoto dagli effluenti di processi industriali e da scarichi agricoli è adottata la nitrificazione-denitrificazione biologica.

La nitrificazione biologica consiste nell'ossidazione biochimica dell'azoto ammoniacale per mezzo di batteri nitrificanti autotrofi (batteri chemiosintetici, in quanto utilizzano l'energia ricavata dalla rottura dei legami chimici per produrre autonomamente il materiale biorganico per il loro sostentamento). Il processo può essere condotto in reattori a film biologico (filtri percolatori e bio-dischi) o in reattori con biomassa in fase dispersa (impianti a fanghi attivati). In un primo tempo l'azoto organico dell'influenta viene rapidamente trasformato in composto ammonico e successivamente l'azoto ammonico viene portato ad azoto nitrico ad opera dei batteri nitrosomonas e nitrobacter, rispettivamente. Le reazioni sono le seguenti:

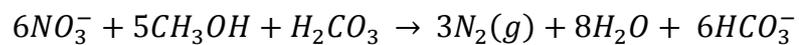


Durante la nitrificazione avviene anche una rimozione delle sostanze organiche, come in un normale processo bioossidativo.

Il processo biologico di denitrificazione causa la conversione dei nitrati ad azoto gas, con l'ausilio di numerosi batteri quali i Pseudomonas, Micrococcus, Achromobacter e Bacillus che utilizzano l'ossigeno dei nitriti o nitrati per la respirazione in condizioni anossiche. Tali organismi sono di tipo facoltativo potendo utilizzare anche l'ossigeno, se presente.

In pratica si ricorre a lenta agitazione meccanica o si insuffla una portata controllata d'aria, così da creare agitazione sufficiente ad evitare la sedimentazione della biomassa. Se la denitrificazione segue la nitrificazione occorre reintegrare nel sistema un substrato carbonioso che faccia da donatore di elettroni nel processo di riduzione

dei nitrati. La fonte di carbonio più frequentemente impiegata è il metanolo; nel qual caso la reazione d'ossidoriduzione enzimaticamente catalizzata si può così rappresentare:



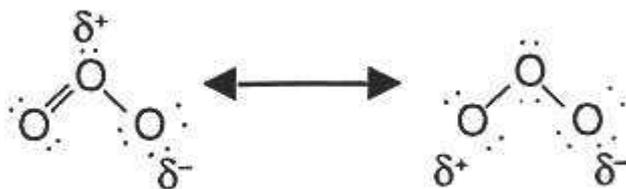
Capitolo 2

L'ozono

2.1 Proprietà e struttura dell'ozono

L'ozono è un gas di colore bluastrò e dall'odore pungente che ha un punto di ebollizione di $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il potenziale di ossidazione di 2,07 Volt prova che l'ozono è un forte ossidante, in effetti esso è uno degli ossidanti più forti disponibili per il trattamento dell'acqua. Le miscele concentrate di ozono e ossigeno sia liquide che gassose che contengono più del 20% di ozono possono diventare esplosive. In generatori di ozono commerciali queste concentrazioni non si verificano. A pressione atmosferica può dissolversi parzialmente in acqua.

La struttura dell'ozono è così rappresentabile.



L'ozono è una molecola dipolare ed elettrofila, perciò reagisce molto selettivamente. Le principali proprietà dell'ozono sono mostrate in tabella 2.1.

TABELLA 2.1 Caratteristiche dell'ozono

Simbolo	O ₃
Massa molecolare	48 g/mol
Punto di fusione	$-192,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
Punto di ebollizione	$-112\text{ }^{\circ}\text{C}$
Temperatura critica	$-12,1\text{ }^{\circ}\text{C}$
Pressione critica	5460 kPa
Densità	2,14 kg/m ³ a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1013 mbar
Densità relativa (in aria)	1,7 kg/m ³
Solubilità	570 mg/l a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$
Energia	142,3 KJ/mol (34,15 kcal/mol)
Grado di legame	116°
Potenziale elettrochimico	2,07 Volt
Apparenza	Bluastrò in forma gassosa, blu scuro fluido

2.2 Produzione dell'ozono

A causa della sua reattività, l'ozono viene prodotto sul posto dal generatore di ozono. I metodi principali di produzione di ozono sono mediante scarica corona, raggi UV, via elettrolitica e plasma.

La produzione di ozono per effetto corona è la più comune al giorno d'oggi. L'ozono è prodotto dall'ossigeno mediante una scarica elettrica. Questa scarica elettrica rompe la stabile molecola di ossigeno e forma due radicali ossigeno, che si possono combinare con le molecole di ossigeno per formare l'ozono. L'ozono può essere prodotto da aria ambiente o da ossigeno puro; ovviamente la concentrazione di ozono che un generatore di ozono produce dipende dal tenore di ossigeno.

Un altro processo impiega lampade a raggi ultravioletti con banda di emissione concentrata sugli 185 nm. Queste presentano però produttività di ozono molto più modesta, maggiore consumo di elettricità e minor vita operativa rispetto alle celle ad effetto corona.

Un terzo processo ottiene ozono direttamente per via elettrolitica a partire dall'elettrolisi dell'acqua, ed è stato sperimentato alcuni anni fa nella depurazione di acque reflue nell'industria farmaceutica. Questa possibilità suscita oggi molto interesse, ed in pochi anni sono stati depositate diverse decine di brevetti al riguardo.

Negli ultimi anni si sta affermando inoltre una tecnologia innovativa per generare ozono dall'ossigeno molecolare, il "plasma freddo", così chiamato perché il plasma impiegato ha temperatura prossima a quella ambiente. Questa tecnica prevede l'esposizione dell'ossigeno puro a un plasma creato da DBD (Dielectric Barrier Discharge). Quest'ultimo consiste sostanzialmente in un capacitore ad elettrodi piani e paralleli oppure coassiali, tra i quali si trovano uno strato cavo, riempito dal gas dove avviene la scarica ed uno strato dielettrico, generalmente interposto tra l'elettrodo e il gap, per prevenire la formazione di archi. Il processo normalmente si realizza usando corrente alternata a media tensione (7000-30000 V), La frequenza operativa di questa cella può variare tra i 50 ad oltre 1000 Hz, mentre la pressione di esercizio oscilla tra quella atmosferica e 3 bar. Il gap, dello spessore di qualche mm, è riempito con un gas raro o con una miscela gas raro-alogenuri a pressione atmosferica. I materiali comunemente impiegati per realizzare il dielettrico sono il quarzo, il vetro, ceramici e polimeri. Date le basse temperature mantenute dal plasma, non è necessario un sistema di raffreddamento ad acqua o ad aria. La concentrazione di ozono che si arriva ad ottenere è intorno al 5%.

