



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA**

*Dipartimento di Tecnica e gestione dei sistemi
industriali*

Corso di laurea triennale in ingegneria gestionale

Tesi di laurea triennale

*Tecniche innovative di disinfezione dell'acqua
(Innovative solutions for water disinfection)*

Relatore

Prof. Mirto Mozzon

Dott. Augusto Tassan

Laureando/a: Eva Visentin

Matricola: 1025870

Anno Accademico 2015-2016

Indice

CAPITOLO 1: L'ACQUA POTABILE

1.GENERALITA'.....	1
1.1.Il ciclo dell'acqua e le sue caratteristiche	1
1.2.L'acqua potabile.....	2
2.LA NORMATIVA.....	3
2.1.Parametri organolettici	4
2.1.1.Colore	4
2.1.2.Odore.....	5
2.2.Parametri chimico fisici	6
2.2.1.Temperatura.....	6
2.2.2.Ph	6
2.2.3.Conducibilità.....	6
2.2.4.Durezza.....	7
2.2.5.Alcalinità.....	7
2.2.6.Indice di Langelier	8
2.3.Parametri sostanze indesiderate.....	9
2.4.Parametri sostanze tossiche	10
2.5.Parametri microbiologici.....	11
2.5.1.Alghe.....	11
2.6.Acque sottoposte ad addolcimento	12
3.FONTI DI APPROVVIGIONAMENTO IDRICO	12

CAPITOLO 2: CARATTERIZZAZIONE DELL'ACQUA

1.POTABILIZZAZIONE DI ACQUE PROFONDE	15
2.POTABILIZZAZIONE DI ACQUE SUPERFICIALI	17
2.1.Categoria A1.....	17
2.2.Categoria A2.....	18
2.3.Categoria A3.....	18
2.4.Classificazione dell'acqua	18

CAPITOLO 3: IMPIANTI DI POTABILIZZAZIONE

1.ADDOLCITORI.....	21
2.DOSATORI DI REAGENTI CHIMICI	22
3.OSMOSI INVERSA	23
4.FILTRI MECCANICI	25
5.FILTRI A CARBONE ATTIVO.....	26

CAPITOLO 4: REATTIVI USATI IN POTABILIZZAZIONE

CAPITOLO 5: ODORI E SAPORI

1.ABBATTIMENTO ODORI E SAPORI	33
-------------------------------------	----

CAPITOLO 6: ANALISI CLORO

1.METODO DPD ORTO-TOLOUDINA	35
-----------------------------------	----

CAPITOLO 7: TECNICHE DI DISINFEZIONE

1.PARAMETRI MICROBIOLOGICI.....	37
2.CARATTERISTICHE DEI DISINFETTANTI	38
2.1.I nemici dell'azione disinfettante.....	38
2.2.Tipi di disinfettante	39
2.3.Curva disinfettante	39
2.4.Retta CT	41
3.DISINFETTANTI A BASE ALOGENO.....	42
3.1.Ipoclorito	43
3.2.Cloro gas	46
3.3.Biossido di cloro.....	46
3.4.Cloroisocianurati o cloro solido	48
4.NEOFORMAZIONE DAL TRATTAMENTO DI DISINFEZIONE	49
4.1.Reazioni secondarie della clorazione	49
4.1.1. <i>THM</i>	50
4.1.2. <i>TOX</i>	51
4.1.3. <i>Cloroammine</i>	51
4.1.4. <i>Bromurazione</i>	51
4.2.Neoformazioni da ozono	52
4.3.Neoformazioni da coagulanti.....	52
4.4.Neoformazioni da carboni attivi	52
5.RIMOZIONE DEI PRODOTTI INDESIDERATI. DECLORAZIONE	53
6.RAGGI UV.....	53

CAPITOLO 8. TECNICHE A MEMBRANA

1.STORIA E MATERIALI DELLE MEMBRANE	55
2.CLASSIFICAZIONE DELLE MEMBRANE	56
3.TIPOLOGIE DI MEMBRANE	57
3.1.Sistemi tubulari	57
3.1.1. <i>Membrane tubulari</i>	57

3.1.2. <i>Membrane capillari</i>	58
3.1.3. <i>Membrane a fibre cave</i>	59
3.2. Sistemi a lamina e piastra	60
3.2.1. <i>Membrane a spirale</i>	60
3.2.2. <i>Membrane piane</i>	60
4. PROCESSI A MEMBRANA	61
4.1. Microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione e osmosi inversa	63
4.2. Filtrazione tangenziale	64
CAPITOLO 9: ULTRAFILTRAZIONE	
1. ULTRAFILTRAZIONE DELLE ACQUE SUPERFICIALI	67
2. IMPIANTI DI ULTRAFILTRAZIONE	69
2.1. Impianti di ultrafiltrazione per acque di fiume	71
2.1.1. <i>Descrizione impianto</i>	72
CONCLUSIONI	81
BIBLIOGRAFIA	83

CAPITOLO 1

L'acqua potabile

1.Generalità

1.1.Il ciclo dell'acqua e le sue caratteristiche

L'acqua sulla terra compie un ciclo naturale costituito dalle seguenti fasi:

- **Evaporazione** dovuta all'azione del sole e dei venti
- **Condensazione** negli strati più alti dell'atmosfera
- **Ritorno sul suolo** dovuto alla pioggia e alla neve

L'acqua piovana, pur avendo un contenuto minimo di sali non è tuttavia pura poiché contiene gas disciolti, fra cui predomina l'ossigeno (10 ppm a 20°C) e l'anidride carbonica (che la rende aggressiva) in modo tale da disciogliere le sostanze minerali sulla crosta terrestre; inoltre l'azione abrasiva porta in sospensione solidi sospesi.

Le principali impurità presenti nell'acqua sono:

- **Sostanze sospese** dovute alla presenza di detriti organici e sostanze argillose che conferiscono all'acqua la torpidità;
- **Sostanze disciolte** dovute alla presenza di sostanze minerali (alcune indispensabili, altre sconsigliate e altre indesiderate perché altamente tossiche), di sostanze organiche di origine naturale prevalentemente costituite da acidi umici del terreno ed artificiali (sempre sconsigliate) e di silice. La silice che in genere è in soluzione sotto forma di silicato solubile, in alcuni casi può passare in forma colloidale e restare in sospensione.
- **Gas disciolti** che provengono normalmente dall'atmosfera, alcuni però sono prodotti nel sottosuolo per via naturale, altri sono prodotti dalla microflora e dalla microfauna dell'acqua stessa. Tali gas sono: l'ossigeno, l'azoto, l'anidride carbonica, il metano, l'acido solfidrico e l'anidride solforosa.

Quanto sopra spiega perché le acque naturali contengono sempre quantità più o meno grandi di sostanze disciolte e sospese, non tutte nocive, alcune indispensabili per la vita vegetale ed animale. Tali sostanze nel tempo sono aumentate come qualità e quantità a causa dell'attività antropica dell'uomo a tal punto che attualmente la maggior parte di acque sulla terra non sono più considerate potabili.

1.2.L'acqua potabile

Le acque destinate al consumo umano, a prescindere dalla fonte di approvvigionamento (acque sotterranee, acque superficiali, acque marine), devono avere caratteristiche ben precise ed i fattori che influenzano la qualità sono:

- **Temperatura:** sono preferibili le acque di falda poiché hanno temperatura costante, viceversa le acque superficiali possono avere escursioni annuali da 1 a 20°C;
- **Limpidezza:** l'acqua deve essere limpida ed esente da colore;
- **Gusto:** l'acqua deve essere esente da odori e sapori;
- **Sali minerali:** Il contenuto dei sali minerali nell'acqua deve essere ridotto, non superiore a 500 ppm, in modo particolare i cloruri ed i solfati non dovrebbero superare 250 ppm, calcio e magnesio non dovrebbero risultare in quantità eccedente i 15°F, altri Sali come il sodio, il potassio, il ferro ed il manganese è preferibile siano presenti in piccola quantità;
- **Materie organiche:** l'ossidabilità delle sostanze organiche non deve superare 3 ppm di ossigeno e, nel caso non si tratti di sostanze vegetali innocue, le sostanze organiche non devono essere tossiche;
- **Carica batterica:** i batteri ed i germi patogeni non devono essere presenti nell'acqua;

L'acqua destinata al consumo umano, a prescindere dalla fonte di approvvigionamento (acqua sotterranea, acqua superficiale e acqua marina) non deve contenere in quantità pericolosa per la salute umana le seguenti sostanze:

- Sostanze chimiche pericolose;
- Batteri pericolosi;
- Sapori ed odori sgradevoli;
- Torbidità (solidi sospesi).

L'acqua potabile deve avere un idoneo contenuto salino tale da svolgere le funzioni vitali nell'organismo umano.

2.La normativa

Il D.Lgs. 31/2001, con successive modifiche e integrazioni, è il riferimento normativo italiano che, recependo la Direttiva Europea 98/83/CE (Drinking Water Directive), disciplina il campo delle acque potabili. Non esiste invece una legislazione comune mondiale a livello di qualità dell'acqua destinata al consumo umano, sebbene l'Organizzazione Mondiale della Sanità abbia elaborato delle linee guida (le più recenti sono quelle concordate a Ginevra nel 1993).

Il D.Lgs 31/01 fornisce innanzitutto una definizione per le acque destinate al consumo umano come « [...] Le acque trattate o non trattate, destinate ad uso potabile, per la preparazione di cibi e bevande, o per altri usi domestici, a prescindere dalla loro origine, siano esse fornite tramite una rete di distribuzione, mediante cisterne, in bottiglie o in contenitori [...] », « [...] le acque utilizzate in un'impresa alimentare per la fabbricazione, il trattamento, la conservazione o l'immissione sul mercato di prodotti o di sostanze destinate al consumo umano, escluse quelle, individuate ai sensi dell'articolo 11, comma 1, lettera e), la cui qualità non può avere conseguenze sulla salubrità del prodotto alimentare finale [...] ».

Esso definisce inoltre i limiti analitici che devono essere rispettati affinché un'acqua possa essere qualificata come potabile. Per essere considerata potabile l'acqua deve essere incolore, insapore, inodore, limpida e fresca. Inoltre, deve contenere una modesta quantità complessiva di sali minerali. Non devono invece essere presenti microrganismi patogeni, né sostanze nocive per l'organismo.

La stessa normativa detta ben precise procedure di monitoraggio di questi parametri di controllo dell'acqua potabile che circola nella rete di acquedotti.

La legge 236/88 e la più recente D.Lgs 31/2001 stabilisce i valori inerenti i seguenti parametri:

1. parametri organolettici
2. parametri chimico – fisici
3. sostanze chimiche indesiderate
4. sostanze tossiche
5. parametri microbiologici
6. requisiti delle acque addolcite

2.1. Parametri organolettici

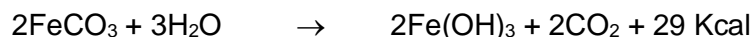
I parametri organolettici sono il colore, l'odore ed il sapore.

Parametro	u.m.	V.G.	C.M.A.
COLORE	ppm scala Pt	1	20
TORBIDITA'	ppm SiO ₂	1	10
ODORE	tasso diluizione	0	2 a 12 °C
SAPORE	tasso diluizione	0	2 a 12 °C

2.1.1. Colore

Il colore di un'acqua può essere dovuto a cause naturali, alla presenza di particolari microrganismi, ma anche a scarichi industriali; in ogni caso la colorazione di un'acqua non può essere presa come misura della sua nocività.

Un fenomeno molto noto è quello dell'acqua rossa, che è dovuto alla presenza di batteri aerobici (ferrobatteri) che ossidano il ferro utilizzando l'ossigeno dell'aria. I **ferrobatteri** autotrofi, capaci di nutrirsi a spese di composti inorganici, fanno precipitare il ferro ossidandolo e traggono la fonte di energia dalla esotermicità della reazione. Favorevole allo sviluppo dei ferrobatteri è la presenza di carbonato ferroso che essi trasformano nel protoplasma microbico in sale organico solubile, che viene trasformato successivamente in idrossido ferrico:



La reazione avviene a pH 5,5 – 8,2 e temperatura compresa fra 10 e 12°C.

Altri meccanismi che portano alla formazione di acqua rossa sono dovuti a reazioni biologiche in acque poco aerate e con presenza di solfati; il meccanismo di azione è dovuto al desulfobrio che trasforma i solfati in solfuri secondo la seguente reazione:



I prodotti di azione del desulfobrio si presentano sotto forma di pustole di ferro rosse all'esterno e nere all'interno della superficie della lamiera. Per identificare questo tipo di corrosione è necessario trattare una pustola con una goccia di acido cloridrico, si ha sviluppo di odore da "uova marce" dovuto alla produzione di acido solfidrico.

La **torbidità** può essere dovuta a cause naturali (piena dei fiumi, pioggia) oppure a scarichi vari e sostanze che interagiscono dando origine a precipitati.

2.1.2. Odore

Fra le principali sostanze che danno cattivo odore vi sono:

Sostanze odorogene		
Sostanza	Soglia mg/l aria	Odore
Ammoniaca	0,037	Acre
Benzilmercaptano	0,00019	Indefinibile
Cloro	0,010	Irritante
Clorofenolo	0,00018	Medicinale
Creatilmercaptano	0,000029	
Solfuro di difenile	0,000048	Spiacevole
Idrogeno solforato	0,0011	uova marce
Metilmercaptano	0,0011	cavoli marci
Solfuro di metile	0,0011	vegetali marci
Piridina	0,0037	Irritante
Scatolo	0,0012	Fecale
Anidride solforosa	0,009	Irritante
Tiocresolo	0,0001	Stantio
Tiofenolo	0,000062	Putrido
Etilmercaptano	0,00019	cavoli marci

Il composto più comune che emana cattivo odore è l'idrogeno solforato e le condizioni che favoriscono la sua formazione favoriscono anche la formazione dei composti organici odorigeni. I fattori principali che favoriscono i cattivi odori sono:

- la composizione batterica che ha il compito di trasferire lo ione idrogeno (*vibrio desulfuricans*, *spirillum*, *desulfuricans* e *microspira aestaurii*) a concentrazione superiore a 1.000 individui/cc
- la temperatura dell'acqua, con $t \leq 7^{\circ}\text{C}$ la formazione di sostanze odorogene è rallentata, a $t \geq 20^{\circ}\text{C}$ la formazione è molto veloce
- il pH che deve essere compreso fra 6 e 9
- assenza di ossigeno disciolto.

2.2. Parametri chimico - fisici

Di seguito vengono riportati i parametri chimico – fisici che servono per classificare un'acqua in dura, dolce, incrostante, marina, salmastra ed aggressiva.

Parametro	u.m.	V.G.	C.M.A.
TEMPERATURA	°C	12	25
PH	Ph		6,5 – 8,5
CONDUCIBILITA'	µs/cm a 20°C	400	
CLORURI	Ppm	25	
SOLFATI	Ppm	25	250
SILICE	Ppm		
CALCIO	Ppm	100	
MAGNESIO	Ppm	30	50
SODIO	Ppm	20	150
POTASSIO	Ppm	10	12
ALLUMINIO	Ppm	0,05	0,2
DUREZZA TOTALE	Ppm		
RESIDUO SECCO	Ppm		1500
OSSIGENO DISC.	% saturazione	75	
ANIDRIDE CARBONICA			non aggressiva

2.2.1. Temperatura

L'aumento di temperatura è sempre dovuto a inquinamento termico, come conseguenza si ha la diminuzione dell'ossigeno disciolto e l'accelerazione delle reazioni biochimiche che avvengono con consumo di ossigeno.

2.2.2. pH

Variazioni di pH possono avvenire per cause naturali o per inquinamento; la misura del potenziale redox non è contemplata, ma un'acqua per essere utilizzata per usi potabili deve avere potenziale positivo.

2.2.3. Conducibilità

La conducibilità è una misura della salinità dell'acqua.

Conducibilità = salinità * 1.6.

2.2.4. Durezza

La durezza di un'acqua indica il contenuto dei sali di calcio e di magnesio presenti che danno origine a fenomeni di incrostazione negli impianti idraulici. Dalla somma del Ca e Mg si deduce che un'acqua per essere potabile deve avere durezza $\leq 32^\circ\text{F}$.

La durezza si divide in:

- **durezza totale** è dovuta alla presenza di tutti i sali di calcio e di magnesio, che in genere sono costituiti da cloruri, da solfati, da carbonati e da bicarbonato.
- **durezza temporanea** è dovuta alla presenza di quei sali che per riscaldamento precipitano e che sono il bicarbonato di calcio e di magnesio



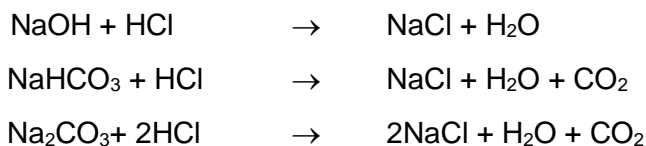
- **durezza permanente** è dovuta alla presenza di tutti gli altri sali di calcio e di magnesio che sono stabili al riscaldamento. A parità di durezza i solfati rendono un'acqua più incrostante, i cloruri la rendono più aggressiva.

La durezza viene misurata solitamente in gradi francesi $^\circ\text{F}$ e si ha che $1^\circ\text{F} = 10 \text{ ppm CaCO}_3$.

2.2.5. Alcalinità

L'alcalinità è dovuta alla presenza di quei sali che danno pH alcalino, tali sali sono gli idrati, il bicarbonato ed i carbonati di calcio, di magnesio, di sodio e di potassio (che sono i principali cationi contenuti in un'acqua). Si hanno due tipi di alcalinità:

- **alcalinità M** al metilarancio: esprime la totalità dei sali sopra esposti ed è espressa in ppm di CaCO_3 , l'analisi si esegue titolando l'acqua fino a $\text{pH}=7$ con acido cloridrico



- **alcalinità P** o alla fenolftaleina: esprime la misura degli idrati e dei carbonati presenti, la titolazione avviene a $\text{pH} 8,5$ che rappresenta il punto di equivalenza in cui vengono trasformati i soli carbonati



2.2.6.Indice di Langelier

L'indice di Langelier rappresenta un parametro che indica se l'acqua è incrostante o corrosiva, ciò è imputabile alla presenza dell'anidride carbonica; per la sua determinazione è necessario conoscere la temperatura, la salinità, la durezza e l'alcalinità M.

L'indice di Langelier deve essere riferito alla temperatura effettiva di impiego dell'acqua; riportiamo di seguito il grafico utilizzato per il calcolo.