I benefici portati dalla tecnologia a "plasma freddo" hanno spinto la società "Aslan s.r.l." ad impiegare tale sistema nei loro ozonizzatori. Un ozonizzatore "Aslan Air Ossigen A3" prevede una bocca di aspirazione dell'aria dall'atmosfera a cui è collegato un compressore; l'aria passa quindi su un sistema a setacci molecolari che trattengono l'azoto. La corrente ricca di ossigeno è quindi inviata al sistema di generazione di ozono. La miscela O_2/O_3 viene

poi trasferita alla soluzione da trattare attraverso un opportuno diffusore, per favorire il contatto con il liquido. Nel contesto di un impianto industriale, dove la produzione di ozono è notevole e non tutto il gas reagisce con le sostanze in soluzione, è necessario disporre a valle del trattamento un sistema di abbattimento dell'O₃ non reagito, prima dello scarico in atmosfera. Per tale scopo è impiegato ioduro di potassio, in polvere o in soluzione acquosa.

2.3 L'uso dell'Ozono nel trattamento delle acque

I due fattori decisivi che fanno dell'ozono un gas molto interessante per il trattamento delle acque sono senz'altro la sua grande reattività e la completa assenza di residui chimici derivanti dal suo utilizzo.

Nel trattamento delle acque di scarico l'ozono è principalmente impiegato per:

- decolorare
- abbattere il COD e il BOD
- ossidare i composti inorganici
- ossidare i composti organici
- disinfettare

a) Decolorazione con ozono

L'ozono è utilizzato nella decolorazione di acque di scarico. La colorazione è generalmente dovuta alle sostanze contenenti gruppi cromofori, in particolare doppi legami. L'ozono è in grado di ossidare i doppi legami in maniera rapida e selettiva; porta alla rottura delle catene molecolari e quindi all'eliminazione del colore nell'acqua. I livelli di dosaggio d'ozono per la decolorazione d'acque superficiali sono generalmente nell'ordine di 2-4 mg/L.

b) Riduzione del COD e BOD

Le acque reflue sono caratterizzati da un elevato valore di BOD (Biochemical Oxygen Demand) e COD (Chemical Oxygen Demand). In particolare il BOD indica la quantità di materia organica biodegradabile presente nel refluo, cioè quei composti che possono essere decomposti da microrganismi, mentre il COD rappresenta la quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione dei composti organici ed inorganici presenti in un campione d'acqua.

Nel paragrafo 2.5 sono approfonditi i meccanismi di eliminazione delle sostanze che costituiscono il COD da parte dell'ozono.

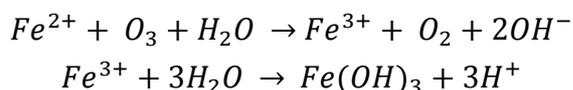
c) Ossidazione dei composti inorganici

L'ozono è in grado di ossidare ioni metallici, i quali sono meno solubili in acqua nel loro stato d'ossidazione superiore.

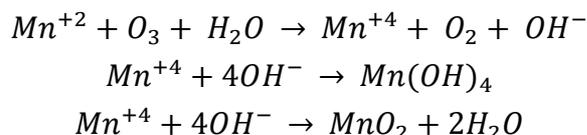
Per esempio, il piombo nel suo stato di ossidazione +2 è circa duecento volte più solubile del piombo nel suo stato di +4. Ferro e manganese sono solubili come ione (2+), ma a contatto con l'ossigeno, questi si convertono in sedimenti insolubili.

L'ozono può essere quindi utilizzato per rimuovere certi ioni metallici tramite ossidazione chimica; successivamente si procede con la rimozione degli ossidi o idrossidi insolubili che si sono formati nel trattamento.

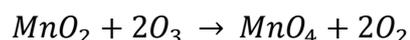
Il ferro nel suo stato ferroso, Fe^{2+} , è ossidato ad uno stato ferrico, Fe^{3+} , che s'idrolizza formando $Fe(OH)_3$. L'idrossido ferrico, che coagula e precipita, può essere rimosso attraverso una flocculazione o filtrazione.



Il manganese, nella forma solubile (2+) viene ossidato alla forma insolubile in acqua (4+), che può precipitare come ossido o idrossido di manganese.



Livelli di dosaggi d'ozono eccessivamente elevati possono formare lo ione permanganato, solubile in acqua.



Per prevenire la formazione dello ione permanganato è importante quindi tenere bassa la concentrazione di ozono locale e contemporaneamente avere una sufficiente miscelazione.

Altri metalli ossidabili con ozono sono: piombo, zinco, radio e nichel. In tabella 2.2 sono riportate le caratteristiche dell'ossidazione con ozono di ioni metallici.

TABELLA 2.2 Ossidazione di composti inorganici con ozono

Composto	Prodotto	Reazione	Osservazioni
Fe^{2+}	$Fe(OH)_3$	Veloce	necessita della filtrazione di solidi
Mn^{2+}	$MnO(OH)_2$	Veloce	necessita della filtrazione di solidi
	MnO_4^-	Veloce	
NO_2^-	NO_3^-	Veloce	il nitrito è un composto tossico
NH_4^+/NH_3	NO_3^-	lenta a pH<9	

		veloce a pH>9	
CN ⁻	CO ₂ ,NO ₃ ⁻	Veloce	
H ₂ S/S ²⁻	SO ₄ ²⁻	Veloce	
Cl ⁻	HOCl	molto lenta	
Br ⁻	HOBr/OBr ⁻ , BrO ₃ ⁻	Moderata	il bromato è un composto tossico
I ⁻	HOI/OI ⁻ , IO ₃ ⁻	Veloce	
HOCl/OCl ⁻	ClO ₃ ⁻	Lenta	
ClO ₂	ClO ₃ ⁻	Veloce	
ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	Veloce	
H ₂ O ₂	OH [•]	Moderata	

d) Ossidazione dei composti organici

Il numero di composti organici che si trovano nelle acque scaricate nell'ambito dell'industria agro-alimentare è elevato. La maggior parte di tali composti organici reagiscono con l'ozono, ma non tutti i composti vengono ossidati con la stessa velocità. In tabella 2.3 sono riportate le reattività di alcuni composti organici.

Tabella 2.3 Reattività di composti organici con ozono

Sostanza	Grado di rimozione percentuale	Osservazioni
Alcani	<10	
Alcheni e alcheni clorurati	10-100	
Aromatici e cloroaromatici	30-100	i fenoli altamente alogenati sono difficili da ossidare
Aldeidi, alcoli e acidi carbonici	Bassa	tipici prodotti dell'ozonizzazione, facilmente biodegradabili
Ammine contenenti alifatici ed aromatici	0-50	
Pesticidi	0-80	
Idrocarburi poliaromatici	molto alta	

e) Azione disinfettante

L'azione disinfettante dell'ozono si esplica mediante la sua forte capacità ossidativa che in breve tempo riesce ad inattivare e distruggere i microrganismi mediante la rottura della membrana della cellula batterica (lisi cellulare). La velocità di disinfezione dell'ozono è molto più elevata di quella del cloro, che invece diffonde attraverso la parete cellulare del batterio e provoca la sua morte attaccando gli enzimi.