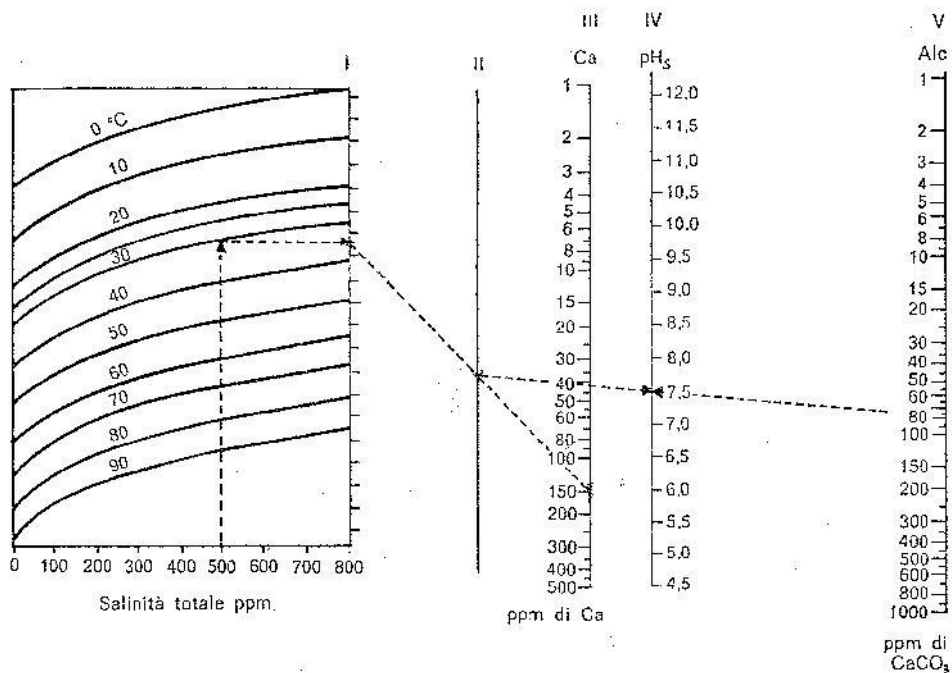


Fig. 1. Grafico per la determinazione dell'Indice di Langelier.

Esempio: Sia data un'acqua avente le seguenti caratteristiche:

- Salinità totale: 500 ppm
- Temperatura di impiego: 30 °C
- Tenore di calcio: 150 ppm Ca
- Alcalinità M: 80 ppm CaCO₃
- pH: 8,2

Partendo dalle ascisse della salinità, toccando la curva della temperatura (isoterma) e facendo un angolo retto, si fissa il punto sulla colonna 1. Si cerca sulla colonna 3 il valore del calcio, si congiunge col punto segnalato

sulla colonna 1 e si segna il punto di intersezione con la colonna 2. Infine si unisce quest' ultimo punto con il punto che rappresenta l'alcalinità sulla colonna 5 e si legge alla intersezione con la colonna 4 il valore di pH_s , che risulta essere di 7,5.

Il valore dell'indice di Langelier sarà dato da:

$$I_{lang} = pH - pH_s$$

Dove:

I_{lang} indice di Langelier $I_{lang} > 0$ è incrostante, $I_{lang} < 0$ è aggressiva e $I_{lang} = 0$ è neutra

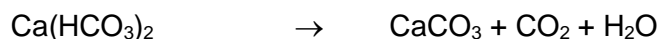
pH è il pH effettivo dell'acqua

pH_s è il pH di saturazione dell'acqua

Nel nostro caso si avrà che: $I_{lang} = 8,2 - 7,5 = + 0,7$

e pertanto l'acqua risulta incrostante.

Le incrostazioni sono dovute alla precipitazione di sali minerali poco solubili o instabili, principalmente bicarbonato, solfati, silice e ferro. I bicarbonati di calcio e di magnesio sono composti instabili anche a temperatura ambiente, che si trasformano in carbonati liberando anidride carbonica:



Come si vede la decomposizione è condizionata dalla presenza di CO_2 libera nell'acqua; se vi è una quantità eccedente l'equilibrio l'acqua è aggressiva, viceversa una riduzione a valori inferiori a quella di equilibrio rende l'acqua incrostante.

2.3. Parametri sostanze indesiderate

Parametro	u.m.	V.G.	C.M.A.
NITRATI	ppm NO_3	25	50
NITRITI	ppm NO_2		0,1
AMMONIACA	ppm NH_4	0,05	0,5
AZOTO KJENDAL	ppm N		1
OSSIDABILITA' KUBEL	ppm O_2	2	5
TOC	ppm C		
IDROGENO SOLFORATO	ppb S		non rilev.

SOST. ESTR. IN CLOROFORMIO	ppm	0,1	
IDROCARBURI DISCIOLTI	ppb		10
FENOLI	ppb		0,5
BORO	ppb B	1000	
TENSIOATTIVI	ppb		200
ORGANOCOLORURATI	ppb	1	30
FERRO	ppb	50	200
MANGANESE	ppb	20	50
RAME	ppb	100	3000
ZINCO	ppb	100	
FOSFORO	ppbP ₂ O ₅	400	5000
FLUORO	ppb 12°C		1500
COBALTO	ppb		
SOLIDI SOSPESI	ppm		assenti
CORO RESIDUO	ppb		
BARIO	ppb	100	
ARGENTO	ppb		10

2.4. Parametri sostanze tossiche

Le sostanze tossiche non devono essere presenti o lecite, ma in minima quantità:

Parametro	u.m.	V.G.	C.M.A.
ARSENICO	ppb		50
BERILLIO	ppb		
CADMIO	ppb		5
CIANURI	ppb		50
CROMO	ppb		50
MERCURIO	ppb		1
NICHEL	ppb		50
PIOMBO	ppb		50
ANTIMONIO	ppb		10
SELENIO	ppb		10
VANADIO	ppb		
ANTIPARASSITARI	ppb		0,1 singolo
			0,5 sommatória.
IDR.POLICICLICI AROM.	ppb		0,2

2.5. Parametri microbiologici

Oltre ai parametri sotto riportati l'acqua potabile non deve contenere alghe, parassiti e animali microscopici. E' necessaria inoltre la assenza di salmonella, di stafilococchi, di batteriofaghi fecali e di enterovirus.

D.Lgs. 238/88			
Parametro	u.m.	V.G.	C.M.A.
COLIFORMI TOTALI	100cc		0
COLIFORMI FECALI	100cc		0
STREPTOCOCCHI	100cc		0
CLOSTRIDI SOLFITRIDUTTORI	100cc		0
CARICA MESOFILA 37°C	1cc	10	
CARICA MESOFILA 22°C	1cc	100	

D.Lgs. 31/2001		
Parametro	u.m.	V.G.
ESCHERICHIA COLI	100cc	0
ENTEROCOCCHI	100cc	0
ESCHERICHIA COLI	In bottiglia 250cc	0
ENTEROCOCCHI	In bottiglia 250cc	0
PSEUDOMONAS AERUGINOSA	In bottiglia 250cc	0
CARICA MESOFILA 22 °C	In bottiglia 1 cc	100
CARICA MESOFILA 37°C	In bottiglia 1cc	20

2.5.1. Alghe

La presenza di alghe nei circuiti dell'acqua è una cosa comune, che non deve accadere nelle reti dell'acqua potabile poiché è sempre indice di acqua a rischio per inquinamento batterico.

Il termine alghe comprende una grande varietà di generi:

- sono in genere di colore verde e blu - verde, ma possono essere anche brune o rosse
- sono organismi unicellulari e multicellulari
- le sei classi più comuni sono quelle delle cyanophyceae (blu - verde), cholophyceae (verde), xanthophyceae giallo - verde), diatomaceae, phaeophyceae (brune) e rhodophyceae (rosse)

La crescita delle alghe dipende dal pH, dalla temperatura e dagli alimenti presenti nell'acqua.

Molte volte si trovano in simbiosi con i funghi.

2.6.Acque sottoposte ad addolcimento

Sostanzialmente la tabella indica che l'acqua destinata al consumo umano non dovrebbe avere durezza superiore a 15 °F e non deve risultare aggressiva:

Parametro	u.m.	V.G.
DUREZZA TOTALE	ppm Ca	≥60
ALCALINITA'	ppm HCO ₃	≥30

3.Fonti di approvvigionamento idrico

Le fonti di approvvigionamento idrico sono:

- Sorgenti
- Acque profonde
- Acque superficiali (fiumi – laghi – invasi)
- Acque salmastre
- Acqua di mare

Di seguito vengono riportate le principali differenze fra le acque superficiali e quelle sorgive:

Parametro	Acqua superficiale	Sorgente
Temperatura	Variabile	Costante
Torbidità	Variabile	bassa – nulla
Salinità	variabile – bassa	costante – alta
Ferro – manganese	Assenti	Presenti
Anidride carbonica	Assente	spesso presente
Ossigeno disciolto	Alto	Assente
Ammoniaca	presente se inquinata	presente senza inquinam.
Idrogeno solforato	Assente	spesso presente
Silice	Bassa	spesso alta
Nitrati	poco presenti	spesso presenti
Elementi viventi	batteri – virus – plancton	spesso ferrobatteri
Inquin. attività antropica	rischi importanti	rischi modesti

L'acqua di mare ha una salinità variabile in funzione della latitudine, una densità, una conducibilità ed una pressione osmotica molto superiore a quella dell'acqua dolce:

Mare del Nord salinità: 32 – 35 g/l

Mare Mediterraneo salinità: 36 – 38 g/l

Golfo Persico salinità: 43 g/l

La composizione media dell'acqua di mare espressa come bilancio ionico è caratterizzata da:

- una preponderanza di ioni Cl = 19,3 g/Kg su un totale di anioni di 22,3 g/Kg
- ione Na = 10,7 g/Kg su un totale di cationi pari a 12,8 g/Kg
- le sostanze organiche disciolte variano da 1 a 2,5 g/Kg come carbonio
- il pH oscilla fra 7,5 e 8,4
- La durezza totale è compresa fra 750 e 1000°F, la durezza temporanea è compresa fra 44 e 70°F.

Di seguito si riporta un'analisi dell'acqua di mare del mar Tirreno:

Parametro	u.m.	Valore
NaCl	ppm	29,4
MgCl ₂	ppm	3,79
MgSO ₄	ppm	2,35
CaSO ₄	ppm	1,34
KCl	ppm	0,72
Ca(HCO ₃) ₂	ppm	0,22
KBr	ppm	0,10

CAPITOLO 2

Caratterizzazione dell'acqua

Attualmente quasi tutte le acque destinate al consumo umano necessitano di trattamenti che vengono effettuati negli impianti di potabilizzazione.

I processi di potabilizzazione più o meno complessi, a seconda della qualità dell'acqua, si sono evoluti molto rapidamente in questi ultimi anni in funzione delle conoscenze e delle tecniche analitiche che hanno evidenziato inquinanti una volta non trovati. In tale ambito la disinfezione è la parte di processo che ha subito i cambiamenti più evidenti poiché rappresenta una garanzia assoluta di qualità.

In genere le acque profonde e quelle superficiali, che sono le fonti predominanti per gli acquedotti delle grosse comunità, necessitano sempre di un trattamento: il semplice pompaggio in rete è quasi del tutto scomparso.

1. Potabilizzazione di acque profonde

Gli impianti di potabilizzazione delle acque profonde in genere necessitano dei seguenti trattamenti:

- **Filtrazione** è un processo fisico in cui si separano dall'acqua le particelle solide attraverso un mezzo filtrante. Attualmente esistono molteplici tecniche di filtrazione che indicativamente possono essere riassunte in:
 - **Filtrazione di superficie:** le impurità vengono trattenute dalla superficie del mezzo filtrante, è la filtrazione che avviene nei filtri a cartuccia che vengono usati come filtri di sicurezza alla fine del trattamento o in caso di acque a basso tenore di impurità. Tali filtri, che sono costituiti da cellulosa, cotone, polipropilene o acciaio inox avvolti in un supporto rigido in modo da formare porosità decrescente, in genere dopo l'uso, vengono cambiati. Tra questi filtri sono compresi i filtri assoluti che eliminano la carica batterica.
 - **Filtrazione in profondità:** le particelle da eliminare penetrano nell'intera massa del mezzo filtrante che le trattiene e lascia passare il liquido. In tal modo si aumenta in modo considerevole la vita del filtro. La massa filtrante è costituita da quarzo, antracite per ca. 1 m di altezza, ed il filtro può essere di tipo aperto o chiuso; quando il filtro è intasato (la

perdita di carico raggiunge 0,6 ÷ 0,8 bar), viene rigenerato e poi può iniziare un altro ciclo di filtrazione.

Tipo	Massa filtrante	Velocità [m/h]	Grado filtraz.
aperto	Monostrato – sabbia	4 – 5	50 µm
A pressione	Monostrato – sabbia	6 – 9	50 µm
A pressione	Multistrato – sabbia, antracite	10 – 20	10 µm
A pressione	Monostrato – sabbia o carbone	9 – 15	10 µm

- **Filtri a precoat:** la filtrazione si effettua attraverso un pannello di materiale vario (farina fossile, cellulosa) che viene introdotto sul filtro all'inizio di ogni ciclo di filtrazione per formare un supporto fisso. Tale tecnica si usa per grandi portate e pochi solidi e molto fini.
 - **Filtrazione tangenziale:** le particelle solide non oltrepassano un mezzo filtrante che è posto tangenzialmente alla direzione in cui l'acqua lambisce la superficie del modulo, il filtro non si sporca mai e la qualità dell'acqua filtrata è eccellente; tali filtrazioni avvengono nel campo della **microfiltrazione** e dell'**ultrafiltrazione**.
 - **Addolcimento** è un processo che serve per eliminare i sali di calcio e di magnesio dal momento che un'acqua eccessivamente dura è poco adatta all'alimentazione umana. Tale processo è indispensabile se l'acqua ha una durezza superiore a 30°F e l'applicazione più comune è quella di utilizzare le resine a scambio ionico o le zeoliti.
 - **Decarbonatazione** è un processo chimico in cui si elimina l'anidride carbonica, in tal modo si elimina la durezza temporanea dell'acqua; se si spinge il processo si può eliminare anche la durezza dei carbonati.
- La decarbonatazione è eseguita col metodo alla calce in cui si elimina la durezza temporanea (in fase di sedimentazione è consigliato usare un coagulante a base di ferro) oppure mediante resine scambiatrici in cui si eliminano anche i carbonati



- **Deferrizzazione e Demanganizzazione** è un processo che viene utilizzato per eliminare l'eccesso di Fe e di Mn, le tecniche comprendono trattamenti di ossidazione chimica, ossidazione con aria e abbattimenti con filtri biologici.
- **Abbattimento ammoniacale** è un processo che serve per eliminare l'ammoniaca che può essere abbattuta con ossidanti come l'ipoclorito, per stripping con aria, può essere trattenuta in zeoliti o trasformata in nitrati in filtri biologici.
- **Rimozione dei nitrati**, al momento è disponibile un processo biologico di denitrificazione ed un altro mediante resine scambiatrici di ioni.
- **Sterilizzazione** serve per eliminare dall'acqua la carica batterica, i processi più utilizzati sono l'ossidazione spinta, il trattamento con raggi UV, metodi biologici e la microfiltrazione.

2. Potabilizzazione di acque superficiali

Le acque meteoriche e quelle che si formano dallo scioglimento dei ghiacciai, che non finiscono negli strati sottostanti del terreno, formano le acque superficiali.

La loro composizione è molto varia a seconda della composizione del terreno, delle rocce e dei minerali che incontrano, anche il tipo di attività antropica dell'area circostante influenza la composizione.

Le acque superficiali da destinarsi al consumo umano devono avere dei requisiti minimi, al di fuori dei quali non potranno essere utilizzate (a meno di deroghe eccezionali e di trattamenti molto spinti).

Ad ogni modo un'acqua superficiale, dal momento che la sua composizione (e l'inquinamento) varia nel tempo, è sempre considerata facilmente inquinabile e come tale deve sempre subire trattamenti di potabilizzazione.

Le acque superficiali, a seconda del loro grado di inquinamento, vengono divise in tre classi $A_1 - A_2 - A_3$ e devono subire trattamenti sempre più spinti spostandosi verso le acque di categoria più inquinate che sono quelle A_3 .

2.1. Categoria A_1

L'acqua grezza deve subire un trattamento blando che consiste:

- **Filtrazione rapida** in filtri a cartuccia o in microfiltrazione tangenziale
- **Disinfezione** con ossidanti o raggi UV

2.2.Categoria A₂

Tali acque devono subire un trattamento più spinto con le seguenti fasi.

- **Preclorazione o disinfezione** con ossidanti
- **Flocculazione e decantazione** (se necessaria) in chiariflocculatore o in reattore e sedimentatore a pacco lamellare
- **Filtrazione su quarzo** in filtri di tipo aperto o di tipo chiuso
- **Disinfezione finale** con ossidanti o raggi UV

2.3.Categoria A₃

Tali acque devono subire un trattamento molto spinto con le seguenti fasi:

- **Clorazione spinta** con ossidanti
- **Flocculazione e decantazione** in chiariflocculatore o in sedimentatore a pacco lamellare
- **Filtrazione su sabbia** in filtri aperti o in filtri chiusi
- **Affinamento o filtrazione su carbone** in filtri aperti o in filtri chiusi
- **Disinfezione finale** con ossidanti o con raggi UV

2.4.Classificazione dell'acqua

Di seguito viene riportata una tabella che indica i parametri attraverso i quali si stabilisce a che categoria appartiene l'acqua in esame.

Parametro	u.m.	Categoria		
		A ₁	A ₂	A ₃
PH		6,5 – 8,5	5,5 - 9	5,5
COLORE	ppm	20	100	200
SOLIDI SOSPESI	ppm			
TEMPERATURA	°C	25	25	25
CONDUCIBILITA'	μ/cm	1000	1000	1000
ODORE				
NITRATI	ppm	50	50	50
FLUORURI	ppm	0,7	1,7	1
CLORO ORGANICO	ppm	0,05	0,1	0,2
FERRO	ppm	0,1	1	1
MANGANESE	ppm	0,05	0,1	1

RAME	ppm	0,05	0,05	1
ZINCO	ppm	3	5	5
BORO	ppm	1	1	1
ARSENICO	ppm	0,05	0,05	0,1
CADMIO	ppm	0,005	0,005	0,005
CROMO TOTALE	ppm	0,05	0,05	0,05
PIOMBO	ppm	0,05	0,05	0,05
SELENIO	ppm	0,01	0,01	0,01
MERCURIO	ppm	0,001	0,001	0,001
BARIO	ppm	0, 1	1	1
CIANURI	ppm	0,05	0,05	0,05
SOLFATI	ppm	250	250	250
CLORURI	ppm	200	200	200
TENSIOATTIVI	ppm	0,2	0,2	0,5
FOSFATI	ppm P ₂ O ₅	0,4	0,7	0,7
FENOLI	ppm	0,001	0,005	0,01
IDROCARBURI EMULS.	ppm	0,05	0,2	1
IDR.AROMATICI POLIC.	ppm	0,0002	0,0002	0,001
PESTICIDI	ppm	0,001	0,0025	0,005
COD	ppm			
OSSIGENO DISCIOLTO	%	70	50	30
BOD	ppm	3	5	7
AZOTO KIENDAL	ppm	1	2	3
AMMONIACA	ppm	0,05	1,5	4
SOST. ESTR IN COLOFORMIO	ppm	0,1	0,2	0,5
COLIFORMI TOT.	100cc	50	5000	50000
COLIFORMI FECALI	100cc	20	2000	20000
STREPTOCOCCHI	100cc	20	1000	10000
SALMONELLE	100cc	assente	assente	

Una filiera di lavoro usata spesso in Veneto per potabilizzare l'acqua del fiume Sile prevede il seguente trattamento:

DISINFEZIONE con ClO_2 (1–2 ppm)

CHIARIFLOCCULAZIONE con Al (0,5–1 ppm)

CLORAZIONE con HClO al break - point

DECLORAZIONE con H_2O_2

FILTRAZIONE su SABBIA con $v = 7-8$ m/h

FILTRAZIONE su CARBONI con $t = 18'$

DISINFEZIONE con ClO_2 (0,3-0,5 ppm)

Con tale trattamento si hanno i seguenti risultati:

parametri		ingresso	Dopo filtri sabbia
pH		7,6	7,6
Torpidità	ppm SiO_2	12	1
TOC	ppm	2,2	1,5
NH_3	ppm	0,18	0,02*
NO_2	ppm	16,4	0,01*
CBT 22°C/ml		6700	12
CBT 36°C/ml		3800	4
Coliformi fecali/100ml		1280	0
Coliformi totali/100ml		11800	0
Streptococchi/100ml		500	0
<i>* dopo post-disinfezione</i>			

CAPITOLO 3

Impianti di potabilizzazione

Il D.M.443/90 stabilisce le disposizioni tecniche concernenti le apparecchiature per il trattamento di potabilizzazione a carattere domestico. Per gli impianti industriali date le portate in gioco ed i controlli analitici da effettuare alcune disposizioni sono ovvie.