2.4 La decomposizione dell'ozono in acqua

La stabilità dell'ozono disciolto in acqua è facilmente influenzata da temperatura, pH, luce ultravioletta, concentrazione di ozono e concentrazione di antiossidanti. Il tasso di decomposizione, misurato in eccesso di antiossidanti (i quali impediscono le reazioni indotte dai radicali liberi), è espressa da una pseudo equazione cinetica di primo ordine, identificata da Staehelin e Hoigné nel 1982, dalla seguente configurazione:

$$-\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{pH} = k'[O_3]$$

Dove k' è il valore della costante cinetica per un dato valore di pH. La velocità di reazione è in funzione lineare del pH. Questo riflette il fatto che in realtà il tasso di decomposizione dell'ozono è di primo ordine sia rispetto la concentrazione di ozono sia rispetto a quella degli ioni OH^- , come è mostrato dalla equazione complessiva con la seguente forma:

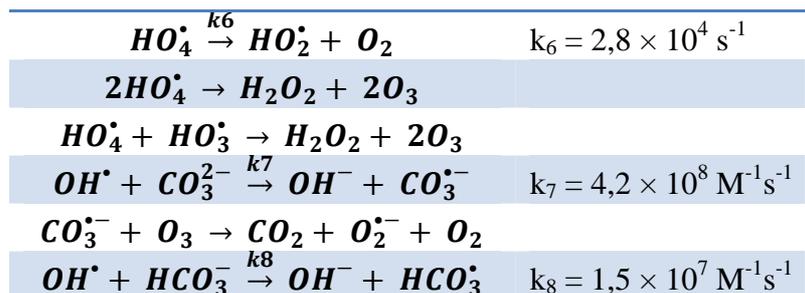
$$-\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{pH} = k[O_3][OH^-]$$

Dove $k = k'/[OH^-]$.

La decomposizione dell'ozono prevede un processo a catena che può essere rappresentato dalle reazioni riportate in tabella 2.4, che includono step di iniziazione, step di propagazione della reazione e step di terminazione di catena.

TABELLA 2.4 Reazioni di decomposizione dell'ozono in acqua

Reazioni	Costante cinetica
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_1} HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-}$	$k_1 = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$HO_2^\bullet \rightleftharpoons O_2^{\bullet-} + H^+$	
$O_3 + O_2^{\bullet-} \xrightarrow{k_2} O_3^{\bullet-} + O_2$	$k_2 = 1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$O_3^{\bullet-} + H^+ \xrightarrow{k_3} HO_3^\bullet$	$k_3 = 5,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$HO_3^\bullet \xrightarrow{k-3} O_3^{\bullet-} + H^+$	$k_{-3} = 2,3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$
$HO_3^\bullet \xrightarrow{k_4} OH^\bullet + O_2$	$k_4 = 1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$O_3 + OH^\bullet \xrightarrow{k_5} HO_4^\bullet + O_2$	$k_5 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

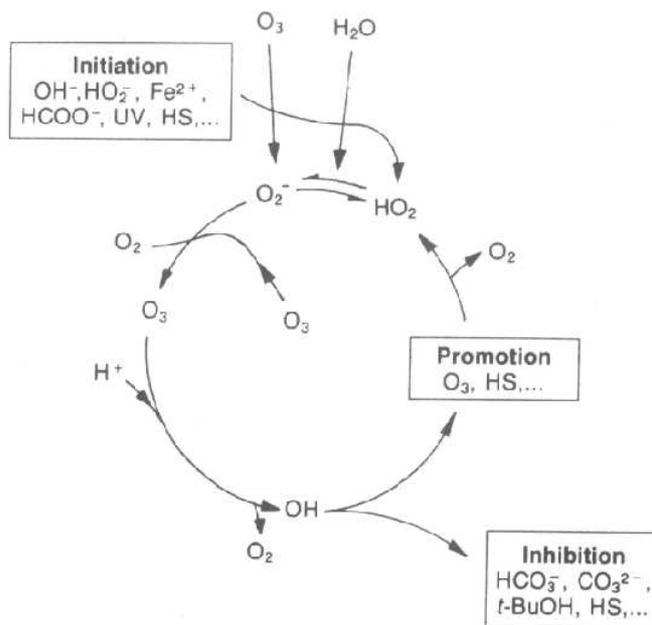


È stato verificato sperimentalmente che il primo step di iniziazione costituisce il rate-determining step della reazione. Inoltre è importante notare che la generazione dello ione radicale superossido $O_2^{\bullet-}$, o la sua forma protonata HO_2^\bullet , dal radicale idrossido OH^\bullet implica che 1 mole di ozono viene consumata. Come risultato, tutte le specie in grado di consumare radicali idrossido senza dover produrre il radicale superossido producono un effetto stabilizzante nelle molecole di ozono in acqua.

Sono stati individuati una grande varietà di componenti in grado di iniziare, promuovere o inibire i processi della reazione a catena. Questi sono riportati in figura 2.1 e si dividono tra:

- Iniziatori.** Gli iniziatori della reazione dei radicali liberi sono quei composti in grado di indurre la formazione dello ione superossido $O_2^{\bullet-}$ a partire da una molecola di ozono. Questi possono essere composti inorganici (ioni idrossido OH^- , ioni idroperossido HO_2^- e alcuni cationi), composti organici (acido gliossilico $C_2H_2O_3$, acido formico CH_2O_2 , sostanze umiche,...) e radiazioni UV con lunghezza d'onda pari a circa 253.7 nm.
- Promotori.** I promotori sono tutte le molecole organiche ed inorganiche in grado di rigenerare lo ione superossido $O_2^{\bullet-}$ (che può promuovere la decomposizione dell'ozono) a partire dal radicale OH^\bullet . Promotori comuni sono acido formico (CH_2O_2), acido gliossilico ($C_2H_2O_3$), alcoli primari e acidi umici; tra i composti inorganici i più importanti sono i fosfati.
- Inibitori.** Questi sono i composti capaci di consumare i radicali OH^\bullet senza rigenerare un radicale che reagisca con l'ozono. Alcuni tra i più comuni inibitori sono gli ioni carbonato e bicarbonato, gruppi alchilici, alcoli terziari (es. t-butanolo) e sostanze umiche.

FIGURA 2.1 Modello complessivo del meccanismo della decomposizione dell'ozono in acqua



2.5 Meccanismi di reazione dell'ozono

L'ozono in acqua forma radicali OH^\bullet che hanno un grande potere ossidante superiore anche a quello dell'ozono stesso.

Quando il numero di radicali in soluzione aumenta, si parla di Processo di Ossidazione Avanzata (POA). Questo processo causa l'ossidazione di solidi dissolti sia con ozono (diretto) che con radicali OH^\bullet (indiretto).

In pratica, avvengono entrambe le reazioni di ossidazione diretta ed indiretta, anche se un tipo di reazione dominerà, a seconda di vari fattori, come temperatura, pH e composizione chimica dell'acqua.

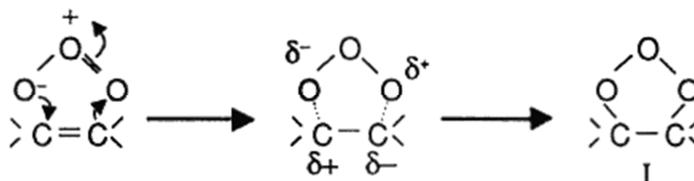
a) Reazioni dirette

L'ozono può fungere da dipolo 1,3, da agente elettrofilo o da agente nucleofilo durante le reazioni. Nelle soluzioni che contengono sostanze inquinanti organiche possono avvenire i seguenti tre tipi di meccanismi di reazione.