Tutti i materiali che vengono usati negli impianti di potabilizzazione e nelle reti di distribuzione non devono determinare in alcun modo rilasci di metalli (piombo, rame, cadmio) o altri materiali (amianto, prodotti organici).

1.Addolcitori

Addolcire l'acqua significa eliminare da essa i sali (calcio e magnesio) che ne costituiscono la durezza attraverso un processo di scambio ionico. Questo processo avviene grazie a resine ad alto potenziale di scambio, che vengono periodicamente rigenerate con una soluzione di cloruro di sodio (sale da cucina).

L'acqua ottenuta dal processo di addolcimento non è più incrostante ed è idonea per numerose applicazioni civili e industriali, ovvero per l'alimentazione di circuiti ad acqua e di generatori di vapore, di circuiti di raffreddamento e riscaldamento, di caldaie ed elettrodomestici (lavastoviglie, lavatrici).

Caratteristiche:

- Devono essere rigenerati in ciclo automatico al massimo ogni 4 giorni
- Devono avere un sistema di disinfezione automatico durante la rigenerazione oppure devono essere dotati di un sistema di post disinfezione
- Devono avere un sistema di miscelazione di acqua (acqua trattata ed acqua addolcita) in modo tale da ottenere un'acqua con durezza $\geq 15^{\circ}\text{F}$ e sodio ≤ 150 ppm
- Le resine devono essere idonee per uso alimentare.



Fig.2: Addolcitore



Fig.3: Resina

2.Dosatori di reagenti chimici

Caratteristiche:

- Il dosaggio deve essere proporzionale alla portata in qualsiasi condizione di esercizio
- I prodotti usati devono essere puri ed idonei per il trattamento dell'acqua potabile
- I recipienti dei reagenti devono riportare la composizione qualitativa del prodotto
- Le concentrazioni di ioni aggiunti all'acqua non devono superare i limiti di legge.



Fig.4: Sistema stoccaggio sicuro (gestione dei chemicals)

3.Osmosi inversa

L'osmosi è un fenomeno naturale per cui tra due soluzioni a diversa concentrazione separate da una membrana semi-permeabile l'acqua tende a passare dalla soluzione più diluita a quella più concentrata. Quando ciò avviene, diminuisce la pressione dal lato a minor concentrazione e nello stesso tempo aumenta la pressione della soluzione concentrata fino a raggiungere un punto di equilibrio che arresta il flusso dell'acqua.

La differenza di pressione tra le due soluzioni in condizioni di equilibrio è detta *pressione osmotica* relativa a quella soluzione.

L'osmosi inversa è un procedimento scientifico che inverte il processo naturale dell'osmosi: basta infatti applicare alla soluzione concentrata una pressione superiore a quella osmotica per provocare un flusso inverso attraverso la membrana ottenendo la separazione dei sali disciolti dall'acqua. Con questo principio è possibile ottenere una *dissalazione* dell'acqua grezza sia per usi potabili che industriali, in impianti che utilizzano membrane semipermeabili di diversi tipi e materiali.

Caratteristiche:

- Deve essere a funzionamento completamente automatico
- Deve avere una valvola di ritegno sullo scarico
- I materiali ed i componenti devono essere idonei per uso alimentare
- Il sistema di accumulo dell'acqua osmotizzata deve avere un sistema di disinfezione continuo (cloro o raggi UV)
- L'acqua in ingresso osmosi può avere filtri di sicurezza a carbone attivo o essere microfiltrata.

I vantaggi dell'osmosi inversa sono notevoli:

- Applicabilità ad acque con qualsiasi contenuto salino, dall'acqua di falda all'acqua di mare
- Nessun impiego di prodotti chimici che debbono essere scaricati dopo l'uso, quindi nessun problema dal punto di vista dell'inquinamento
- Semplicità di conduzione, trattandosi di un processo che non richiede periodiche rigenerazioni, come avviene invece negli impianti a resine
- Gli impianti OSMO sono delle unità compatte di dissalazione per acque salmastre in grado di abbattere mediamente il 98% dei sali presenti nell'acqua grezza, fornite completamente montate su basamento autoportante
- Costi di esercizio relativamente contenuti rispetto agli impianti a resine, soprattutto in presenza di alta salinità in ingresso.



Fig.5: Impianto osmosi inversa

4.Filtri meccanici

Per filtrazione si intende il processo fisico (cioè che non modifica la natura chimica del prodotto) di separazione delle particelle solide dal liquido di una soluzione, ottenuto per mezzo del passaggio di questa soluzione attraverso un mezzo filtrante che trattiene le parti solide lasciando passare il liquido.

Caratteristiche:

- Devono avere rete metallica o sintetica con grado di filtrazione ≥ 50 micron
- La rete deve essere facilmente lavabile manualmente o automaticamente.



Fig.6: Filtro rapido automatico a pressione

5. Filtri a carbone attivo

Per filtrazione ed adsorbimento su carbone attivo si intende la doppia azione fisica di trattenere le particelle sospese superiori a 20 μ e le sostanze adsorbibili quali: cloro, cloro derivati, erbicidi, solventi clorurati, tensioattivi, ecc.

Il mezzo filtrante dei filtri serie FCA è costituito da un substrato di quarzo selezionato, che funge da supporto (circa 300 mm), ed uno strato di carbone: il volume e l'altezza del letto filtrante di quest'ultimo strato vengono stabiliti in base al tempo di contatto, determinato a seconda della natura ed della quantità di sostanze da trattare.

Caratteristiche:

- I filtri automatici FCA sono predisposti per lavaggio controcorrente con acqua grezza o filtrata
- La sequenza temporizzata prevede un solo lavaggio nelle 24 ore, con possibilità di aumentare l'intervallo sino a 7 giorni
- I filtri possono prevedere il lavaggio controcorrente con aria
- Per il rischio di proliferazione batterica da soli non sono ammessi.



Fig.7: Filtri a carbone attivo (FCA)

CAPITOLO 4

Reattivi usati in potabilizzazione

La formazione, durante i processi di potabilizzazione, di prodotti secondari nocivi è dovuta nella maggior parte dei casi all'interazione dei prodotti chimici usati nel trattamento di potabilizzazione con contaminanti presenti nell'acqua. Alcune volte ciò è imputabile al cattivo uso del prodotto chimico oppure a microinquinanti presenti nello stesso.

L'uso del prodotto chimico in nessun caso può provocare il superamento della concentrazione limite per tutti i parametri previsti nel D.P.R.

Gli schemi di potabilizzazione, soprattutto per le acque superficiali, prevedono l'impiego di un gran numero di reattivi chimici, ciò determina la necessità che questi siano particolarmente puri e non contengano in particolare tutti gli elementi tossici o indesiderati previsti nelle normative.

I prodotti indesiderati possono derivare:

- dai processi di fabbricazione
- dalle materie prime dei reattivi
- dalle modalità di imballaggio
- dall'uso improprio del prodotto additivandolo con sostanze adibite a scopi diversi (stabilizzanti, antiossidanti, anticorrosivi).

Attualmente in Italia vengono usati in potabilizzazione 91 prodotti chimici così classificati:

- **Prodotti disinfettanti**
- **Prodotti correttivi del pH**
- **Prodotti per la coagulazione e la flocculazione**
- **Prodotti inibitori di corrosione e antincrostanti**
- **Prodotti riducenti e dechloranti**

In Europa attualmente non c'è una legge specifica per i requisiti che deve avere il prodotto chimico. In America la legislazione inerente stabilisce, per ciascun reattivo in esame, un tenore massimo di impurezze in funzione della concentrazione massima ammissibile dello stesso inquinante nell'acqua potabile, espresso dalla seguente relazione:

$$\text{RMIC} = \text{C.M.A.} / \text{MD} \times \text{SF}$$

Dove:

- **RMIC** è il massimo contenuto di impurità nel prodotto, in ppm
- **C.M.A.** è la concentrazione massima dell'impurità nell'acqua, in ppm
- **MD** è il dosaggio massimo del prodotto, in ppm
- **SF** è il fattore di sicurezza indicativamente pari a 10

Esempio: Si deve dosare soda in acqua (**MD** = 100 ppm) che può contenere Pb (**CMA** = 0,05 ppm) il **RMIC** vale:

$$\text{RMCI} = 0,05 / 100 \times 10 = 0,05 \text{ ppb}$$

I prodotti ammessi in potabilizzazione sono:

Correttivi pH / Mineralizzazione		
Prodotto	Codex USA	
	u.m.	Valore
SODIO IDROSSIDO	ppm	100
SODIO CARBONATO	ppm	100
SODIO BICARBONATO	ppm	150
SODIO CLORURO	ppm	
CALCIO IDROSSIDO	ppm	500
CALCIO CARBONATO	ppm	650
CALCIO CLORURO	ppm	
CALCIO SOLFATO	ppm	
CALCIO SOLFATO ACIDO	ppm	
MAGNESIO CARBONATO	ppm	
MAGNESIO IDROSSIDO	ppm	
MAGNESIO SOLFATO ACIDO	ppm	
MAGNESIO OSSIDO	ppm	
MAGNESIA	ppm	
ANIDRIDE CARBONICA	ppm	100
ACIDO CLORIDRICO	ppm	
ACIDO SOLFORICO	ppm	50
ACIDO FOSFORICO	ppm	

Disinfezione ed ossidazione		
Prodotto	Codex USA	
	u.m.	Valore
CLORO	ppm	30
SODIO IPOCLORITO	ppm	
CALCIO IPOCLORITO	ppm	20
MAGNESIO IPOCLORITO	ppm	
SODIO CLORITO	ppm	10
PEROSSIDO DI IDROGENO	ppm	
POTASSIO PERMANGANATO	ppm	10
OSSIGENO	ppm	
OZONO	ppm	
ACIDO PERACETICO	ppm	
ACIDOACETICO	ppm	
ETANOLO	ppm	
METANOLO	ppm	
POTASSIO PERSOLFATO	ppm	
PIRETRINE	ppm	
AMMONIACA	ppm	5
AMMONIO CLORURO	ppm	10
AMMONIO SOLFATO	ppm	25
ANIDRIDE SOLFOROSA	ppm	10
SODIO BISOLFITO	ppm	
SODIO TIOSOLFATO	ppm	
SODIO METABISOLFITO	ppm	15
SODIO SOLFITO	ppm	
CALCIO SOLFITO	ppm	
RAME SOLFATO	ppm	
ARGENTO	ppm	
ARGENTO CLORURO	ppm	
ARGENTO SOLFATO	ppm	
ARGENTO CLORURO SODIO	ppm	
SODIO DICLOROISOCIANURATO	ppm	

Coagulazione / flocculazione		
Prodotto	Codex USA	
	u.m.	Valore
ALLUMINIO SOLFATO	ppm	150
SODIO ALLUMINATO	ppm	40
ALLUMINIO POLICLORURO	ppm	
ALLUMINIO POLISOLFATO	ppm	
ALLUMINIO FLUORURO	ppm	
ALLUMINIO CLORURO	ppm	
BAUXITE	ppm	
AL POLIIDROSSISILICATO	ppm	
ALLUMINA	ppm	2
FERROSO SOLFATO	ppm	80
FERRICO SOLFATO	ppm	100
FERRICO CLORURO	ppm	60
FERRO CLOROSOLFATO	ppm	
POLY	ppm	
POLIACRILAMIDI	ppm	
DIMETILAMINA	ppm	
SODIO ALGINATO	ppm	
XANTATI	ppm	
AMIDO	ppm	
POLIAMINE	ppm	
SALI AMMONIO QUATERNARIO	ppm	

Antincrostanti / anticorrosione		
Prodotto	Codex USA	
	u.m.	Valore
SODIO ESAMETILFOSFATO	ppm	
ZINCO SODIO POLIFOSFATO	ppm	13
SODIO TRIPOLIFOSTATO	ppm	12
SODIO MONOFOSFATO ANIDRO	ppm	
TETRASODIO PIROFOSFATO	ppm	
TANNINO	ppm	
ZINCO SODIO POTASSIO POLIFOSF.	ppm	14
SODIO CALCIO MAGNESIO POLIFOSF.	ppm	15

Gli antincrostanti non vengono usati in potabilizzazione, se si esclude qualche prodotto usato assieme all'ipoclorito (che ostruisce le lance di iniezione), ma vengono usati nei circuiti termici.

- gli ortofosfati precipitano i sali alcalinoterrosi in sali facilmente asportabili



- i polifosfati ritardano la precipitazione dei sali di calcio e di magnesio
- i tannini agiscono da disperdenti
- gli antischiuma regolano l'ebollizione

Prodotti vari		
Prodotto	Codex USA	
	u.m.	Valore
SODIO SILICATO	ppm	16
SODIO ESAFLUOROSILICATO	ppm	1,2
SODIO FLUORURO	ppm	
ACIDO ESAFLUOROSILICICO	ppm	1,2
CARBONE GRANULARE	ppm	200
CARBONE IN POLVERE	ppm	200
POMICE	ppm	
BENTONITE	ppm	15
ZEOLITI	ppm	

CAPITOLO 5

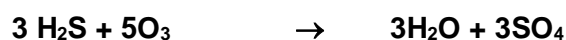
Odori e sapori

Un'acqua per definirsi potabile non deve avere nessun gusto, nessun odore e nessun sapore (a meno di non essere considerata minerale).

1. Abbattimento di odori e sapori

Per quanto concerne l'abbattimento degli odori e dei sapori, (che in genere vengono provocati quando nell'acqua c'è presenza di sostanze di origine vegetale che producono composti odoriferi a basso peso molecolare), si possono ottenere risultati utili con:

- **Filtri a carbone attivo** che sono in grado di trattenere le sostanze inquinanti. Non tutte le sostanze odorifere vengono assorbite, per esempio gli eteri ciclici (diossano, dissalano e loro derivati) vengono scarsamente assorbiti, ancora meno dei triometani.
- **Trattamento con ossidanti:** a tal proposito l'ozono è superiore rispetto all'ipoclorito:
 - I fenoli con cloro formano cloro fenoli (con soglia di odore 100 volte superiore al fenolo stesso)
 - I fenoli con ozono vengono distrutti totalmente ed il primo intermedio è l'acido macuronico che non risulta né tossico né odoroso
 - l'idrogeno solforato è ossidato molto velocemente a solfato secondo la seguente reazione:



- le alghe che possono dare odori, colori ed intasamenti delle tubazioni vengono facilmente distrutte dall'ozono.

CAPITOLO 6

Analisi del cloro

Esistono varie analisi del cloro, di seguito viene riportato il metodo più usato.

1. Metodo DPD ORTO - TOLUIDINA

Nota come metodo DPD. Con tale metodo si possono determinare vari parametri del cloro, fra i più importanti ci sono:

- **CLORO LIBERO** che è il cloro non legato a nessuna altra molecola ed esplica ancora una azione ossidante
- **CLORO COMBINATO** che è il cloro legato ad altri composti organici
- **CLORO TOTALE** che è la somma del cloro libero + il cloro combinato

La misura viene effettuata a pH 6,2 ÷ 6,5 tramite agenti tamponanti che provocano la trasformazione di ipoclorito in cloro attivo con conseguente incremento del cloro libero.

X₁ CLORO TOTALE

20 cc campione + 1 cc O.T. LETTURA 15''

X₂ Cl₂ + HClO + ClO₂ + sost. Interferenti rapidamente

20 cc campione + 1 cc O.T. + 1 cc arsenico 10% dopo 2''
LETTURA SUBITO

X₃ sost. Interferenti rapidamente

20 cc campione + 1cc arsenico 10% + 1 cc O.T.dopo 2''
LETTURA SUBITO

X₄ sost. Interferenti lentamente

LETTURA X₃ DOPO 15''

X₅ sost. Interferenti rapidamente + biossido

20 cc campione + 1 cc ac. Malonico 10% + 1 cc O.T. dopo 2''
LETTURA IMMEDIATA

$$\begin{aligned} \mathbf{C_T}: \text{CLORO TOTALE} &\Rightarrow X_1 - X_4 \\ \mathbf{C_A}: \text{CLORAMINE} &\Rightarrow X_1 + X_3 - X_2 - X_4 \\ \mathbf{C_B}: \text{BIOSSIDO} &\Rightarrow X_5 - X_3 \\ \mathbf{C_L}: \text{CLOROLIBERO} &\Rightarrow X_2 - X_5 \end{aligned}$$

CAPITOLO 7

Tecniche di disinfezione

1. Parametri microbiologici

Per rientrare con i parametri microbiologici l'acqua deve essere sottoposta ad un trattamento di disinfezione. Tale trattamento è sempre consigliato, anche in assenza di carica patogena alla fonte di approvvigionamento, poiché nella rete di distribuzione dell'acqua si possono verificare situazioni anomale (rottura della rete, infiltrazioni) con formazione di carica batterica. Anche la sola presenza di carica mesofita deve essere motivo di preoccupazione e richiede pronti interventi.

Di seguito viene riportato un elenco di microbi e di organismi non patogeni che agiscono su sostanze ed elementi semplici

Organismi coinvolti	Reazione
Batteri solforiduttori	$\text{SO}_4 \rightarrow \text{S}^{2-}$
Batteri saprofiti	$\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S}$
Chlorobatteri rhodothiobatteri	$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}$
Riduttori nitrati	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2$
Riduttori nitriti	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2$
Specie methanogens	$\text{CO}_3 \rightarrow \text{CH}_4$
Riduttori fosfati	$\text{PO}_4 \rightarrow \text{PH}_3$
Riduttori arsenico	$\text{AsO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3$
Riduttori seleniati	$\text{SeO}_4 \rightarrow \text{Se}$
Ferrobatteri	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3$
Manganesobatteri	$\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_2$

Nell'acqua di mare sono presenti specie diverse rispetto all'acqua dolce a causa dell'elevata salinità (35 ÷ 45 g/l di NaCl), dell'elevata temperatura e della scarsa ossigenazione prevalgono i gram - negativi per ca. il 94%.

Esistono germi che:

- Assimilano le sostanze organiche
- Effettuano il ciclo del carbonio, che producono anidride carbonica
- Effettuano il ciclo dell'azoto, che producono ammoniaca

- Effettuano il ciclo del fosforo
- Effettuano il ciclo del ferro
- Effettuano il ciclo dello zolfo.

2. Caratteristiche dei disinfettanti

I disinfettanti sono quelle sostanze che devono eliminare il rischio di trasmettere infezioni, tale obiettivo viene raggiunto abbassando la carica dei microrganismi, soprattutto patogeni, al di sotto della dose minima infettiva.

I disinfettanti devono avere le seguenti caratteristiche:

- **Tossici per i batteri a temperatura ambiente**
- **Solubili in acqua (anche in oli e grassi)**
- **Poter penetrare nelle membrane dei batteri**
- **Scarsamente tossici per l'uomo** (recenti studi su addetti che manipolano cloro e derivati indicano modestissime modificazioni a livello ematico)

In genere il pH, la temperatura, l'ammoniaca, la concentrazione e le specie degli organismi sono i fattori che influenzano l'efficienza di alcuni disinfettanti.

2.1. I nemici dell'azione disinfettante

I principali nemici all'azione del disinfettante sono:

- **Le particelle sospese** (torbidità) fanno aumentare considerevolmente il quantitativo di disinfettante che si deve usare perchè questo va sempre ad interagire con i solidi presenti (creando sottoprodotti indesiderati). Pertanto è sempre consigliato di effettuare il trattamento su acqua filtrata
- **Le sostanze inorganiche ossidabili** che consumano il disinfettante
- **Le incrostazioni di carbonato di calcio e i depositi vegetativi**
- **La temperatura**, l'aumento di temperatura favorisce l'ossidazione, ma anche la vita biologica e la corrosione
- **La miscelazione dell'agente con l'acqua** che deve essere sempre energica

2.2. Tipi di disinfettanti

Molti sono i tipi di disinfettanti che possono essere impiegati nel trattamento dell'acqua e si possono dividere nei seguenti gruppi:

- Agenti chimici ossidanti (solidi, liquidi e gassosi)
- Cationi di metalli pesanti
- Composti dell'ammonio quaternario e delle piridine
- Agenti fisici (calore, UV, radiazioni ionizzanti, radiazioni elettromagnetiche)

La scelta di un sistema di disinfezione si basa su criteri di efficacia e tiene conto di:

- velocità dell'azione (tempo di contatto)
- spettro di azione sui vari microrganismi

2.3. Curva disinfettante

Ogni disinfettante ha una sua curva caratteristica poiché il meccanismo varia da ossidante ad ossidante:

$$C^n \times T = k$$

Dove:

- k: costante del disinfettante, il disinfettante è più attivo quanto più piccola è k
- C: concentrazione del disinfettante in ppm
- n: dipende dal disinfettante: $n \leq 1$ il disinfettante ha azione residua, mentre $n \geq 1$ il disinfettante non ha azione residua: p.e.:

$$\text{ClO}_2 \Rightarrow n = 0,4$$

$$\text{HClO} \Rightarrow n = 0,86$$

Il valore di $n = 0,4$ del biossido indica che è efficace anche in soluzione diluita.

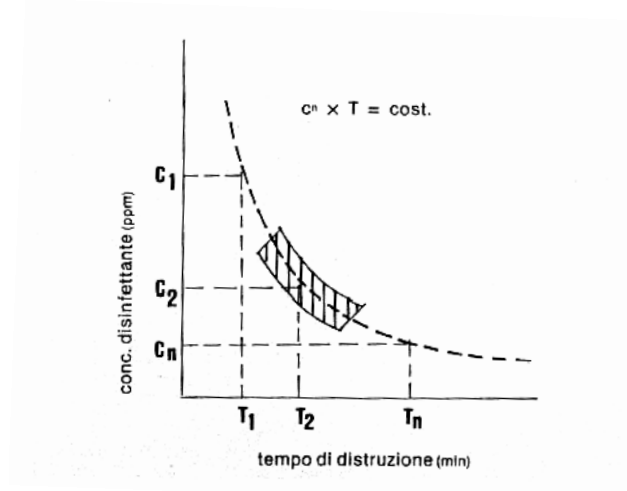


Fig.8: La curva ottenuta intersecando i valori della concentrazione dell'agente disinfettante con i relativi tempi di distruzione batterica rappresenta schematicamente l'azione di un agente battericida

La zona tratteggiata rappresenta il range ottimale di utilizzo, a destra il tempo di contatto deve essere aumentato considerevolmente, a sinistra la concentrazione elevata porta a piccole diminuzioni del tempo.

E' inoltre molto importante la seguente relazione valida per le acque sottoposte a clorazione (per gli altri ossidanti cambia il fattore 0,23):

$$Y = Y_0 (1 + 0,23 Cl \times T)^{-3}$$

Dove:

- Y NPN coliformi totali nell'acqua clorata
- Y₀ NPN coliformi totali in ingresso
- Cl cloro residuo totale in ppm rilevato al tempo T
- T tempo di contatto in minuti

Le caratteristiche del reattore dove avviene la reazione sono:

- Ottima miscelazione, senza zone morte e cortocircuiti, se si usa ipoclorito bisogna considerare che è più pesante dell'acqua ed in assenza di miscelazione si stratifica sul fondo
- Tempo di contatto non inferiore a 30 minuti.

2.4.Retta CT

Un sistema per stabilire l'efficacia di un prodotto chimico è il fattore:

$$C \times T \text{ (ppm reattivo} \times \text{ minuti contatto)}$$

Dove:

- **C:** è la concentrazione necessaria per penetrare nell'organismo della cellula che si deve eliminare; ed è espresso in ppm
- **T:** è il tempo minimo di reazione ed è espresso in minuti.

L'ozono in potabilizzazione è molto più efficace come sterilizzante (ed in ordine decrescente), rispetto, al biossido di cloro, all'ipoclorito ed alle cloroammine. Con l'ozono avviene la **cell lesine** cioè la rottura e disintegrazione della cellula batterica.

Di seguito viene riportata una tabella per la sterilizzazione di batteri e di virus:

Agente Patogeno	Concentrazione disinfettante		
	NaClO ppm	ClO ₂ ppm	O ₃ ppm
E. COLI	4	1,2	0,04
GIARDIA LANBLIA	100	23	1,4
CRYPTOSPRIDIUM	1400	120	5

Per quanto concerne l'influenza del pH nel campo 6 – 9 si ha che:

- OZONO poco influente
- BLOSSIDO DI CLORO migliora a pH alcalini
- IPOCLORITO inibito a pH alcalini
- CLOROAMMINE poco influente

Una tabella per il fattore **C × T** caratteristica per il solo ozono è:

Valori del fattore C × T per l'ozono			
Parametro	C × T	C [ppm]	T [min]
ALGHE	1,5	0,3	5
BATTERI	0,1	0,1	1
ESCHERICHIA	0,04	0,04	1
SALMONELLA	0,01	0,01	1
AERUS	0,01	0,01	1
STEPTOCOCCUS	0,02	0,01	2

Avere **CT** basso significa usare basse concentrazioni di ossidante e tempi di contatto contenuti, ciò comporta i seguenti vantaggi:

- Limita possibilità di avere formazione di AOX
- Scarsa possibilità di avere assuefazione da parte dei microrganismi

Con la clorazione non si riesce sempre a rimuovere virus fino a farli scomparire del tutto, viceversa con ozono a concentrazione adeguata si ha la disinfezione e la sterilizzazione con conseguente distruzione di spore e di cisti.

A livello di impianto industriale i dosaggi dell'ozono aumentano quando si passa da batteri a virus:

- | | | |
|-----------|-------------|-----------|
| ➤ BATTERI | 1 – 1,5 ppm | 5 minuti |
| ➤ VIRUS | 2 – 3 ppm | 10 minuti |

3. Disinfettanti a base alogeno

I principali agenti, ricavati dagli alogeno derivati (operazione comunemente chiamata clorazione), usati in potabilizzazione e disinfezione sono:

1. IPOCLORITO DI SODIO E DI CALCIO
2. BLOSSIDO DI CLORO
3. CLORO GAS
4. CLORO ISOCIANURATI
5. COMPOSTI DEL BROMO

Tali composti si differenziano da altri ossidanti come l'ozono, l'acqua ossigenata e il permanganato perché non liberano ossigeno ed in genere agiscono a livello dei gruppi solfidrici degli enzimi.

Nonostante l'uso di alte concentrazioni di cloro non si ottengono gli effetti desiderati in acque con certe caratteristiche trofiche (fioriture algali) dal momento che il batterio è protetto da altre forme biologiche, in tali casi si raccomanda di mantenere potenziali redox di 750 mV per 30 minuti.

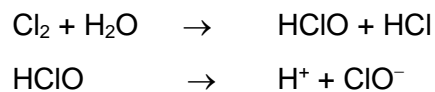
In genere le dosi letali per la maggior parte di specie sensibili sono comprese tra 0,01 e 0,1 ppm di Cl; gli stati larvali sono molto colpiti, le uova al contrario sono resistenti, data la spessa membrana:

3.1. Ipoclorito

L'ipoclorito ha le seguenti caratteristiche:

- è allo stato liquido con titolo 135 g/l di Cl attivo e richiede uno stoccaggio
- l'ipoclorito di calcio è allo stato solido e si trova in commercio in pastiglie
- è instabile alla luce, di conseguenza il titolo diminuisce nel tempo
- innalza il valore del pH
- dà depositi nelle tubazioni (soprattutto l'ipoclorito di calcio) ed è preferibile dosarlo usando acqua addolcita o assieme ad un antincrostante
- agisce anche come clorurante di sostanze organiche (dà origine a THM e TOX) sempre presenti nell'acqua, anche in quelle più pure (c'è sempre presenza di acidi umici, residui vegetali ed animali). Una grande frazione di alorganici si forma in pochi minuti, prima che il cloro abbia agito come disinfettante
- dà clorati dopo un certo tempo di stoccaggio

Le reazioni dell'acido ipocloroso e del cloro gas sono:



L'azione ossidante e disinfettante è quella dell'acido ipocloroso; l'equilibrio dipende dal pH ed a pH 6 esiste solo la forma indissociata.

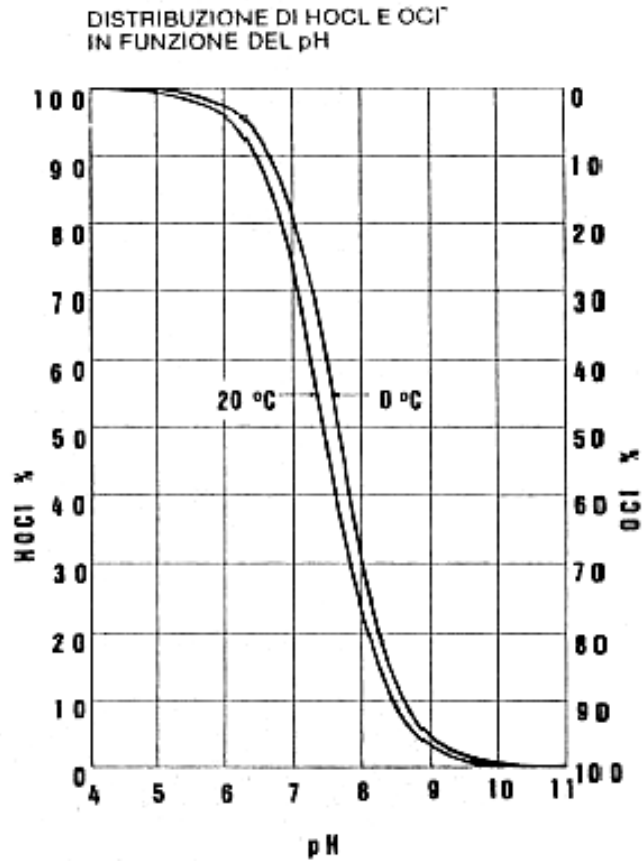


Fig. 9: Effetto del pH sull'idrolisi dell'acido ipocloroso alla temperatura di 20 °C e 0°C

Quanto sopra dipende dal fatto che l'acido ipocloroso è elettricamente neutro, può attraversare la membrana citoplasmatica della cellula batterica ed ossidare gli enzimi vitali, lo ione ipoclorito viceversa è carico e non attraversa la membrana citoplasmatica.

La tecnica della clorazione al break-point attualmente trova applicazione nella clorazione delle acque di piscina, meno in acquedottistica per la formazione di sottoprodotti ad azione mutagena e cancerogena.

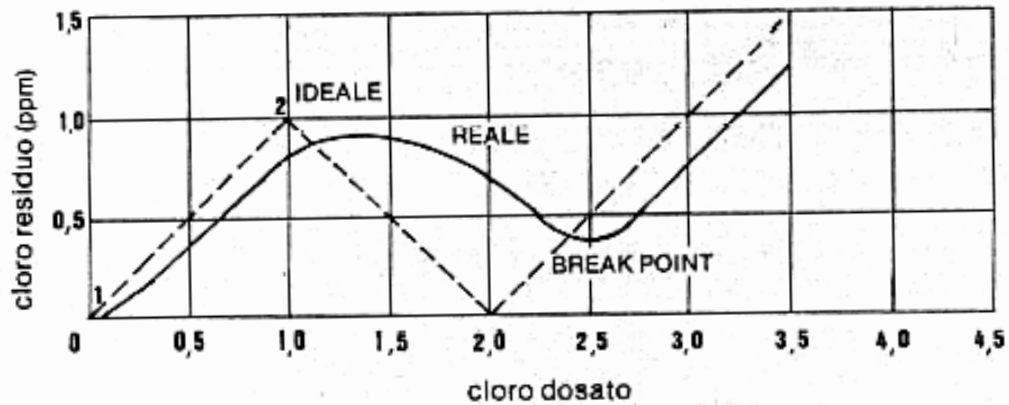


Fig.10: Grafico relativo alla richiesta ed al Break – Point

Il grafico esprime l'andamento del cloro totale in funzione di aggiunte successive di ipoclorito e si distinguono diverse zone poiché il cloro reagisce prima con le sostanze inorganiche, poi con quelle organiche, successivamente con l'ammoniaca ed infine con i batteri.

Il break point è assente se si usa biossido di cloro poiché non è in grado di ossidare l'ammoniaca.

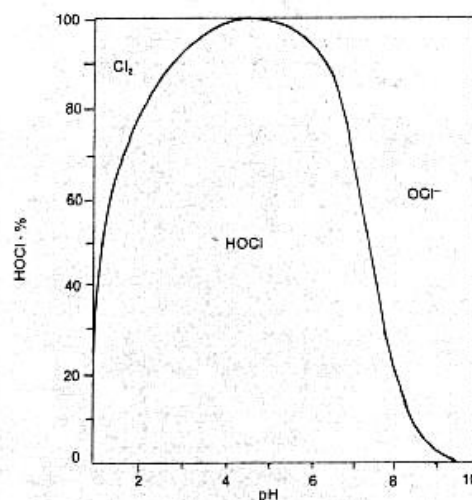


Fig.11: Distribuzione del cloro, dell'acido ipocloroso e dell'ipoclorito in funzione del pH

Le varie curve sono ricavate eseguendo l'analisi del cloro, (la reazione può anche essere seguita da un redoximetro) eseguita in varie bottiglie ed aggiungendo dosi crescenti di ipoclorito. Dopo 2 h dall'immissione si effettua una titolazione iodometrica: in primo campione che produce una colorazione blu è quello al quale è stata aggiunta la esatta quantità per la disinfezione.

Il diagramma viene ottenuto riportando in ascissa il quantitativo di ipoclorito aggiunto ed in ordinata i valori del cloro totale (libero e combinato) riscontrati.

La retta A si ha quando l'acqua è pura e non contiene sostanze ossidabili, la domanda di cloro è nulla e l'inclinazione è di 45° dal momento che tutto il cloro residuo è libero. Diversamente, quando l'acqua contiene quantità notevoli di sostanze ossidabili ed ammoniacale si ha una curva di tipo B, nella quale si distinguono varie zone:

- **zona 1:** il cloro reagisce con sostanze organiche (successivamente trasformate in sostanze clorate) e con riducenti inorganici (Fe^{++} , NO_2^- , HS^-)
- **zona 2:** il cloro reagisce con l'ammoniaca per dare le cloroammine.
- **zona 3:** è avvenuta la distruzione dell'ammoniaca e i composti organoclorurati complessi si trasformano in organoclorurati più semplici (THM). In tale zona si ha il break-point cioè la quantità di cloro residuo totale raggiunge il suo minimo, in pratica per raggiungere il break-point il rapporto in peso fra il $\text{Cl}^\circ / \text{NH}_3$ è ≥ 9 .
- **zona 4:** una successiva aggiunta di ipoclorito dà luogo a cloro libero e la retta ha la stessa pendenza della retta A. Nella pratica se si vuole avere una disinfezione ottimale bisogna tenersi sopra il break-point.

3.2. Cloro gas

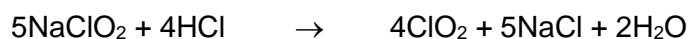
Il cloro gas è molto efficace, ma è poco usato perché è un gas molto tossico e richiede molte cautele per il suo impiego. Il cloro liquido è ottenuto per compressione e raffreddamento del cloro gas ed è conservato in recipienti a 25 atm in:

- tubi con 100 kg: con portata massima di 5 kg/h
- bombole con 1000 kg: con portata massima di 80 kg/h
- cisterne da 10.000 a 50.000 kg: con portata massima di 300 kg/h

Per essere utilizzato il cloro deve essere portato con acqua ad acqua di cloro.

3.3. Biossido di cloro

Il biossido di cloro si ottiene facendo reagire il clorito di sodio con l'acido cloridrico:

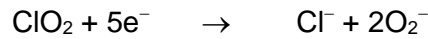


La resa della reazione è vicina alla resa teorica se si usa un eccesso di acido cloridrico, nella reazione si possono formare prodotti secondari come cloro e clorati.

Il ClO_2 ossida direttamente e si trasforma in ClO^- e Cl^- ; il prodotto finale è sempre cloruro.

Il biossido di cloro ha le seguenti caratteristiche:

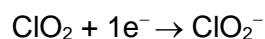
- È allo stato gassoso estremamente solubile in acqua
- È instabile nel tempo e deve essere preparato al momento dell'uso in loco
- È più ossidante del cloro poiché sono in gioco più elettroni; richiede pertanto tempi di contatto più brevi: 15 minuti contro i 30 dell'ipoclorito



- non subisce idrolisi pertanto fino a pH = 9,5 è insensibile al pH (pH 7 – 10)
- non reagisce con l'alcool etilico e non dà THM (o molto meno)
- non reagisce con l'ammoniaca
- non libera bromo
- ossida i metalli (Fe e Mn), i loro complessi, i nitriti ed i solfuri
- può in alcuni casi demolire le sostanze organiche aromatiche
- è una molecola apolare ed è solubile in olio, grasso e in proteine
- demolisce parzialmente le molecole organiche rendendole più facilmente biodegradabili, in genere 1ppm di TOC richiede 0,3 ÷ 0,6 ppm di ClO₂
- elimina i cattivi odori e distrugge tutti i gusti fenolici e clorofenolici
- non dà gusto all'acqua
- non oltrepassa le membrane di osmosi inversa, le cloroammine le attraversano
- viene trasformato dal carbone in cloruro, la reazione avviene in pochi minuti
- il costo del dosaggio, se paragonato con l'ipoclorito è superiore, anche se si usano quantitativi inferiori

L'azione ossidante del biossido di cloro porta alla formazione di cloriti, clorati e cloruri.

La formazione dei cloriti è pari a ca. il 50 – 70% del ClO₂ consumato



La formazione dei clorati derivano dalle seguenti reazioni:

- dalla reazione del clorito con l'acido ipocloroso
- dalla decomposizione, favorita dalla luce, del biossido di cloro
- dall'efficienza dei produttori di biossido che attualmente raggiungono rese del 95%

I cloriti ed i clorati hanno gli stessi effetti tossici del biossido, producono anemia emolitica, non risultano cancerogeni, ma devono essere presenti in piccolissima concentrazione.