→ **Ciclo addizione (meccanismo Criegee)**

In conseguenza alla sua struttura dipolare, una molecola dell'ozono può formare un ciclo dipolare 1-3 che con composti saturi (con doppi o tripli legami) conduce alla formazione di un composto detto ozonide (I), riportato in figura 2.2.

FIGURA 2.2 Meccanismo Criegee



In una soluzione protonica, come l'acqua, l'ozonide primario si trasforma in un'aldeide o in un chetone o uno ione zwitter. Lo zwitterione (II) infine porterà alla formazione di perossido di idrogeno e altri residui carbossilici, come mostrato in figura 2.3.

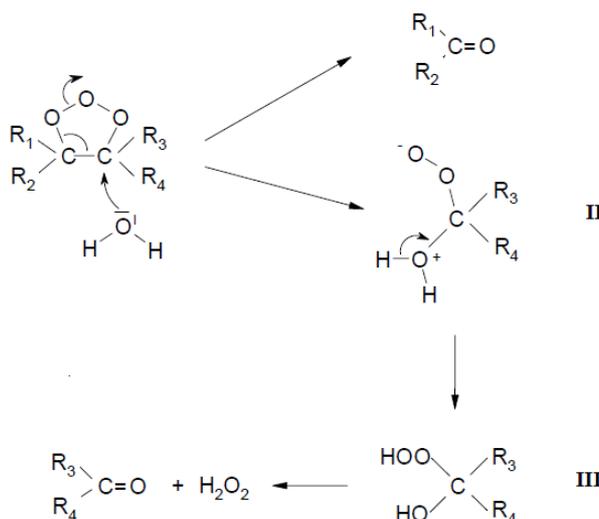


FIGURA 2.3

→ Reazioni elettrofile

Le reazioni elettrofile si presentano nelle soluzioni che hanno un'alta densità elettronica e principalmente nelle soluzioni che contengono un'elevata quantità di composti aromatici. Composti aromatici che sono sostituiti dai donatori di elettroni (come $-OH$ e $-NH_2$), hanno un'alta densità elettronica sugli atomi del carbonio in posizione para e orto. In conseguenza in tali posizioni i composti aromatici reagiscono attivamente con l'ozono.

Nella figura 2.4 è esemplificata la reazione fra ozono ed fenolo. I gruppi fenolici reagiscono relativamente rapidamente con l'ozono.

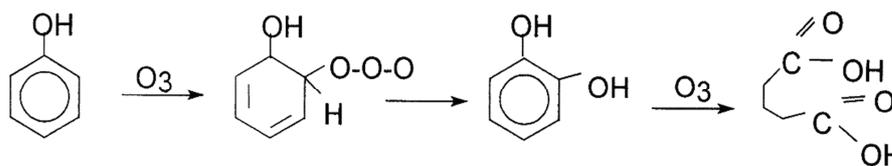


FIGURA 2.4 Ossidazione del fenolo con ozono

→ **Reazioni nucleofiliche**

Le reazioni nucleofile avvengono principalmente dove c'è scarsità di elettroni e specialmente in composti di carbonio che contengono gruppi accettori di elettroni, come -COOH e -NO₂. Per questo meccanismo, la velocità di reazione è molto più bassa.

b) Reazioni indirette

Reazioni indirette in un processo di ossidazione con ozono possono essere molto complesse. Durante il processo di ossidazione avanzato (POA), l'ossidazione è in gran parte determinata dai radicali OH[•]. Tali radicali sono composti molto reattivi che hanno un tempo di dimezzamento brevissimo (10ms ad una concentrazione di 10⁻⁴ M).

Le reazioni di ossidazione radicali OH[•] possono essere considerate reazioni di secondo ordine:

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{OH\cdot}[S][O_3]$$

dove $k_{OH\cdot}$ = costante cinetica della reazione con i radicali OH[•]

[S] = concentrazione di solidi dissolti

[O₃] = concentrazione di ozono

Allo stesso modo anche le reazioni di ossidazione diretta con ozono sono determinate da:

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{O_3}[S][O_3]$$

dove k_{O_3} = costante cinetica della reazione diretta con ozono

La velocità di reazione dei radicali OH[•] è molto superiore a quella dell'ozono. Globalmente, l'ozono ha costante cinetica compresa tra 1 e 103 L mol⁻¹ s⁻¹. Per i radicali OH[•], la costante cinetica di reazione è compresa fra 108 e 1010 L mol⁻¹ s⁻¹. Tuttavia, ciò non significa che l'ossidazione con radicali OH[•] avvenga più velocemente rispetto all'ossidazione con ozono, in quanto i radicali OH[•] sono consumati da inibitori in acqua molto più velocemente rispetto all'ozono.

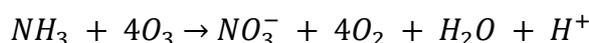
La tabella 2.5 mette a confronto le costanti cinetiche delle due reazioni con alcune sostanze organiche. Nella terza colonna sono riportati i tempi di dimezzamento dell'ozono. Quando il tempo di dimezzamento dell'ozono è breve ($t_{1/2} < 5$ minuti), l'ozonizzazione è efficiente. Con questo tempo di dimezzamento, le sostanze sono decomposte principalmente da ozono; mentre i radicali OH[•] giocano un ruolo maggiore nei processi più lenti.

TABELLA 2.5 Costanti cinetiche di ossidazione di alcune sostanze organiche

Composto	k_{O_3} ($M^{-1} s^{-1}$)	$t_{1/2}$	k_{OH} ($M^{-1} s^{-1}$)
Nitrito (NO_2^-)	$3,7 \times 10^5$	0,1 s	6×10^9
Ammonio (NH_3/NH_4^+)	20	96 h	$9,7 \times 10^7$
Cianuro (CN^-)	$10^3 - 10^5$	≈ 1 s	8×10^9
Bromuro (Br^-)	160	215 s	$1,1 \times 10^9$
Acido solfidrico (H_2S)	$\approx 3 \times 10^4$	≈ 1 s	$1,5 \times 10^{10}$
Solfuro (S^{2-})	3×10^9	20 μs	9×10^9
Manganese (Mn^{+2})	$1,5 \times 10^3$	≈ 23 s	$2,6 \times 10^7$
Ferro (Fe^{+2})	$8,2 \times 10^5$	0,07 s	$3,5 \times 10^8$

2.6 Processo di nitrificazione da parte dell'ozono

L'ossidazione dell'ammoniaca in acqua provocata dall'ozono può risultare dalla reazione diretta dell' O_3 con NH_3 come pure dalla reazione dei radicali OH^\bullet formati in seguito alla decomposizione dell'ozono. La reazione diretta dell'ozono è espressa da:



La cui cinetica è rappresentata da $\frac{d[NO_3^-]}{dt} = k[O_3][NH_3]$ con $k=20M^{-1}s^{-1}$ ed è quindi una reazione piuttosto lenta.

La molecola di O_3 che è elettrofila, non ossida NH_4^+ ma può ossidare l' NH_3 libera; la reazione di dissociazione di NH_3 in soluzione acquosa è espressa da:



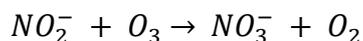
La costante di ionizzazione basica di tale reazione vale $K_{bNH_3}(25^\circ C) = 1,78 \times 10^{-5}$ in acqua distillata.

A partire da $K_{bNH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$, sviluppando si ottiene $9,25 - pH = \log_{10} \left(\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \right)$.

Quindi l'azoto ammoniacale esiste come ione ammonio (NH_4^+) a pH minore di 9 o come ammoniaca (NH_3) a pH maggiore di 9.

La reazione diretta dell' O_3 con NH_3 comunque predomina ad un $pH < 9$ perché l'ambiente acido, e quindi la scarsa concentrazione di OH^- , risparmia l'ozono da un veloce decadimento in acqua e determina condizioni favorevoli per le reazioni dirette dell'ozono con i soluti.

Il nitrito è un intermedio della reazione di ossidazione diretta dell'ammoniaca con ozono ed è ossidato dall'ozono secondo:

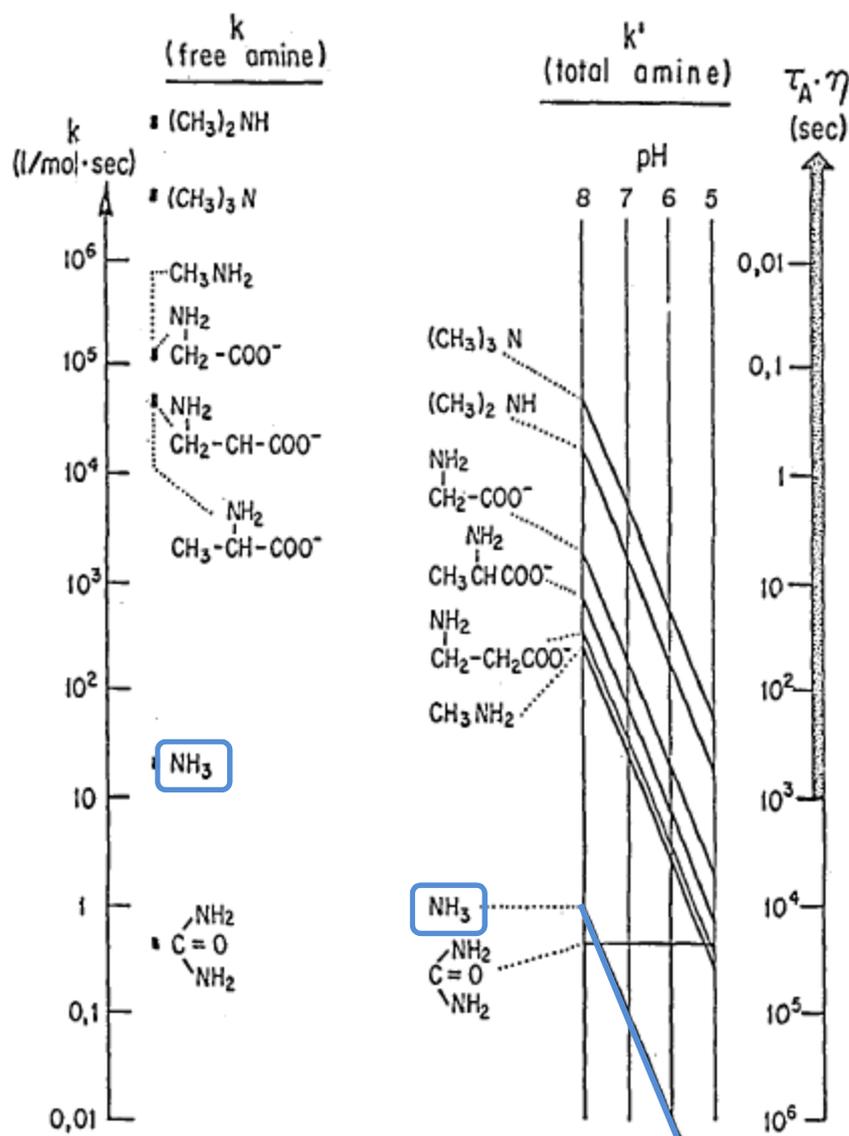


molto più velocemente ($k=3,7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) rispetto all' NH_3 .

Di seguito è riportata una tabella (figura 2.5) con i valori delle costanti cinetiche delle reazioni (di secondo ordine) di ossidazione diretta da parte dell'ozono di alcuni composti amminici, compresa l' NH_3 . A destra è riportato il tempo (espresso in secondi) necessario per ridurre il soluto al 37% della sua concentrazione iniziale.

Si può notare che molti composti amminici reagiscono con l'ozono più facilmente di quanto non faccia l'ammoniaca. Inoltre i tempi di reazione diminuiscono all'aumentare dei valori di pH a causa delle dissociazioni basiche in acqua dei soluti.

FIGURA 2.5 Costanti cinetiche delle reazioni di ossidazione diretta da parte dell'ozono di alcuni composti amminici



A valori di $\text{pH} > 9$, gli ioni e i radicali OH^\bullet determinano le cinetiche dell'ossidazione dell' NH_3 : il decadimento dell'ozono in acqua è abbastanza veloce per la presenza degli ioni OH^- ma porta alla formazione di radicali liberi, ed il più rilevante è l' OH^\bullet .

Anche i radicali OH^\bullet possono ossidare l' NH_3 e non lo ione NH_4^+ sempre con una cinetica del secondo ordine ma questa volta la costante di reazione è significativa ($k = 9,7 \times 10^7 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Le reazioni dei radicali OH^\bullet con l' NH_3 , in acque inquinate, sperimentalmente procedono con costanti cinetiche relativamente basse; quindi possiamo assumere che molti soluti, anche in basse concentrazioni, consumano l'ossidante in competizione con l' NH_3 . Gli ioni carbonato e bicarbonato, se presenti in una concentrazione paragonabile a quella di NH_3 , possono proteggere l'ammoniaca dall'ossidazione da parte dei radicali OH^\bullet . Infatti gli ioni carbonato e bicarbonato si comportano da efficienti "spazzini", consumando i radicali OH^\bullet e ossidandosi in radicali HCO_3^\bullet (o $\text{CO}_3^{\bullet-}$) che posseggono bassa reattività di ossidazione.

Capitolo 3

Parte sperimentale

3.1 Descrizione del progetto

La prima fase del progetto denominato H₂Ozone riguarda il trattamento delle acque reflue. Sino ad oggi gli studi effettuati si sono concentrati sui metodi di filtrazione con osmosi inversa o ultrafiltrazione per le acque reflue, metodi che però non sono utilizzati dalle aziende per problematiche applicative e gli alti costi di realizzazione dell'impianto e di esercizio dello stesso. I costi degli impianti si potrebbero ridurre se la parte di abbattimento del BOD e COD potesse essere effettuata mediante tecnologie innovative, come quella ad ozono. Lo scopo di questa prima fase del progetto è quello di realizzare un prototipo a basso costo che, una volta industrializzato, possa essere impiegato dalle aziende per il trattamento dei loro reflui così da rientrare nei limiti per lo scarico in acque superficiali.