Attualmente la legislazione italiana prevede limiti per i cloriti e per i clorati, il valore massimo di clorito sarà di 200 ppb.

Negli impianti in funzione in Italia, che trattano acque superficiali di tipo eutrofico, il dosaggio del biossido dipende dalla cloro domanda e si è notato che, per dosaggi di ClO_2 di 2 ppm i cloriti possono essere pari a 0,8 ppm e si formano 0,3 ppm di clorati.

In impianti funzionanti in modo ottimale la presenza del clorito non dipende dal generatore, ma questi si formano nel processo di potabilizzazione ed in modo proporzionale al dosaggio del biossido; viceversa per la formazione del clorato la proporzionalità non è valida.

3.4. Cloroisocianurati o cloro solido

I cloroisocianurati con formula CNOCl_3 oppure $\text{NaCl}_2(\text{CNO}_3)$ si ottengono clorando l'acido isocianurico; hanno le seguenti caratteristiche:

- Sono prodotti solidi
- Sono parzialmente solubili in acqua

Il più conosciuto è il sale sodico dell'acido tricloroisocianurico, i dicloroisocianurati sono usati nei detersivi.

Le reazioni che avvengono in fase acquosa sono a stadi:

TRICLOROISOCIANURATO → HClO + DICLOROISOCIANURATO

DICLOROISOCIANURATO → HClO + MONOCLOROISOCIANURATO

MONOCLOROISOCIANURATO → HClO + ACIDO ISOCIANURICO

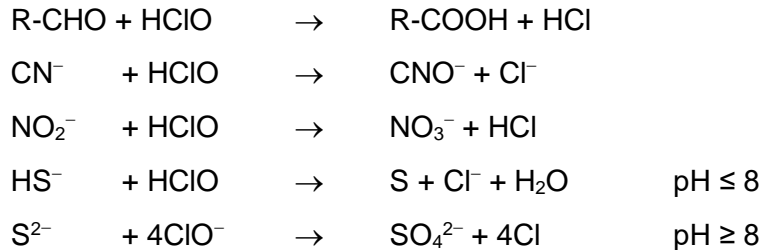
L'acido isocianurico resta nell'acqua dopo la disinfezione.

4. Neoformazioni dal trattamento di disinfezione

4.1. Reazioni secondarie della clorazione

Le reazioni dell'ipoclorito sono:

➤ **Reazioni di ossidazione con anioni**



➤ **Reazioni a N clorati**

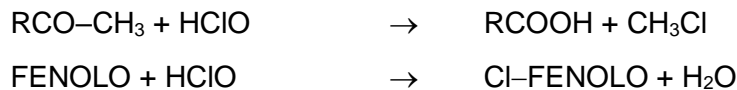
L'ipoclorito reagisce con ammine, gli acidi azotati e le proteine per dare cloroammine organiche:



➤ **Addizione doppi legami olefinici**



➤ **Reazioni di sostituzione**



I cloro fenoli sono più tossici dei fenoli.

Riassumendo quanto visto sopra si ha che le reazioni di clorazione delle acque portano alle ossidazioni di:

1. SOSTANZE INORGANICHE (metalli, solfuri, nitriti, solfiti)
2. THM trialometani volatili (CBr_2Cl_2 ; CHBr_2Cl ; CHBr_3 ; CHCl_3)
3. TOX alogenuri totali non volatili
4. CLOROAMMINE
5. BROMURI

Gli alogenuri si formano nella clorazione in pochi minuti, prima che l'ossidante abbia demolito i batteri, pertanto le successive operazioni di dechlorazione non sempre sortiscono gli effetti desiderati.

Le dichiarazioni più importanti sono:

- Uso di bisolfito o di anidride solforosa, con pochi minuti di tempo di contatto, in ogni caso si possono formare clorosolfonati indesiderabili
- Uso di carboni in polvere o di carboni granulari GAP. E' in ogni caso importante gestire in modo oculato i filtri a carbone poiché in alcuni casi vi può essere un rilascio improvviso degli inquinanti precedentemente assorbiti
- Uso di acqua ossigenata, la reazione è abbastanza veloce.

4.1.1. THM

I trialometani sono molto volatili, sono sostanze cancerogene che si formano clorurando le acque con cloro e con ipoclorito che danno reazioni di addizione, contrariamente al biossido di cloro.

Gli acidi umici e fulvici presenti nell'acqua se ossidati (anche con ossidanti senza cloro) possono dare THM. Si è notato che il biossido che è ottenuto in Europa dalla reazione di acido cloridrico con clorito di sodio dà pochi THM, viceversa in America, dove il biossido è ottenuto dalla reazione di clorito di sodio e cloro gas ciò avviene maggiormente.

Il più importante THM è il cloroformio che si ottiene dall'ossidazione dell'alcool etilico.

In Italia il valore limite dei THM è di 50 ppb e nel parametro non sono compresi gli antiparassitari e gli assimilati.

I THM non sempre vengono eliminati dalla **ebollizione** (pur essendo molto volatili) e dalle **radiazioni**, poiché se i **precursori** non sono stati eliminati e l'ossidante è ancora presente si continuano a formare nel tempo fino a 15 h dall'inizio dell'ossidazione, inoltre i clorofenoli (TOX) danno odore già nell'ordine di qualche ppb (non sono facilmente biodegradabili).

I trialometani possono essere eliminati dall'acqua per:

- Strippaggio in atmosfera usando aria; di seguito viene riportata una tabella che indica le rese di abbattimento ottenibili:

Resa Abbattimento Strippaggio	
Inquinante	Resa
CLOROFORMIO	80%
DICLOROBROMOMETANO	70%
DIBROMOCLOROMETANO	60%
BROMOFORMIO	40%

- Filtrazione su filtri a carbone

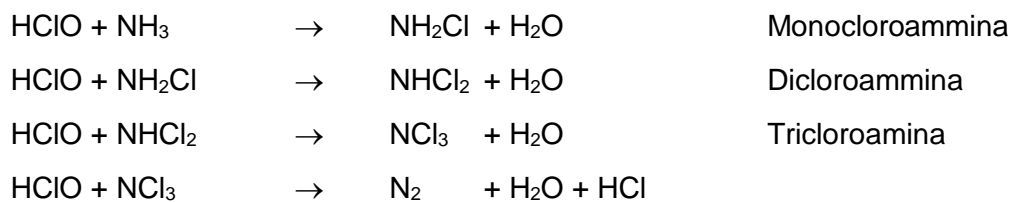
4.1.2.TOX

I cloro derivati non volatili sono sostanze come cloro acetati, cloro chetoni, cloro amminoacidi, cloro fenoli, i policlorobifenili (si indicano PBC).

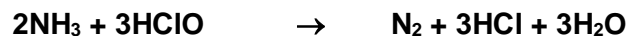
I TOX possono contenere meno del 10% di alogeno, i THM ne contengono fino all'80%; tuttavia I TOX sono considerati più pericolosi.

4.1.3.Cloroammine

Le cloro ammine sono sostanze con deboli proprietà ossidanti inferiori anche allo ione ipoclorito ClO^- ; si formano nelle seguenti reazioni:



La reazione complessiva è:



Complessivamente sono necessari 6 ppm di ipoclorito per 1 ppm di ammoniaca per eliminarla completamente e trasformarla in azoto gas. La cloro domanda è quasi sempre superiore ai valori stechiometrici per la presenza di altre sostanze riducenti.

La formazione di cloro ammine è veloce, avviene in due minuti, la successiva liberazione di azoto è lenta e può richiedere più di 30 minuti.

Le cloro ammine sono difficilmente trattenute dai carboni e possono superare le membrane dell'osmosi inversa.

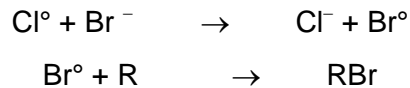
4.1.4.Bromurazione

Il bromo posto in acqua pura forma l'acido ipobromoso secondo la reazione che dipende dal pH (a pH=8 l'acido ipobromoso è dissociato per 83%, a pH=9 è dissociato per il 34%):



Le reazioni di bromurazione avvengono in quasi tutte le acque dal momento che lo ione bromuro è presente nelle acque superficiali in concentrazione fino a 2 ppm che,

deriva da attività naturale ed antropica; è presente in gran quantità nelle acque salmastre. Dalla disinfezione (qualunque ossidante si utilizzi sia ipoclorito che ozono) si ottengono ipobromiti che danno luogo a reazioni di sostituzione con molecole organiche e producono bromo derivati ancora più tossici dei derivati del cloro poiché hanno sempre azione cancerogena.



La reazione del Br con le sostanze organiche è ancora più veloce di quella col cloro, il biossido di cloro non reagisce con i bromuri.

Il bromo reagisce con ammoniaca per dare bromoammine che non sono irritanti e che hanno un'azione germicida uguale a quella del bromo libero.

4.2. Neoformazioni da ozono

Anche l'ozono produce prodotti secondari, e non è in grado di distruggere i trialometani. I prodotti di neoformazione derivano dalle seguenti reazioni:

- **Composti inorganici ossidati** (cromati, clorati, arsenicati, ipobromiti e bromati).
- **Composti alifatici ossidati** (acidi, aldeidi, chetoni, epossidi, perossidi).
- **Composti aromatici ossidati** (catecoli, resorcinoli, chinoni, idrochinoni).
- **Composti da pesticidi** (paraoxon da pesticida parathion, malaoxon da pesticida malathion) che sono più tossici dei prodotti di origine.

4.3. Neoformazioni da coagulanti

Anche i coagulanti, per lo più a base di sali di Fe, Al e la $\text{Ca}(\text{OH})_2$ possono portare a prodotti indesiderati:

- **Prodotti da idrolisi da composti organici** (esteri organoclorurati)
- **Residui di Al e Fe** nelle acque

4.4. Neoformazioni da carboni attivi

Anche i carboni attivi producono reazioni secondarie:

- **Prodotti da ossidazione da fenoli** (diidrossibifenilici, policlorobifenoli)
- **Prodotti da reazioni biologiche** (nitriti e metaboliti vari)
- **Rilascio di carica batterica**

5.Rimozione dei prodotti indesiderati. Declorazione

Per declorazione si intende qualunque processo che elimina il cloro; i metodi più comuni sono:

- trattamento con **bisolfito** (si possono formare clorosolfonati organici)
- trattamento con **acqua ossigenata**
- trattamento su **carboni attivi** che trasformano il
 - ◆ Cloro, l'ipoclorito, il biossido, il clorato, il clorito in cloruro (tutte sostanze che possono dare alorganici); il tempo di contatto è di 1 ÷ 2 minuti per il cloro, 20' per il clorito ed il clorato. L'operazione può anche essere effettuata in un filtro a quarzo modificato, inserendo del carbone in modo da ottenere uno stato di 40 cm.
 - ◆ Le dicloroamine si decompongono velocemente in cloro ed azoto, mentre le monocloroamine si decompongono più lentamente, in parte riformano ammoniacca ed in parte vanno a cloruri ed azoto.
 - ◆ L'acqua ossigenata in acqua ed ossigeno.

6.Raggi UV

I raggi UV sono prodotti da una lampada al quarzo a vapori di mercurio che genera onde elettromagnetiche tra 2.54 e 2.80 Å cioè nel campo dell'ultravioletto, sviluppando nell'acqua circostante (per ca. 7,6 cm dalla superficie) una energica azione battericida dovuta a danni provocati nella sintesi proteica.

L'azione delle radiazioni è efficace se:

- il mezzo interessato (acqua o aria) è perfettamente limpido e trasparente (se in acqua distillata è presente 1 ppm di Fe la trasparenza di uno strato di 7,5 cm diminuisce dal 93 al 7%);
- anche la presenza di detersivi e di fenoli hanno influenza negativa;
- varia in funzione del tempo di esposizione con andamento logaritmico;
- la dose di disinfezione dipende dall'intensità della radiazione e dal tempo di esposizione ed è espressa in $(W/cm) \times sec$.

MICROORGANISMO	ENERGIA [ergs/mm ²] distruzione 90%
Bacterium coli	300
Shigella paradysenteriae	168
Corynebacterium diptheriae	337
Staphilococcus albus	300
Staphilococcus aerus	500
Bacillus subtilis	1.200

A livello industriale esistono molteplici impianti a raggi UV con tecnologie diverse tutti con lampade immerse nell'acqua, le perdite di pressione sono limitate.

Con i raggi UV si hanno i seguenti vantaggi:

- Non si ha alterazione della composizione chimica dell'acqua e quindi non si formano prodotti indesiderati poiché la reazione è di tipo fotochimica.
- Non si ha alterazione delle caratteristiche organolettiche dell'acqua.
- Non si hanno interferenze dovute alla temperatura ed al pH.

Per contro si hanno i seguenti svantaggi:

- L'acqua deve essere perfettamente limpida, poiché l'azione battericida delle radiazioni non è in grado di distruggere la membrana citoplasmatica dei batteri se questi sono annidati entro particelle inorganiche.
- Una lunghezza d'onda non corretta o un dosaggio insufficiente di radiazione può attivare i microrganismi anziché distruggerli (fotoriattivazione).
- Nell'acqua, dopo il trattamento, non c'è alcuna azione residua, quindi si può di nuovo inquinare. Per ovviare a questo inconveniente è necessario clorare l'acqua in uscita dall'impianto, come prescrive la legge che indica in 0,1 ppm di cloro il valore che si deve rilevare nel punto più lontano della rete acquedottistica.

I raggi UV in simbiosi con acqua ossigenata producono radicali ossidrilici, ma non sono dotati di attività residua.

CAPITOLO 8

Tecniche a membrana

Si definisce membrana una barriera fisica (sotto forma di film dello spessore di $0,05 \div 2$ mm) che ha la capacità di apporre una resistenza selettiva al trasferimento di differenti specie in un fluido liquido o gassoso e permettere la separazione di certi elementi (particelle, soluti, solventi) presenti nel fluido.

1. Storia e materiali delle membrane

La commercializzazione dei filtri a membrana ebbe inizio nel 1927 ad opera della compagnia tedesca Sartorius. Più di 130 tipi di materiali differenti sono stati utilizzati nel corso del tempo per produrre membrane, ma solo alcuni sono stati realmente commercializzati e pochi hanno ottenuto l'approvazione per l'impiego in applicazioni alimentari e farmaceutiche.

Inizialmente le membrane erano costituite di acetato di cellulosa, materiale che ha mantenuto il monopolio fino a pochi anni fa. I principali vantaggi nell'uso di acetato di cellulosa erano la sua idrofilicità, l'ampio campo di dimensione dei pori che riesce a ricoprire garantendo comunque flussi ragionevolmente elevati, la facilità di fabbricazione e il basso costo. D'altra parte esso presentava anche diversi svantaggi, come la possibilità di applicazione in ristretti campi di temperatura, pressione e pH della soluzione di alimento, e la bassa resistenza ad agenti aggressivi ampiamente utilizzati come il cloro. Successivamente si è diffuso l'impiego di polimeri organici o materiali inorganici. Tra i diversi materiali utilizzati per la produzione di membrane, spiccano le poliammidi e i polisolfoni. Le poliammidi sono caratterizzate dalla presenza di gruppi ammidici (-CONH-) nella loro struttura e possono essere utilizzate in un più ampio intervallo di pH rispetto all'acetato di cellulosa, ma sono anch'esse suscettibili di ossidazione in presenza di cloro. I polisolfoni sono invece caratterizzati dalla presenza del difenilsulfone come unità ripetitiva ed offrono resistenza agli agenti chimici aggressivi, ma presentano bassi limiti di pressione applicabile e idrofobicità.

Le membrane inorganiche sono state commercializzate a partire dagli anni '80, principalmente in forma di membrane tubulari. Esse sono composte di ossidi di vari metalli, tra cui alluminio, zirconio, titanio, silicio, sono estremamente versatili e

permettono di risolvere molti degli svantaggi associati all'utilizzo di membrane polimeriche:

- sono inerti nei confronti della maggior parte degli agenti chimici (eccetto pochi, tra cui i fluoruri);
- si possono utilizzare in un ampio campo di temperature (fino a 350°C);
- si possono utilizzare in un esteso campo di pH (0 ÷ 14);
- lavorano a pressioni inferiori a 10 bar, ma principalmente per problemi legati all'alloggiamento esterno;
- lungo tempo di vita (10 ÷ 14 anni);
- sono capaci di lavorare in controflusso per la pulizia.

Anch'esse tuttavia non sono esenti da svantaggi, come ad esempio la fragilità, un'elevata dimensione dei pori, la necessità di un pompaggio elevato per garantire velocità di 2 ÷ 6 m/s e costi elevati.

2. Classificazione delle membrane

In base alla loro composizione le membrane possono essere:

- **omogenee**: caratterizzate da una microstruttura omogenea in tutto lo spessore e possono essere porose o dense
- **asimmetriche**: preparate a partire da uno stesso materiale e sono costituite da due strati sovrapposti: un primo strato sottile dello spessore di 0,1-1 µm caratterizzato dalla presenza di pori di dimensioni ridotte (il vero strato filtrante); ed un sottostrato dello spessore di 100-300 µm con elevata porosità (che fa da tenuta meccanica senza opporre resistenza al trasferimento), sovente rinforzato da un supporto tessile.

Se si parla di fibre cave lo strato filtrante può essere interno o esterno.

- **composite**: costituite da uno strato filtrante fissato su un supporto poroso meccanico di natura diversa, parimenti asimmetrico: il primo è di natura selettiva, il secondo fa da supporto meccanico. Le membrane da osmosi dette TFC (Thin Film Composite) hanno uno strato semipermeabile inferiore ad 1 µm in poliammide, depositato su un supporto che è spesso una membrana da ultrafiltrazione in polisulfone.

Due fattori in particolare determinano l'efficacia del processo di filtrazione a membrana: la selettività e il rendimento, entrambi dipendenti dalla tipologia di membrana

3. Tipologie di membrane

Le membrane filtranti vengono commercializzate come singola unità filtrante o come impianti completi compatti, studiati in modo da permettere una grande superficie di membrana nel minore volume possibile. Le singole unità filtranti hanno tempi di funzionamento dell'ordine degli anni e devono essere sostituite nel tempo non solo per la loro perdita di efficienza, ma anche perché vengono continuamente sviluppate nuove membrane più performanti.

Esistono principalmente due tipologie di membrane:

- **sistemi tubulari** (membrane tubulari, capillari o a fibre cave)
- **sistemi a lamina e piastra** (membrane a spirale o piane).

3.1. Sistemi tubulari

3.1.1. Membrane tubulari

Le *membrane tubulari* non sono membrane autosufficienti. Sono situate nella parte interna di un tubo, costituito da un tipo speciale di materiale, che funge da sostegno per la membrana stessa. Poiché sono collocate all'interno di un tubo, il flusso in una membrana tubolare è solitamente dall'interno all'esterno; la causa principale di ciò è che il collegamento della membrana allo strato di sostegno è molto debole. Il diametro delle membrane è tipicamente 5 ÷ 15 mm. A causa delle dimensioni della superficie della membrana è poco probabile che si produca intasamento delle membrane tubolari. Uno svantaggio di questo tipo di membrane è che la densità di impacchettamento è bassa e ciò determina elevanti prezzi per modulo.