In questa fase sono state fatte sperimentazioni in scala-laboratorio con ultrafiltrazione seguita da ozonizzazione, per verificare come variano le variabili fondamentali. I test sono stati svolti presso le aziende produttrici delle acque reflue.

La seconda fase del progetto riguarda invece l'utilizzo delle acque trattate per l'irrigazione e per trattamenti fitosanitari. In questa fase si è definito un protocollo di irrigazione e di trattamento fitosanitario e nematocida. Infatti l'ozono è un efficace agente antibatterico, antimicotico, in grado di ridurre la presenza di micotossine e di nematodi. Potrebbe, quindi, sostituire i metodi di disinfezione chimici tradizionali.

3.2 Materiali e metodi utilizzati

All'interno del progetto H₂Ozone sono state effettuate delle analisi chimiche delle acque di scarico, in particolare di due cantine e un caseificio.

Le analisi effettuate sono state relative a parametri BOD, COD, azoto ammoniacale, nitroso e nitrico. Tali analisi sono state effettuate presso laboratori esterni.

Le acque reflue delle cantine ed il siero del caseificio sono state sottoposte ad un processo di ultrafiltrazione ed in seguito si è proceduto con l'ozonizzazione. Per l'ultrafiltrazione sono state utilizzate membrane con un MWCO ("molecular weight cut-off") da 10.000 Dalton. Per quanto riguarda l'ozonizzazione, invece, si è usato un generatore "Aslan Air Ossigen A3" con

portata di ozono in uscita di 16 g/h, alimentato ad aria ambientale ma provvisto di un sistema a membrana in grado di separare l'ossigeno dall'azoto.

L'acqua reflua viene versata in un contenitore di materiale plastico dalla capacità complessiva di 90 litri.

L'ozonizzatore è dotato di un gorgogliatore a pietra porosa per permettere una più uniforme distribuzione dell'ozono in acqua. È presente inoltre un distruttore termico di ozono tipo DOT che scalda il gas attraverso uno scambiatore di calore per evitare fuoriuscite di gas ad alta concentrazione di ozono.

3.3 Trattamenti del siero del caseificio Tomasoni

Il primo caso studiato è stato il siero scaricato al termine delle lavorazioni presso il caseificio Tomasoni di Breda di Piave (TV). La sperimentazione è stata condotta preliminarmente su un campione di siero di caseificio per verificare se l'ozono aveva effetto sull'abbattimento del COD e dell'azoto ammoniacale. Un campione di siero proveniente dal serbatoio di accumulo della ditta è stato sottoposto ad analisi di laboratorio per la determinazione del parametro di COD e della concentrazione di azoto ammoniacale. 31 litri sono stati sottoposti ad un processo di ultrafiltrazione così da separare le sieroproteine dalla soluzione e avere un permeato costituito principalmente da acqua e lattosio. Al termine, è stato prelevato un campione di 1 litro per le analisi. Quindi il liquido rimasto è stato posto nel reattore del volume di 90 litri e nello stesso giorno si è proceduto con l'ozonizzazione. Tale trattamento è stato effettuato con un flusso di 16g/h di ozono per un tempo di circa 36 ore. Al termine della prova si è nuovamente proceduto con le analisi in laboratorio del COD e dell'azoto ammoniacale.

La figura 3.1 riportata l'andamento del COD prima e dopo i trattamenti.

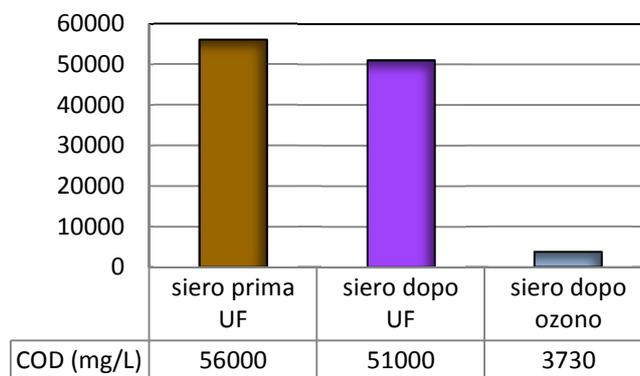


FIGURA 3.1 Andamento del COD nel siero

Come si può vedere si è ottenuto un abbattimento del COD molto più significativo con il trattamento ad ozono rispetto all'ultrafiltrazione. Si tratta comunque di un valore finale

(3730mg/L) molto alto rispetto al limite imposto per lo scarico in acque superficiali che è pari a 160mg/L.

La figura 3.2 riporta invece l'andamento dell'azoto ammoniacale.

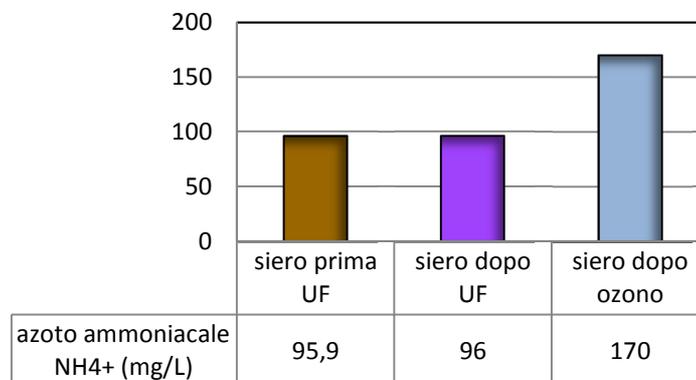


FIGURA 3.2 Andamento dell'azoto ammoniacale nel siero

La reazione di ozonizzazione sorprendentemente ha determinato un incremento dell'azoto ammoniacale.

Tale risultato suggerisce che la produzione di ammoniaca attraverso l'ossidazione di componenti organici contenenti gruppi amminici catalizzata dall'ozonizzazione supera la riduzione della concentrazione dell' NH_3 per ossidazione diretta o indiretta con ozono.

3.4 Trattamenti delle acque reflue dell'azienda vinicola Zonin

Dopo questa prima prova i cui esiti sono stati incoraggianti per quanto riguarda l'abbattimento del COD, è stata effettuata una sperimentazione nelle acque reflue della cantina Zonin situata a Gambellara (VI). Si è trattato di una ozonizzazione su un campione di 30 litri di acqua provenienti dalla vasca di raccolta reflua della cantina per una durata di 36 ore. Si è usato lo stesso ozonizzatore e la stessa portata di ozono diffuso in acqua utilizzati presso il caseificio Tomasoni. Questa volta però non è stata effettuata alcuna filtrazione preliminare. Sono state effettuate le analisi del COD prima e dopo il trattamento su un campione. La figura 3.3 riporta l'andamento del COD del campione di acqua dopo ozonizzazione.