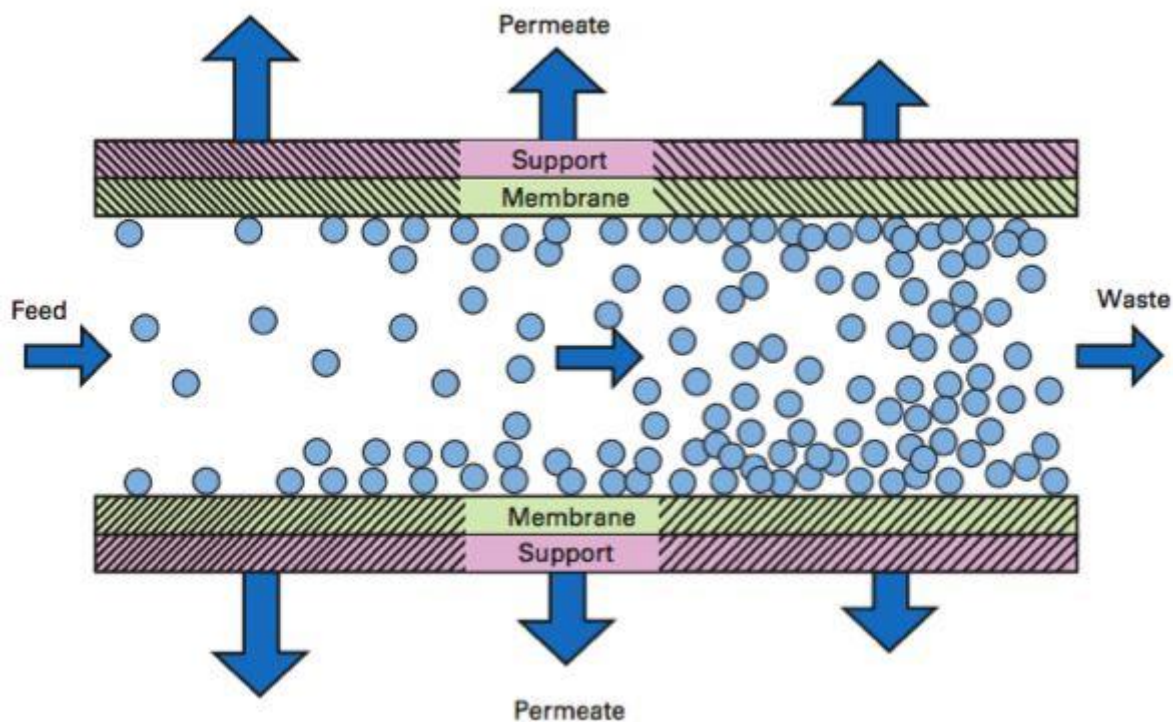


Fig.12: Metodo di funzionamento delle membrane tubolari

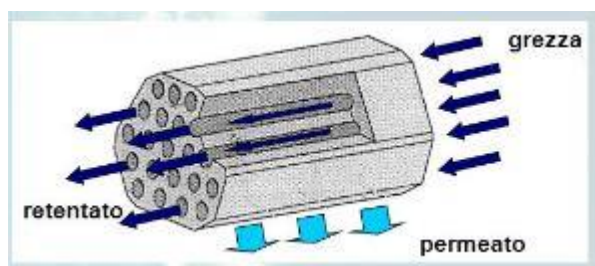


Fig.13: Modulo di membrane tubolari

3.1.2. Membrane capillari

Le *membrane capillari* hanno diametro molto più piccolo delle membrane tubolari (0,5 ÷ 5 mm). Per le membrane capillari la membrana serve da barriera selettiva, che è sufficientemente forte da resistere alle alte pressioni che si verificano durante la filtrazione. Il flusso può avvenire dall'interno verso l'esterno o viceversa. A causa del diametro molto piccolo le probabilità di intasamento sono molto alte.

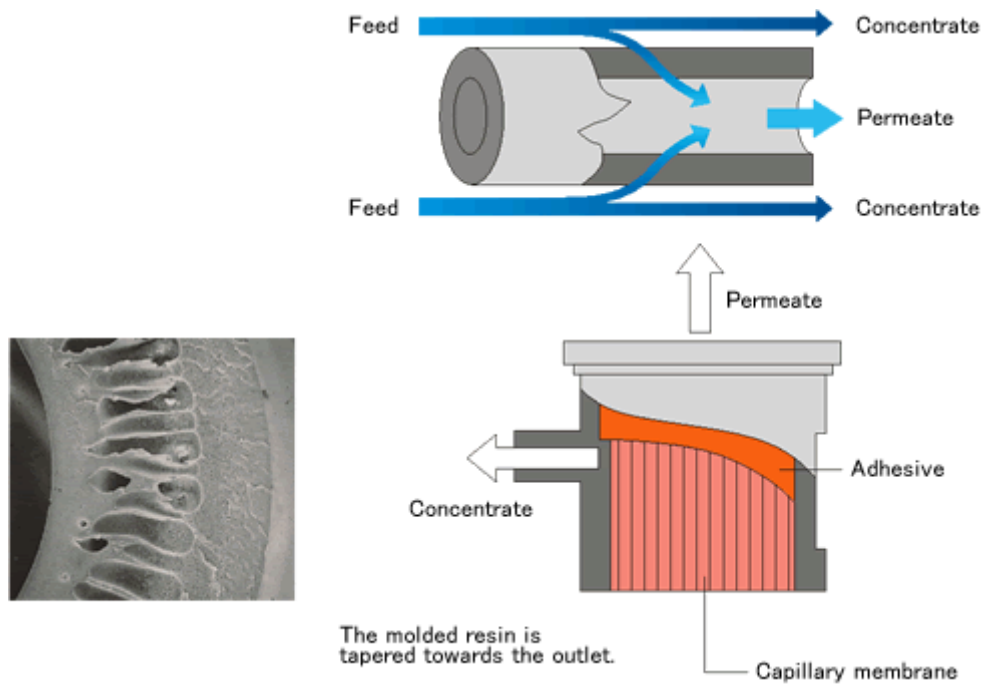


Fig.14: Metodo di funzionamento delle membrane capillari

3.1.3. Membrane a fibre cave

Le *membrane a fibre cave* hanno diametro inferiore a $0,1 \mu\text{m}$ e la probabilità di intasamento è molto elevata. Per questo vengono di norma usate solamente per il trattamento di acque con basso contenuto di solidi sospesi (applicazioni in nanofiltrazione e osmosi inversa).

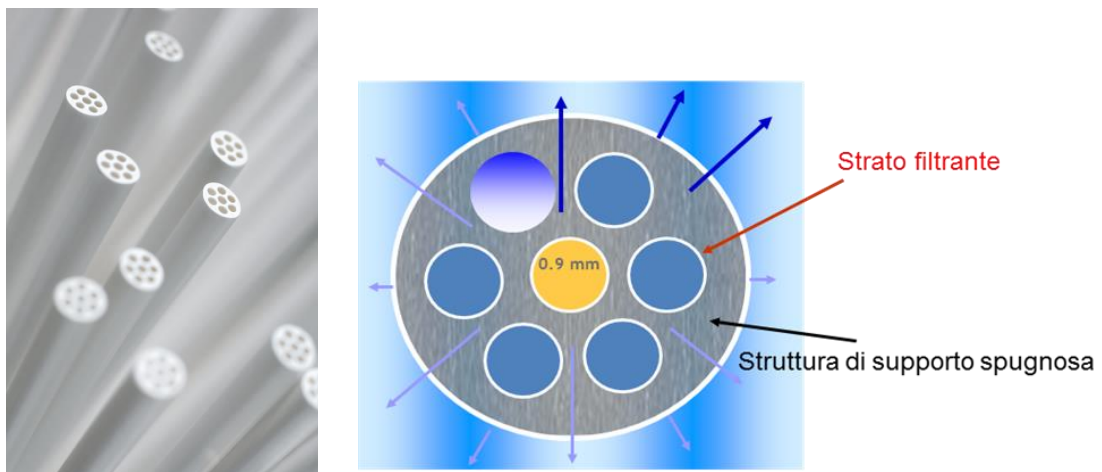


Fig.15: Modulo di membrane a fibre cave

3.2.Sistemi a lamina e piastra

3.2.1.Membrane a spirale

Le *membrane a spirale* consistono in due strati di membrana, disposti sul tessuto permeabile del collettore. Questa busta di membrana è avvolta attorno ad uno scolo permeabile disposto centralmente. Sono usate in nanofiltrazione e osmosi inversa.

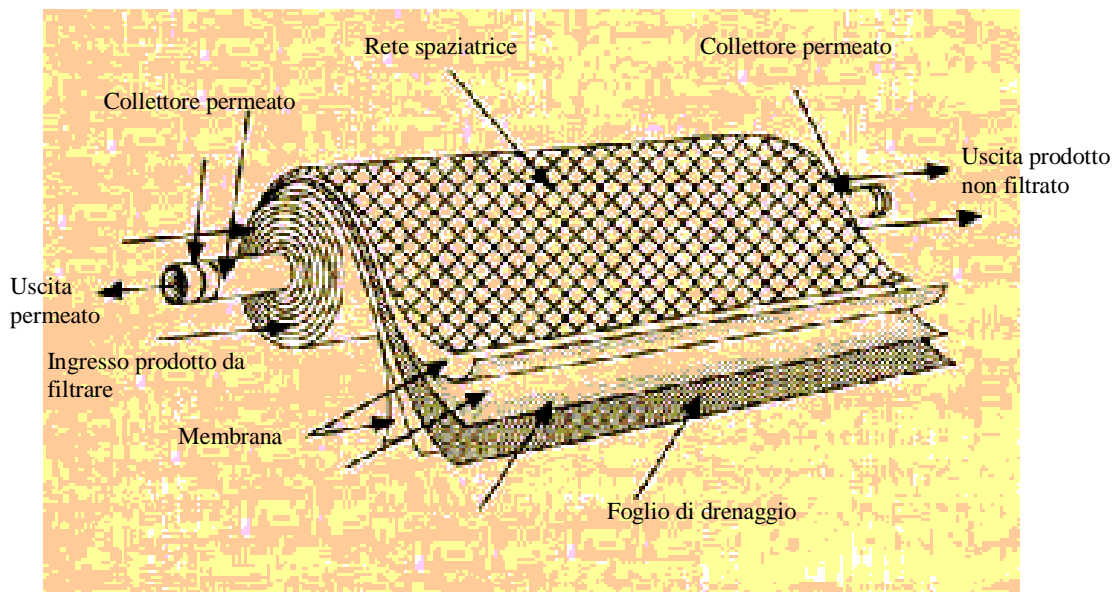


Fig.15: Modulo di membrane a spirale

3.2.2.Membrane piane

Ciascuna membrana è appoggiata su un supporto piano con frapposta una griglia di drenaggio per evitare lo schiacciamento del compartimento del permeato. Varie unità di questo tipo sono assemblate insieme (sia in verticale che in orizzontale) a dare delle cartucce, che vengono poi alloggiare in moduli con canali comuni per l'alimentazione e per la raccolta del permeato.



Fig.17: Elemento, singola membrana piana

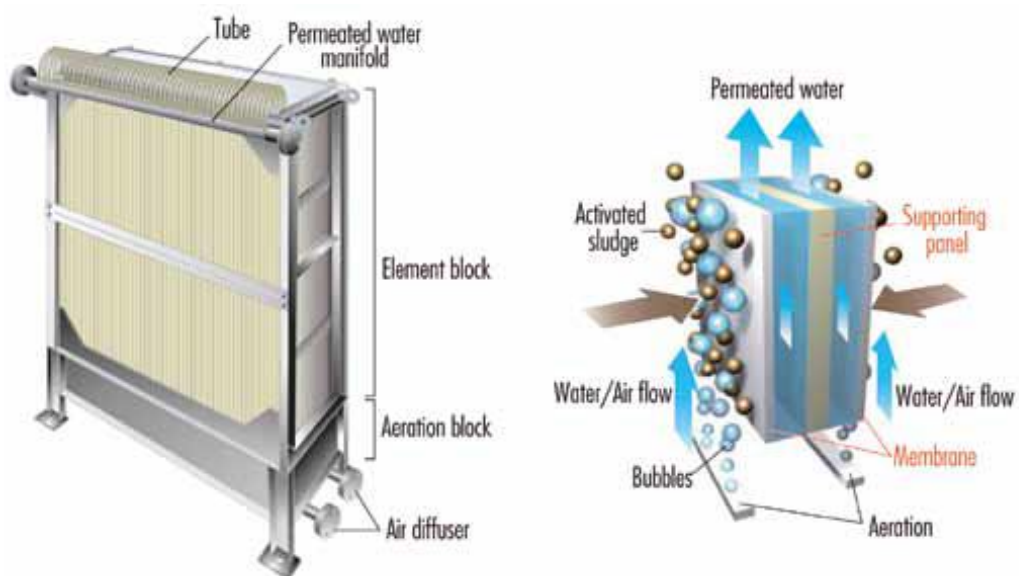


Fig.18: Modulo a membrane piane e sistema di funzionamento

4.Processi a membrana

Si tratta di una tecnologia innovativa che consente di ottenere acque con le specifiche desiderate, indipendentemente dalla qualità dell'acqua di partenza.

Come si è visto precedentemente i limiti alla clorazione e dell'ozonizzazione sono la formazione di prodotti secondari, per gli UV il potere germicida è disturbato da quei

composti suscettibili di assorbire l'irraggiamento, viceversa le tecniche a membrana, soprattutto nel campo dell'ultrafiltrazione garantiscono:

- L'abbattimento completo della carica batterica con costanza nel tempo, senza formazione di prodotti secondari
- Un'acqua con torbidità $\leq 0,1$ NTU e SDI ≤ 3 , valori consigliati per effettuare poi eventuali tecniche di osmosi inversa, per eliminare la durezza
- Si riduce la presenza di alcune sostanze tossiche, come i pesticidi
- Si possono migliorare le caratteristiche organolettiche dell'acqua, dosando prima del filtro, in un reattore, con tempo di contatto 10' carbone in polvere

In genere le membrane sono in fibra cava di acetato di cellulosa con cut-off $0,01 \mu\text{m}$ e 100.000 dalton in massa molecolare, l'impianto lavora a 3 bar.

Un processo di membrana nella sua forma più semplice consiste essenzialmente nel pompare la soluzione di alimentazione con una certa pressione sulla superficie di una membrana avente appropriata natura chimica e configurazione fisica. Il gradiente di pressione attraverso la membrana forza il solvente e le specie più piccole attraverso i pori, mentre le specie più grandi vengono trattenute, provocando così la scissione in due correnti: la corrente trattenuta (retentato) sarà arricchita in macromolecole respinte, mentre la corrente che passa attraverso la membrana (permeato) ne sarà priva. Il meccanismo di azione differisce a seconda che le membrane siano porose o dense. Le prime, le membrane porose, agiscono come un setaccio consentendo solo il passaggio delle particelle con dimensione inferiore a quella dei pori. Le membrane dense invece separano le specie in base alla loro differente solubilità e diffusione attraverso lo strato denso della membrana. La driving force può essere quindi la pressione idraulica o un gradiente di concentrazione fra i due lati della membrana.

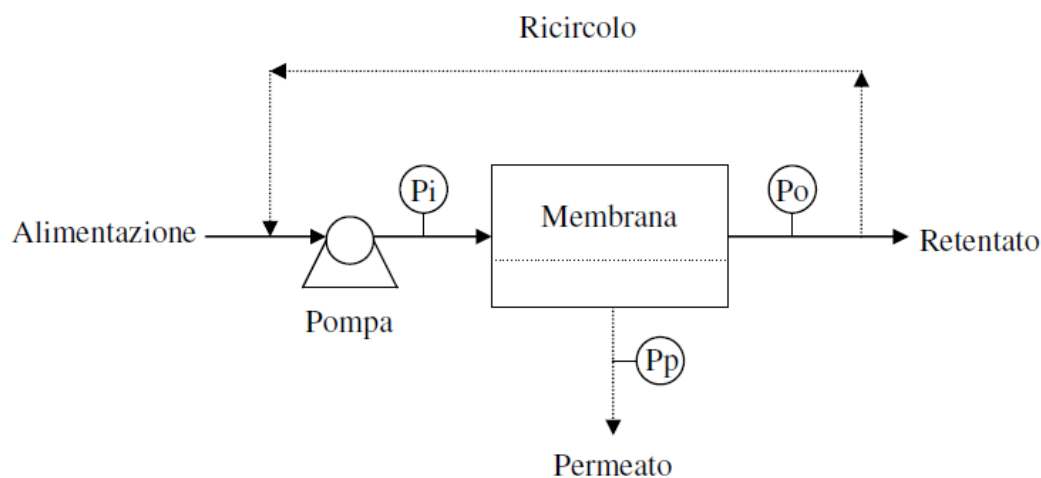


Fig.19: Principio operativo delle tecnologie a membrana

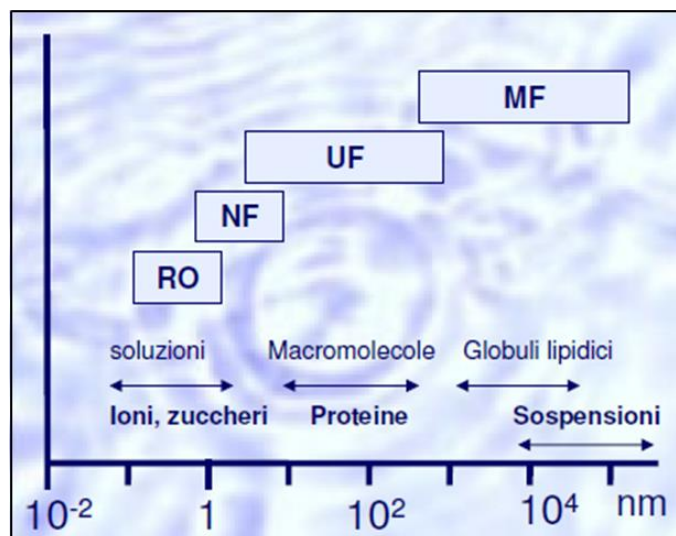
4.1. Microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione e osmosi inversa

A seconda delle dimensioni dei pori delle membrane si è soliti suddividere la filtrazione su membrane in tre classi:

- **MICROFILTRAZIONE** con membrane di porosità compresa fra 2 e 0.1 μm .
Permette la separazione di colloidi, microrganismi e solidi sospesi
- **ULTRAFILTRAZIONE con membrane di porosità compresa fra 0.1 e 0.005 μm .**
Permette la separazione di macromolecole con diversa massa molecolare
- **NANOFILTRAZIONE** con membrane di porosità compresa fra 0.005 e 0.001 μm .
Permette la separazione di zuccheri, sali e la purificazione di solidi

Esiste un'altra classe di membrane con porosità ancora inferiore, si tratta delle membrane da **OSMOSI INVERSA**. Queste membrane consentono una separazione ancora più fine, fino a circa 1Å, 0.0001 μm , permettendo dunque la concentrazione di Sali. In realtà il processo alla base del funzionamento di questo tipo di membrane non è più una filtrazione, quindi una separazione puramente fisica, come per le altre; ma si tratta un processo di diffusione che coinvolge sia fenomeni fisici che chimici.

Le prime due, ossia microfiltrazione e ultrafiltrazione, funzionano secondo il meccanismo dei pori e lavorano con basse differenze di pressione, mentre nella nanofiltrazione e nell'osmosi inversa la separazione avviene tramite diffusione attraverso la membrana e le pressioni sono maggiori. Più basse sono le pressioni operative, più contenuti saranno i costi di impianto e di esercizio.