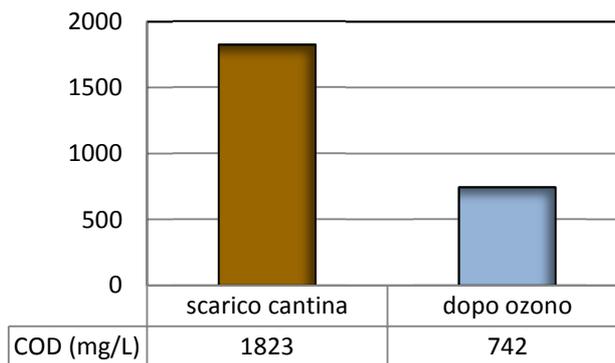


FIGURA 3.3 Andamento COD dell'acqua della cantina Zonin

Come si può vedere dal grafico le acque di scarico della cantina vinicola Zonin dopo il trattamento con ozono presentano un abbattimento di COD sempre consistente ma inferiore rispetto al trattamento del siero, dove però si partiva da un valore di concentrazione iniziale più elevato.

3.5 Trattamenti delle acque reflue dell'azienda vinicola Aldegheri

Anche la cantina Aldegheri, che si trova nel veronese, è stata coinvolta nella sperimentazione. Un campione di acque reflue provenienti da una vasca di sedimentazione è stato sottoposto ad analisi per valutare i seguenti parametri: BOD, COD, azoto ammoniacale, azoto nitroso e azoto nitrico.

31 litri di acque reflue sono state sottoposte ad un trattamento di ultrafiltrazione. Un campione è stato analizzato dopo il processo di ultrafiltrazione, mentre un campione di 30 litri è stato sottoposto al trattamento di ozonizzazione per 36 ore con un flusso di ozono di 16g/h, al termine delle quali sono state effettuate nuovamente le analisi in laboratorio.

Il grafico di figura 3.4 riporta l'andamento dell'indice di COD in seguito a ultrafiltrazione e ozonizzazione.

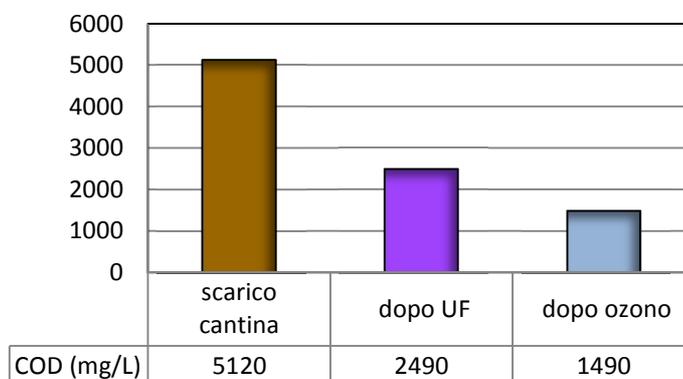


FIGURA 3.4 Andamento del COD nel campione di acque della cantina Aldegheri

Come si può vedere l'ultrafiltrazione ha consentito un abbattimento di circa il 50% del COD. Per quanto riguarda invece l'ozonizzazione si è avuto un abbattimento di circa 40% di COD agendo su acqua già filtrata. Mentre nella precedente prova condotta sulle acque della cantina Zonin si aveva ottenuto un abbattimento del COD di circa il 59% con il solo trattamento con ozono.

Nel grafico di figura 3.5 si mettono a confronto i valori del COD e del BOD.

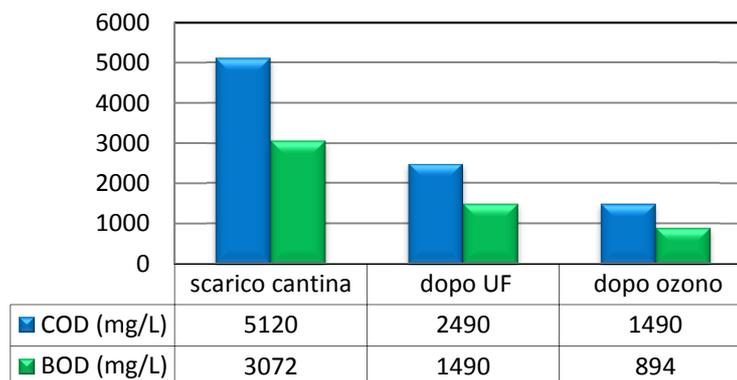


FIGURA 3.5 Confronto tra COD e BOD nelle acque della cantina Aldegheri

Si osserva la sostanziale pari efficacia del trattamento di ultrafiltrazione sui composti biodegradabili e su quelli non biodegradabili. Lo stesso si può dire per l'ozonizzazione; cioè l'ozono permette un buon abbattimento anche dei composti biodegradabili.

Per quanto riguarda l'azoto totale i risultati della prova sono riportati nel grafico di figura 3.6.

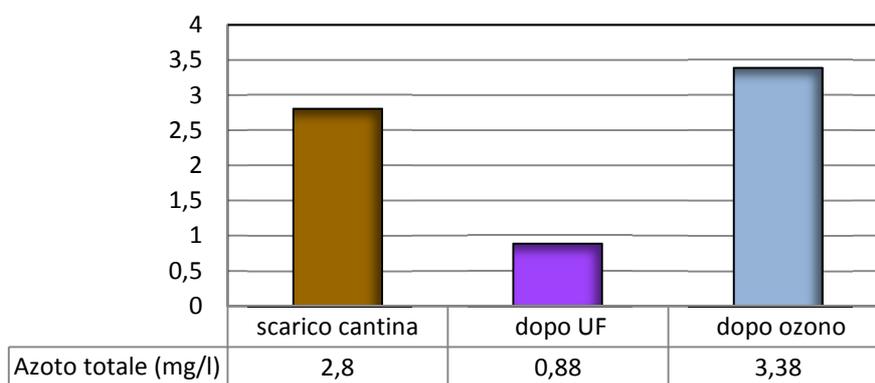


FIGURA 3.6 Andamento dell' azoto totale

Come si può vedere l'azoto totale diminuisce in modo significativo con il trattamento di ultrafiltrazione passando da 2,8 mg/L a 0,88 mg/L. Quest'ultimo valore è però quasi triplicato in seguito all'ozonizzazione.

La figura 3.7 riporta l'andamento della concentrazione dell'azoto ammoniacale, dell'azoto nitroso e dell'azoto nitrico dopo i trattamenti di ultrafiltrazione e ozonizzazione.