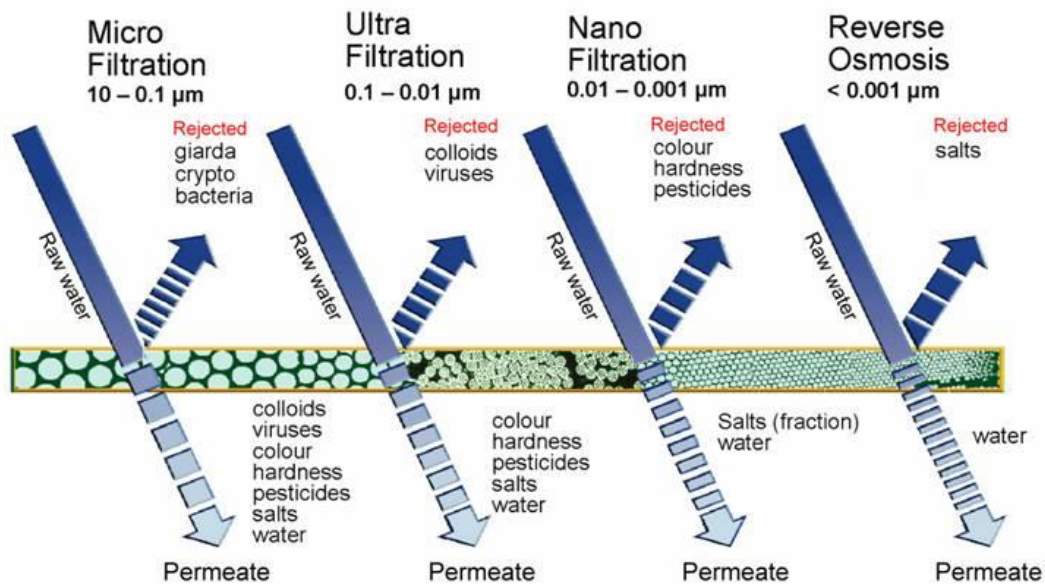


Fig.20: Capacità selettiva delle diverse tecnologie di membrana

4.2. Filtrazione tangenziale

Nei sistemi tradizionali di filtrazione, il prodotto da filtrare incontra il setto poroso perpendicolarmente; il solido si accumula su di esso mentre il liquido pulito passa attraverso. Man mano che la filtrazione procede, una quantità sempre maggiore di solido si accumula sul setto poroso fino a che la pressione necessaria per far passare il liquido da filtrare non supera un determinato valore limite; a questo punto il processo viene fermato, si procede con la pulizia del setto poroso e si riprende la filtrazione.

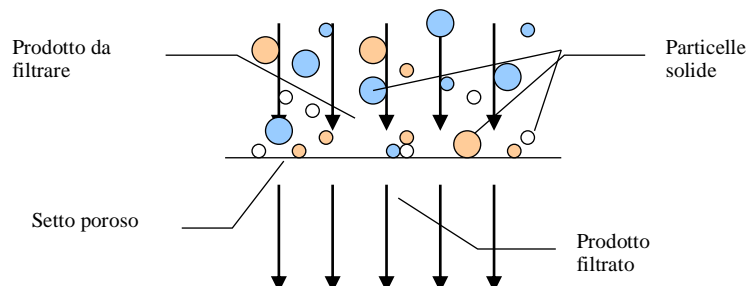


Fig.21: Sistema di filtrazione tradizionale

Per evitare intasamenti irreversibili del setto poroso dovuti a particelle che si depositano sulla superficie e rimangono bloccate all'interno, il setto poroso è normalmente costituito da una rete metallica o di materiale plastico con dimensione della maglia variabile da qualche decina a poche centinaia di micron. Dato che questa

porosità non è sufficiente in molti casi per ottenere un prodotto filtrato limpido, si aggiungono al prodotto da filtrare dei coadiuvanti per creare un pannello di materiale filtrante che permetta una filtrazione molto stretta mantenendo al tempo stesso una buona permeabilità al liquido. Questi coadiuvanti possono essere selezionati per granulometria e porosità a seconda delle necessità di filtrazione. In questi casi il vero setto poroso che opera la separazione non è la rete metallica, che agisce solo da supporto, ma il pannello che si forma sopra di esso con la farina e il solido in sospensione nel prodotto da filtrare.

Il sistema di filtrazione tangenziale si differenzia sia per quanto riguarda l'aspetto fluidodinamico del sistema, sia per quanto riguarda il setto poroso del filtro. Nella filtrazione tangenziale il liquido da filtrare scorre parallelamente al setto poroso ad una velocità tale da trascinare con sé le particelle solide in sospensione. Il filtrato permea attraverso il setto poroso grazie alla differenza di pressione fra i due lati del setto. In questo modo non c'è alcun accumulo di solido sulla superficie del setto e quindi non c'è necessità di usare setti con pori di dimensioni elevate per evitare intasamenti. I setti porosi che si usano nel caso della filtrazione tangenziale possono essere in materiale plastico o in materiale ceramico. Non si parla più di setti porosi ma, date le caratteristiche peculiari del sistema, si parla di **membrane polimeriche** o **ceramiche**.

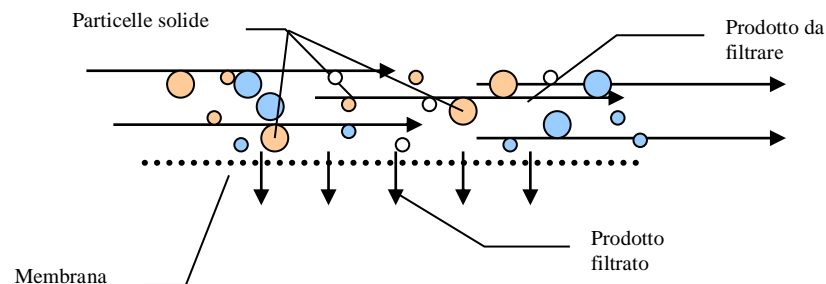


Fig.22: Sistema di filtrazione tangenziale

Le tecnologie a membrana operando in modo tangenziale facilitano la rimozione dei soluti dalla superficie della membrana. Tuttavia durante l'esercizio, lo sporco è inevitabile anche con un pre-trattamento efficace. Un inconveniente comune che può insorgere nel corso della vita di una membrana è quindi il *fouling*. Per *fouling* si intende l'intasamento della membrana che porta a perdita della sua produttività, come risultato di diversi fattori, tra cui lo sporco fisico della membrana e la concentrazione di polarizzazione. L'intasamento fisico della membrana è dovuto generalmente a cristallizzazione e precipitazione di parti di soluto sulla superficie e dentro i pori della membrana stessa. La concentrazione di polarizzazione è un fenomeno che deriva da un aumento della concentrazione di soluti nello strato prossimo alla superficie di

membrana: ciò fa sì che il fluido retrodiffonda nella massa della soluzione, diminuendo il flusso di permeato e aumentando la resistenza.

In questi casi, le membrane devono essere rigenerate con procedure di lavaggio che impiegano detergenti acidi/basici specifici, ma non sempre questi consentono il ripristino dell'efficienza originaria.

In alcuni casi il fouling può essere evitato sfruttando le repulsioni di carica, cioè la carica della membrana deve avere lo stesso segno della carica delle molecole da filtrare.

In ogni caso bisogna ricordare che parlando di filtrazione tangenziale ci si riferisce al modo di lavorare del sistema, mentre quando si parla di micro, ultra e nanofiltrazione si intende porre l'attenzione alla dimensione delle particelle che si vogliono eliminare.

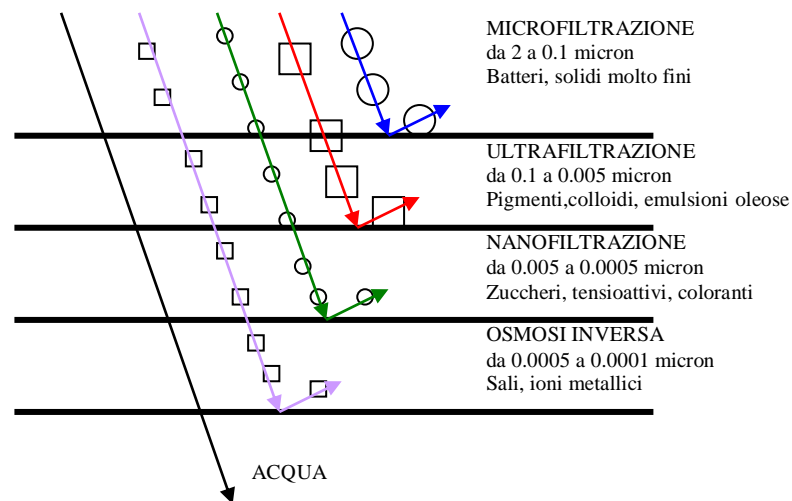


Fig.23: Tipi e porosità delle membrane

CAPITOLO 9

Ultrafiltrazione

1. Ultrafiltrazione delle acque superficiali

L'ultrafiltrazione è un processo a membrana che opera a bassa pressione utilizzato specificamente per la rimozione delle particelle colloidali in un range da 0,005 e 0,1 micron. L'ultrafiltrazione è in grado di rimuovere la torbidità causata da solidi sospesi e materiale colloidale ed è in grado inoltre di rimuovere microrganismi come batteri, virus, pirogeni ed endotossine oltre a proteine e molecole ad alto peso molecolare.

Il meccanismo di separazione delle particelle con questo tipo di membrane è di tipo fisico in base alle dimensioni; le membrane sono caratterizzate dalla presenza di pori di dimensioni uniformi in grado di trattenere sulla superficie della membrana tutte le particelle di dimensioni superiori lasciando passare l'acqua e le particelle più piccole.

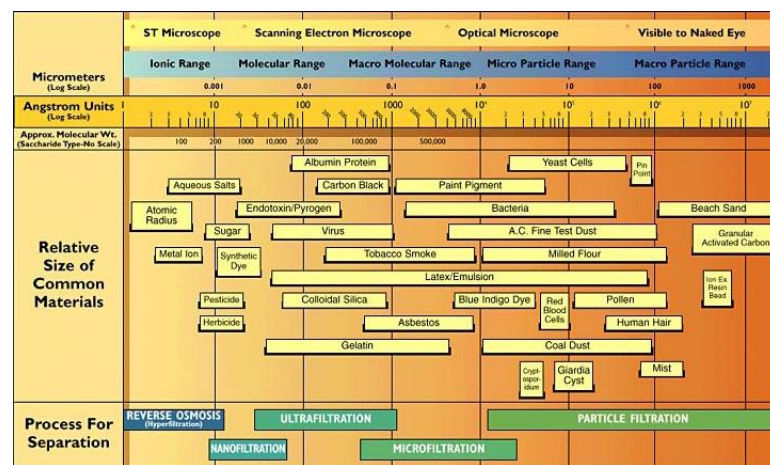


Fig.24: Range operativo dell'ultrafiltrazione e particelle sulle quali opera

Le membrane da ultrafiltrazione si presentano come dei piccoli tubi capillari in polietereossulfone con diametro interno di 0,8 mm. Viste al microscopio elettronico, si presentano con una struttura porosa con pori asimmetrici più stretti verso la superficie interna e più larghi verso l'esterno. Questa caratteristica è importante per poter trattenere tutte le particelle sulla superficie interna della membrana ed evitare che queste possano entrare e intasare irreversibilmente i pori.

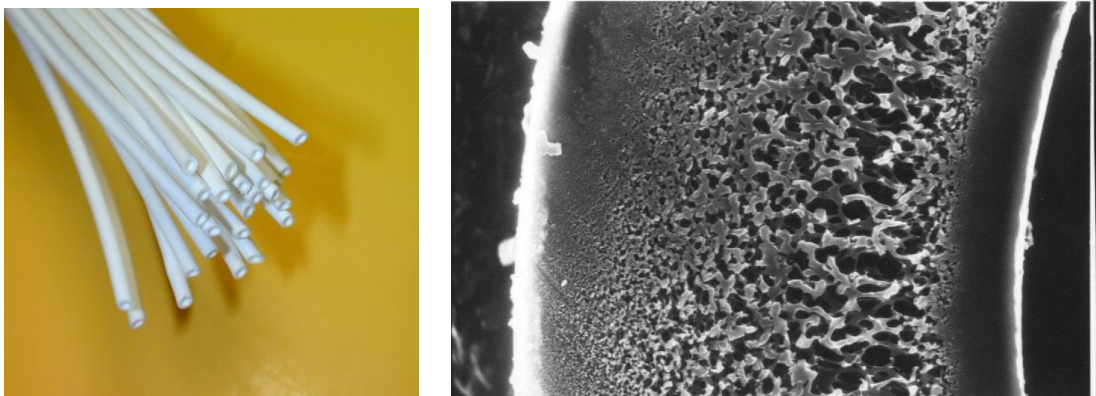


Fig.25: Membrane capillari da ultrafiltrazione

Le membrane con capillari da 0,8 mm sono indicate per il trattamento di acque con torbidità inferiori a 10 NTU, ma possono essere fatte operare anche a torbidità superiori diminuendo il flusso e utilizzando tecniche specifiche di pulizia.

Le membrane hanno un “cut-off” o “taglio molecolare” di circa 100÷150 kD. Questo significa che sono in grado di trattenere molecole con peso molecolare superiore a 100÷150.000. In termini di dimensione dei pori, corrisponde approssimativamente a 0,025 micron e perciò queste membrane sono in grado di fornire una barriera efficace a virus, batteri; in particolare vengono utilizzate come barriera per cryptosporidium e giardia. La reiezioni di queste specie è generalmente superiore a log 5.

Il materiale con cui sono costruite le membrane è resistente al cloro libero, fino a 200.000 ppm/h, e a pH da 2 a 13. È quindi possibile eseguire dei lavaggi chimici con prodotti aggressivi senza influenzare la stabilità della membrana.

I capillari sono raggruppati in moduli ed inseriti all'interno di contenitori in PVC. Per bloccare i capillari sul contenitore e per separare il lato di alimentazione da quello del filtrato, si esegue una resinatura alle due estremità del modulo. I moduli che vengono utilizzati per l'ultrafiltrazione dell'acqua superficiale e di pozzo hanno normalmente delle superfici filtranti di 30÷50 m² e sono in grado di filtrare fino a 6 m³/h ciascuno.

L'acqua trattata in questo modo ha generalmente SDI<3, spesso inferiore a 2, e torbidità inferiore a 0,1 NTU.

2. Impianti di ultrafiltrazione

Gli impianti di ultrafiltrazione sono costruttivamente piuttosto semplici; sono composti da:

- una pompa di alimentazione
- un prefiltro da 100÷150 micron
- il gruppo dei moduli di ultrafiltrazione
- un serbatoio di raccolta del permeato
- una pompa per il controlavaggio con il gruppo di dosaggio dei prodotti chimici necessari
- una pompa per il rilancio del permeato
- il gruppo di lavaggio delle membrane.

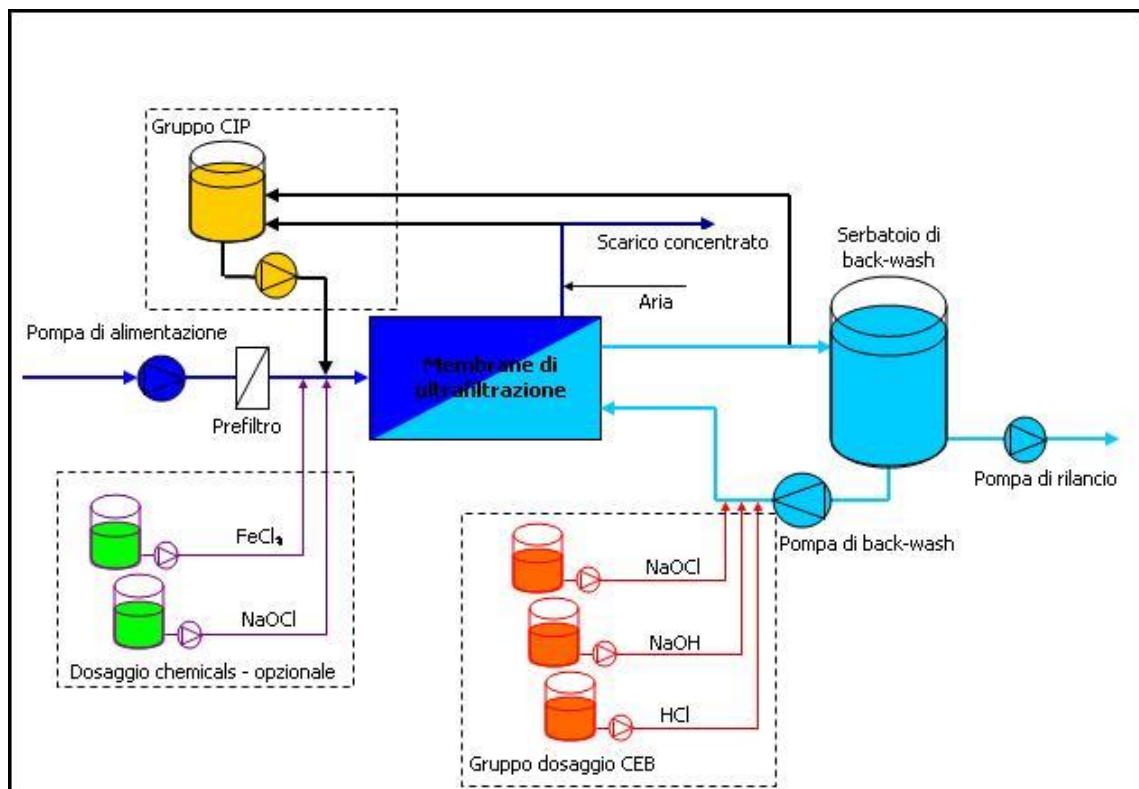


Fig.26: Schema di un impianto di ultrafiltrazione

L'acqua grezza viene pompata direttamente all'interno delle membrane, previa una prefiltrazione per evitare che particelle grossolane possano intasare o danneggiare le membrane. La pressione necessaria per superare le perdite di carico delle membrane è molto bassa; generalmente la pressione differenziale necessaria è inferiore a 1,2 bar.

A seconda delle caratteristiche dell'acqua grezza è possibile dosare in linea prodotti che facilitano la filtrazione come cloruro ferrico, policloruro di alluminio o ipoclorito.

Il permeato viene raccolto nel serbatoio di controlavaggio dal quale viene inviato all'utilizzo da una pompa di rilancio.

Le particelle che vengono trattenute dalla membrana si raccolgono sulla superficie interna dei capillari; per evitare che ciò che viene trattenuto intasi le membrane, queste vengono controlavate periodicamente.

Il controlavaggio, detto "back-wash" viene effettuato con parte del permeato prodotto. La frequenza del back-wash dipende dalle caratteristiche dell'acqua in ingresso e può essere di 1÷4 all'ora. La durata del back-wash è generalmente di 30 secondi.

L'efficienza del back-wash può essere aumentata in vari modi. Alcuni metodi prevedono lo svuotamento delle membrane con aria compressa, altri prevedono un flussaggio delle membrane con l'acqua grezza o con una miscela acqua/aria, prima del back-wash. In ogni caso l'utilizzo e la frequenza di questi metodi di pulizia dipendono da caso a caso.

Per evitare problemi di sporco da parte delle sostanze che si adsorbono sulla membrana, il back-wash può essere fatto aggiungendo alcuni prodotti chimici per eliminare le sostanze adsorbite. Generalmente si utilizzano ipoclorito di sodio, soda caustica e acido cloridrico o citrico.

La frequenza di questi lavaggi, detti "Chemical Enhanced Back-wash" o CEB, è variabile e può andare da 1 o 2 al giorno fino a 1 al mese. La durata di questo lavaggio è dell'ordine di 10÷15 minuti, per dare il tempo ai prodotti chimici di agire sulle membrane.

Tutti questi sistemi di lavaggio vengono eseguiti in automatico e con un esatto dimensionamento dell'impianto e dell'accumulo del permeato, non influenzano la produttività del sistema.

Periodicamente, 1-2 volte all'anno, può essere necessario eseguire un lavaggio generale delle membrane, facendo ricircolare all'interno di esse i prodotti chimici adatti per il lavaggio in modo analogo a quanto avviene negli impianti di osmosi inversa.

Ovviamente è estremamente importante la resistenza e il controllo dell'integrità delle membrane. Sebbene i capillari siano molto resistenti alle sollecitazioni meccaniche, è possibile che questi si rompano. Il controllo dell'integrità può essere eseguito sia in automatico che manualmente con le membrane montate nell'impianto.

Il controllo dell'integrità si basa sul fatto che l'aria non passa attraverso i pori bagnati se non oltre una determinata pressione. La pressione a cui l'aria può passare attraverso i pori bagnati, detta Bubble Point, dipende dal diametro dei pori e dalla tensione superficiale all'interfaccia aria/liquido.

In pratica, per verificare l'integrità dei capillari, si svuota il lato di alimentazione delle membrane, e lo si pressurizza con aria ad una pressione inferiore al Bubble Point. In questo modo l'aria può passare sul lato del filtrato delle membrane solamente se uno o più capillari sono rotti. Seguendo in continuo la caduta di pressione sul lato di alimentazione è possibile determinare se vi sono capillari rotti.

Questa operazione può essere eseguita in automatico dall'impianto.

Una volta che si sospetta la rottura di un capillare, si interviene manualmente. La tubazione di uscita del filtrato da ogni modulo di ultrafiltrazione è fatta con un tratto trasparente che consente all'operatore di verificare quale modulo presenta problemi.

Una volta individuato il modulo è possibile smontarlo, individuare il capillare rotto e tapparlo. In questo modo è possibile rimettere in funzione il modulo senza doverlo cambiare.

2.1. Impianto di ultrafiltrazione per acque di fiume

L'impianto che verrà considerato è un impianto pilota progettato per l'ultrafiltrazione dell'acqua proveniente dalla sorgente Sgarzana e dal torrente Tramazzo; le due fonti vengono utilizzate contemporaneamente nel periodo estivo in cui l'apporto di acqua dalla sorgente cala, mentre nel periodo invernale la sorgente è in grado di fornire la totalità dell'acqua necessaria per le necessità dell'impianto di potabilizzazione.

La variabilità dell'approvvigionamento causa variazioni nella qualità dell'acqua; durante la stagione estiva, in coincidenza con le precipitazioni, la torbidità dell'acqua in ingresso all'impianto può aumentare notevolmente e questa situazione persiste anche per più giorni. Queste situazioni possono causare problemi al funzionamento dell'impianto esistente.

L'impianto esistente è costituito da:

- vasca di desabbiatura per le acque del torrente;
- gruppo dosaggio del coagulante;
- chiarificatore a pianta quadrata;
- filtro aperto a gravità con sabbia quarzifera;

- dosaggio di ipoclorito;
- filtri a carbone;
- stoccaggio
- clorazione finale

Un altro problema che si riscontra è quello della contaminazione da clostridi; la contaminazione è presente nelle acque in ingresso all'impianto, soprattutto dal torrente, sia in vari punti dell'impianto.

Riteniamo che per la soluzione dei problemi legati alla presenza dei clostridi, le membrane da ultrafiltrazione possano essere una soluzione efficace, sicura e con costi di esercizio limitati.

Data la presenza di attrezzatura già funzionanti, l'ultrafiltrazione può essere utilizzata in accoppiamento con esse nei periodi di maggiore torbidità, o indipendentemente da esse nel periodo in cui la fonte è la sola sorgente.

Il presente dimensionamento è stato fatto sulla base delle analisi dell'acqua in ingresso fornite dal cliente, considerando precedenti situazioni simili, ed è da ritenersi approssimativo. Un dimensionamento più preciso può essere fatto dopo una sperimentazione pilota sul posto in condizioni reali.

2.1.1. Descrizione impianto

L'impianto è costruito su una struttura portante in acciaio sulla quale sono montate le membrane, le pompe, il quadro elettrico e tutta la strumentazione necessaria per il funzionamento dell'impianto.

Tutte le membrane sono collegate in parallelo, con dei collettori per l'alimentazione, la raccolta del filtrato e per lo scarico del concentrato.

Le membrane sono di tipo capillare in polieteresulfone con taglio molecolare di circa 150 kD. Queste membrane sono in grado di trattenere tutte le molecole con peso molecolare superiore a 150.000 e le particelle sospese con diametro superiore a 50 nm. Il diametro interno dei capillari è di 0,8 mm.

Durante la fase di filtrazione, le membrane lavorano in modo "dead-end", filtrando tutto il liquido che viene inviato al loro interno. Tutti i solidi sospesi vengono trattenuti dalla membrana.

La pressione differenziale di lavoro dell'impianto è compresa fra 0,4 e 1,5 bar comprese le perdite di carico delle tubazioni.

Il prodotto filtrato viene raccolto ed inviato al serbatoio di raccolta in polietilene da 5000 litri utili. Dal serbatoio di raccolta, una pompa centrifuga in acciaio inossidabile di rilancio provvede ad inviare il prodotto filtrato allo stoccaggio.

Nel corso della filtrazione, i solidi sospesi trattenuti sulla membrana tendono ad intasare le membrane e a far innalzare la pressione differenziale. Per evitare che si arrivi all'intasamento totale delle membrane, l'impianto è dotato di un sistema di back-wash, che prelevando parte del prodotto filtrato contenuto nel serbatoio di raccolta, lo re-invia, con una pompa centrifuga, all'interno delle membrane per eliminare il deposito e ripulire la membrana.

Il sistema di back-wash entra in funzione automaticamente e dura normalmente 30÷40 secondi. La frequenza del back-wash è generalmente di 2÷4 ogni ora.

Lo scarico proveniente dal back-wash va inviato ad un accumulo e non dovrebbe avere alcun problema dal punto di vista dei limiti di scarico; è da verificare il contenuto dei solidi sospesi in quanto lo scarico si porta con sé tutto ciò che è stato trattenuto durante la fase di filtrazione.

Nel caso il ciclo back-wash non sia sufficiente per mantenere la pressione differenziale entro limiti accettabili, è possibile operare un ciclo di back-wash con dei prodotti chimici adatti, CEB o Chemical Enhanced Back-wash. Il ciclo prevede un normale back-wash, un back-wash con prodotti chimici adatti, un periodo di sosta per dare il tempo ai prodotti chimici di agire, e un back-wash finale per eliminare i prodotti chimici residui.

I prodotti chimici, contenuti in piccoli serbatoi in PE, vengono dosati in automatico dall'impianto.

In via preliminare, si può supporre di impostare l'impianto con un CEB disinfettante ogni 6 ore con 10 mg/l di ipoclorito di sodio o di un biocida opportuno, un CEB alcalino ogni due giorni con 0,1% di soda caustica, e un CEB acido una volta al mese con 0,1% di acido cloridrico.

La quantità di acqua da smaltire dopo i cicli di CEB, è approssimativamente di 4000 litri per CEB, che andrà inviata ad un adeguato serbatoio di accumulo ed eventualmente neutralizzata prima di essere scaricata.

Si possono ipotizzare i seguenti consumi di prodotti chimici:

- soluzione di ipoclorito di sodio al 14% ~450 kg/anno (da verificare in caso di utilizzo di altro biocida)

- soluzione di idrossido di sodio al 30% ~2500 kg/anno (inclusa la neutralizzazione degli scarichi acidi)
- soluzione di acido cloridrico al 32% ~2200 kg/anno (inclusa la neutralizzazione degli scarichi alcalini)

Periodicamente, cautelativamente ogni 6 mesi, l'impianto deve essere sottoposto ad un lavaggio con prodotti chimici.

L'impianto è costituito da:

Sezione di alimentazione

n°1 valvola a farfalla di alimentazione con attuatore a doppio effetto.

n°1 pompa di alimentazione dell'acqua grezza all'impianto di ultrafiltrazione, di tipo centrifuga ad asse orizzontale, in acciaio inossidabile AISI 316. Portata 100 m³/h, prevalenza massima 1,8 bar, potenza installata 7,5 kW.

n°1 sensore di temperatura per il controllo della temperatura di ingresso all'impianto e per arresto di sicurezza in caso di temperatura troppo elevata.

n°1 trasduttore di pressione 4-20 mA per il controllo della pressione di ingresso dell'acqua grezza nelle membrane di ultrafiltrazione.

Tubazioni di collegamento in acciaio inossidabile di adeguato diametro

Sezione di ultrafiltrazione

n°30 moduli di ultrafiltrazione a membrana capillare da 0,8 mm di diametro interno con taglio molecolare di 150 kD. Superficie filtrante totale 1380 m².

n°1 trasduttore di pressione 4-20 mA per il controllo della pressione di uscita dell'acqua filtrata dalle membrane di ultrafiltrazione.

n°1 trasduttore di pressione 4-20 mA per il controllo della pressione sul lato "concentrato" delle membrane di ultrafiltrazione.

n°1 misuratore di portata elettromagnetico della portata di filtrazione e di back-wash, con segnale 4-20 mA.

n°1 valvola a farfalla con attuatore pneumatico per scarico concentrato.

n°1 valvola a farfalla con attuatore pneumatico per scarico CEB.

n°1 valvola a farfalla con attuatore pneumatico per back-wash.

Tubazioni di alimentazione, uscita del permeato e scarico del concentrato in acciaio inossidabile di adeguato diametro. La tubazione di uscita del filtrato dai moduli di ultrafiltrazione ha un tratto in PVC, o materiale analogo, trasparente per il controllo visivo dell'integrità delle membrane.

Sezione di back-wash e rilancio del permeato

n°1 serbatoio in polietilene di raccolta del permeato da 5000 litri, completo di valvolame e controllo di livello.

n°1 serbatoio in polietilene di raccolta del concentrato che si ottiene dopo il CEB da 5000 litri, completo di valvolame e controllo di livello.

n°1 pompa di rilancio del permeato allo stoccaggio, di tipo centrifuga ad asse orizzontale, in acciaio inossidabile AISI 316. Portata 100 m³/h, prevalenza 1,0 bar, potenza installata 4,0 kW.

n°1 pompa di back-wash, di tipo centrifugo ad asse orizzontale, in acciaio inossidabile AISI 316. Portata 345 m³/h, prevalenza 2,0 bar, potenza installata 30 kW.

n°3 gruppi di dosaggio dei prodotti chimici per il back-wash con chemicals. Composti da serbatoio in PE da 60 litri con pompa dosatrice del tipo a membrana, interruttore di minimo livello e valvola di scarico totale.

Tubazioni e valvole pneumatiche e manuali in acciaio inossidabile.

Struttura portante

L'impianto è montato su telaio realizzato in acciaio inossidabile AISI 304. I serbatoi di dosaggio dei chemicals, di raccolta del permeato e di lavaggio chimico, non sono installati nel telaio e verranno installati nelle vicinanze dell'impianto di ultrafiltrazione, compatibilmente con le disponibilità di spazio da verificare.

Quadro elettrico

Il quadro elettrico, realizzato in accordo con le prescrizioni CE, sarà completo di tutte le necessarie apparecchiature di protezione, comando e segnalazione relative alle varie utenze dell'unità.

La logica per il controllo in automatico del funzionamento dell'impianto è gestita a mezzo di un PLC SIEMENS.

Il sistema è completo di pannello operatore, per mezzo del quale si potrà accedere ai parametri di regolazione e impostazione dell'impianto.

Il funzionamento dell'impianto è automatico; la fase di filtrazione, back-wash e chemical enhanced back-wash sono automatiche. I cicli di back-wash intervengono automaticamente in base ai tempi impostati e in base alle pressioni differenziali registrate dall'impianto.

Il Controllo dell'integrità delle membrane viene fatto periodicamente in modo automatico dall'impianto. Per questa operazione è necessario disporre di aria compressa, filtrata, senza olio residuo (preferibilmente da compressori "oil free") ad una pressione di 4÷6 bar.

In caso che il sistema automatico rilevi la probabile rottura di una membrana, l'operatore può controllare visivamente il permeato di ogni membrana ed escludere la membrana danneggiata. La membrana può essere riparata dall'operatore stesso o sostituita.

Caratteristiche tecniche nominali

Modello		UF-30
Numero di membrane		30
Superficie filtrante totale	m ²	1380
Diametro interno capillari	mm	0,8
Taglio molecolare	kD	150
Capacità di filtrazione istantanea	m ³ /h	fino a 110
Capacità di filtrazione media	m ³ /h	85÷95
Potenza installata totale	kW	41,5
Potenza pompa alimentazione*	kW	7,5
Potenza pompa back-wash**	kW	30,0
Potenza pompa rilancio permeato*	kW	4,0

* la pompa di alimentazione e di rilancio sono le sole che lavorano per oltre il 90% del tempo di filtrazione.

** la pompa di back-wash lavora circa 1÷2 minuti ogni ora.

Dimensioni approssimative esclusi serbatoi e gruppi dosaggio

Lunghezza	mm	7200
Profondità	mm	1200
Altezza	mm	2400

Consumi energetici e costi di esercizio

I consumi energetici e i costi di esercizio sono dovuti essenzialmente al consumo delle pompe di alimentazione, rilancio e backwash, ai prodotti chimici utilizzati e alla sostituzione delle membrane.

Considerando una prevalenza necessaria media per la filtrazione, comprese quindi le perdite di carico delle membrane e delle tubazioni di 1 bar, e considerando un rendimento della pompa del 75%, la pompa di alimentazione ha un consumo energetico orario di 3,6 kW.

Il calcolo viene fatto utilizzando la formula seguente:

$$P = \frac{\frac{100m^3 / h}{3600} \times 9,81 \times 1000kg / m^3 \times 10m}{1000 \times 0,75} = 3,6 kW$$

Analogamente, per la pompa di back-wash si ottiene un consumo orario di 25,1 kW e la pompa di rilancio di 3,6 kW.

Considerando che le pompe di alimentazione e rilancio lavorano in continuo per un totale di 8760 ore annue, si ha un totale di 63.072 kWh.

Per la pompa di back-wash ipotizziamo che nella peggior ipotesi si debba lavorare 4 volte all'ora per 40 secondi; si ha quindi che lavora per 390 ore all'anno. Il consumo annuo della pompa di back-wash è di 9.790 kWh.

In totale si ha un consumo energetico annuo di 72.862 kWh.

La produzione annua dell'impianto, considerando una produttività media di 90 m³/h, è pari a 788.400 m³.

Il consumo energetico è quindi di 0,092 kWh/m³.

Considerando i consumi di prodotti chimici come indicato sopra, si può stimare un costo per questi come segue:

Idrossido di sodio al 30%	$2.500 \text{ kg/anno} \times 0,17 \text{ euro/kg} = 425 \text{ euro/anno}$
Acido cloridrico al 32%	$2.200 \text{ kg/anno} \times 0,18 \text{ euro/kg} = 396 \text{ euro/anno}$
Ipoclorito di sodio al 14%	$410 \text{ kg/anno} \times 0,16 \text{ euro/kg} = 66 \text{ euro/anno}$

Per quanto riguarda la sostituzione delle membrane, i produttori di queste dichiarano una vita media di 5 anni. Considerando un costo per modulo di 3.000 euro, si ottiene un costo annuo per la sostituzione di 18.000 euro.

I costi di esercizio sono quindi:

Costo totale annuo energia elettrica	$72.862 \text{ kWh} \times 0,09 \text{ euro/kWh} = 6558 \text{ euro}$
Costo totale annuo prodotti chimici	887 euro
Costo totale annuo sostituzione membrane	18.000 euro
Totale	25.445 euro/anno

Il costo sull'acqua prodotta è quindi di: $25.445 \text{ euro/anno} / 788.400 \text{ m}^3 = 0,032 \text{ euro/m}^3$

VANTAGGI

I maggiori vantaggi nell'uso delle tecnologie a membrana sono:

- non è richiesta nessuna sostanza chimica per operare le separazioni desiderate
- è un processo che può avvenire a basse temperature, permettendo il trattamento di sostanze labili al calore (caratteristica importante in molti ambiti industriali)
- i processi a membrana richiedono solamente energia elettrica per il funzionamento di una pompa che deve garantire un flusso idraulico adeguato per consentire la filtrazione.

CONCLUSIONE

La filtrazione a membrana può essere usata come alternativa alla flocculazione, alle tecniche di depurazione da sedimenti, adsorbimento (filtri a sabbia/a carbone attivo), estrazione e distillazione. I processi a membrana stanno diventando un'alternativa sempre più competitiva ai processi tradizionali di potabilizzazione e in generale di trattamento delle acque, in termini di maggiore efficienza separativa, di modularità impiantistica, di ridotti consumi energetici e di sostenibilità ambientale.

Essi rientrano infatti tra quelle tecnologie BAT (Best Available Technologies) citate nella direttiva IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control), direttiva 96/61/CE successivamente abrogata dalla 2008/1/CE. Le BAT sono quelle tecnologie ritenute di alto livello, in termini di costi e vantaggi, per la protezione dell'ambiente dall'inquinamento, che riducono i consumi energetici e migliorano la produttività e/o la qualità della produzione.

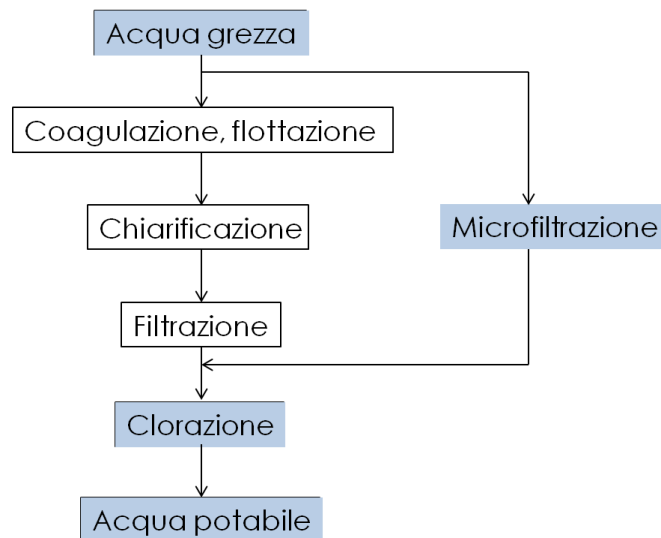


Fig.27: Microfiltrazione come alternativa alla coagulazione, chiarificazione e filtrazione

Bibliografia

Andrew L. Zydney, Leos J. Zeman, 1996, *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*, NY: Marcel Dekker

Cataloghi aziendali ACCADUEO Impianti Srl