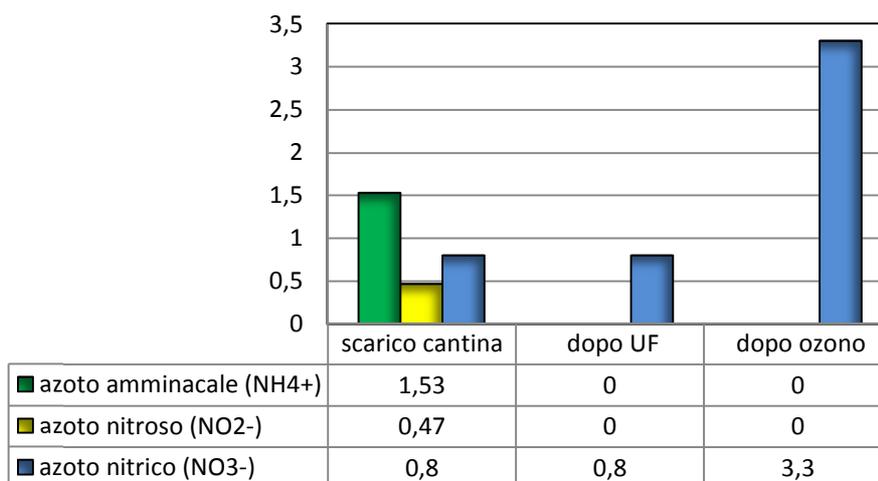


FIGURA 3.7 andamento dell'azoto ammoniacale, nitroso e nitrico

Come si può vedere l'azoto ammoniacale e l'azoto nitroso scompaiono completamente dopo l'ultrafiltrazione. Per quanto riguarda invece l'azoto nitrico si osserva che non varia in seguito all'ultrafiltrazione e addirittura quadruplica passando da 0,8 mg/L a 3,3 mg/L in seguito al trattamento con ozono. Ciò dimostra che l'ozono è in grado di trasformare i gruppi amminici del materiale organico in soluzione in azoto nitrico. Inoltre, la costante cinetica per la reazione diretta di ossidazione con ozono è maggiore per la gran parte dei composti amminici rispetto a quella caratteristica dell'ammoniaca.

È intuibile anche che il valore finale della concentrazione di azoto nitrico sarebbe maggiore se si trattasse l'acqua solamente con l'ozono per la maggiore concentrazione di composti amminici, NH₃ e NO₂⁻.

Conclusioni

Per quanto riguarda l'abbattimento dell'indice di COD, nel siero (dove si è partiti da una concentrazione iniziale di soluti ossidabili molto alta) l'ozono ha garantito una migliore prestazione rispetto a quella nelle acque reflue delle cantine. In ogni caso si è ancora lontani dal giungere ai valori richiesti imposti dai limiti di legge.

Si possono individuare due possibili spiegazioni. Innanzitutto la presenza nell'acqua di composti (presenti sin dall'inizio o prodotti durante le fasi ossidazione) resistenti all'ossidazione da parte dell'ozono e dei radicali OH^\bullet (prodotti a partire dalla decomposizione dell'ozono in acqua). Un'altra causa può essere una scarsa concentrazione di ozono in acqua causata dalla sua rapida decomposizione e la contemporanea inibizione dei radicali formatosi da parte di composti "spazzini".

Quest'ultima situazione però accade solitamente in presenza di un pH basico, mentre le acque scaricate dalle cantine sono caratterizzate da valori di pH inferiori a 7.

Con un pH acido, l'ozono agisce con un attacco selettivo in parti specifiche di composti organici che hanno legami $\text{C}=\text{C}$ e/o anelli aromatici e li decompone in acidi carbossilici e aldeidi che sono difficilmente ossidabili direttamente da parte dell'ozono in acqua. Ciò spiega il valore finale dell'indice di COD piuttosto elevato.

I valori iniziali di BOD e COD nell'acqua reflua della cantina Aldegheri indicano un'alta percentuale di sostanze non biodegradabili. È stato inoltre evidenziato come l'ozono sia efficace anche nei confronti delle sostanze biodegradabili e quindi sostituisce un eventuale processo biologico.

L'aggiunta di perossido di idrogeno al trattamento con ozono potrebbe favorire il processo di ossidazione del materiale organico: infatti il perossido accelera la decomposizione dell'ozono in acqua aumentando la concentrazione dei radicali idrossido. Tale accostamento è particolarmente efficace in presenza di composti organici clorurati.

Un'altra strada percorribile è quella di individuare un coagulante o flocculante efficace nella sedimentazione dei composti prodotti in seguito all'ozonizzazione.

Va inoltre osservato che l'ozonizzazione andrebbe effettuata con un migliore sistema di diffusione dell'ozono nelle acque da trattare in modo da consentire un contatto ottimale tra ozono e acqua.

Come è stato spiegato precedentemente l'ambiente acido non aiuta l'ossidazione dell'ammoniaca da parte dell'ozono, sia a causa del basso valore della costante cinetica della reazione diretta con l'ozono, sia per la bassa concentrazione degli ioni OH^- che trasformandosi in radicali determinerebbero reazioni molto più veloci ed efficaci. Nonostante ciò l'azione nitrificante da parte dell'ozono nei casi analizzati è stata considerevole, in quanto

sono state sfruttate le più alte costanti cinetiche dei composti organici amminici relative all'ossidazione diretta con ozono.

Dato che il valore limite di legge per la concentrazioni di azoto nitrico per lo scarico in acque superficiali è relativamente elevato e pari a 20 mg/L si può sfruttare l'azione nitrificante da parte dell'ozono per poter diminuire la dose di fertilizzanti necessari nelle coltivazioni agricole; infatti l'azoto nitrico è direttamente e prontamente assorbito dalle piante.

Riferimenti bibliografici

ALDER M.G., HILL G.R., The Kinetics and Mechanism of Hydroxide Ion Catalyzed Ozone Decomposition in Aqueous Solution, 1950

APHA, Standard Method for the examination of Water and Wastewater, 1995

BAILEY P.S., Organic Groupings Reactive toward Ozone, 1972

BELTRAM F.J., GARCIA-ARAYA J.F, ALVAREZ P., Wine Distillery Wastewater Degradation, 1999

BENEDEK G., RIED A., LOPEZ A., LILTVED H., VOGELSANG C., Ozonation as a Means to Optimize Biological Nitrogen Removal from Landfill Leachate, 2010

EPA, Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual, 1999

FARETRA G., SCARAMUZZI G., RICCI M.D., UV e Ozono: Tecnologie per depurazione senza additivi chimici, 2009

GIVEN P.W., SMITH D.W., Disinfection of Dilute, Low-Temperature Wastewater using Ozone, 1979

GOMES DE SOUSA LUCAS M.P., Application of Advanced Oxidation Processes to wastewater treatment, 2009

GOTTSCHALK C., SAUPE A., LIBRA J.A., Ozonation of water and waste water, 2000

HOIGNE J., BADER H., Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes, 1979

HOIGNE J., BADER H., Rate Constants of Reaction of Ozone With Organic and Inorganic Compounds in Water, 1983

LÀSZLÒ Z., HODÛR C., Purification of thermal wastewater by membrane serration and ozonation, 2006

METCALF, EDDY, Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse, 1991

MARANI D., Depurazione delle acque reflue urbane ed industriali: tecnologie e normativa tecnica, 2006

MASOTTI L., Depurazione delle acque. Tecniche ed impianti per il trattamento delle acque di rifiuto, 2002

ORTA DE VELÁSQUEZ M.T., CAMPOS-REALES-PINEDA A. E., MONJE-RAMIREZ I., YÁÑEZ NOGUEZ I., Ozone Application during Coagulation of Wastewater: Effect on Dissolved Organic Matter, 2010

PATTERSON K.W., Industrial Wastewater Treatment Technology, 1985

ZENAITIS M. G., The use of ozone for the treatment of Logyard Run-Off, 2003

www.lenntech.it

www.aslan.it