

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sinergia di processi chimico-fisici per la
riqualificazione di acque contaminate da
composti organici

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Silvia Montanari

RELATORE

Prof. Fabrizio Passarini

CORRELATORI

Dott. Alberto Zanelli

Dott.ssa Michela Saracino

Sessione II

Anno Accademico 2014-2015

RIASSUNTO

L'acqua è una delle risorse critiche del pianeta e l'acqua dolce accessibile all'uomo rappresenta meno dell'1% delle risorse idriche; da questi numeri si capisce quanto siano importanti la prevenzione dell'inquinamento ambientale e i processi di depurazione delle acque reflue. A partire dagli anni '70, grazie anche al miglioramento delle tecniche analitiche, sono iniziati monitoraggi degli inquinanti nelle acque superficiali e sotterranee e sono state riscontrate concentrazioni di inquinanti, i cui effetti di tossicità cronica sull'uomo e l'ecosistema non sempre sono trascurabili. Inoltre si è rilevato che alcune molecole di sintesi sono difficilmente biodegradabili e non sono mineralizzate con i trattamenti convenzionali di depurazione; perciò l'Unione Europea ha emanato delle direttive per preservare le risorse idriche in cui è contenuto un elenco di sostanze prioritarie, per le quali sono stati fissati gli standard di qualità ambientale. Nel 2013 è stata anche istituita una *watch list* che contiene dieci sostanze sulle quali raccogliere dati di monitoraggio ambientale e effetti sugli ecosistemi. Di qui la ricerca costante di nuovi trattamenti di depurazione delle acque, tra i quali i processi di ossidazione avanzata attirano molto interesse perché promettono di mineralizzare i composti bio-recalcitranti senza produrre fanghi da smaltire o sottoprodotti pericolosi.

Oggetto della presente tesi sperimentale, svolta presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche, nell'Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività, è stato lo studio della degradazione e mineralizzazione di una miscela di cinque molecole (diclofenac, carbamazepina, triton X-100, benzofenone-3, benzofenone-4), scelte per le diverse caratteristiche chimico-fisiche, utilizzando radiazione ultravioletta e ultrasuoni, in presenza di biossido di titanio come fotocatalizzatore o perossido d'idrogeno come additivo per produrre radicali idrossile e avviare catene di reazioni ossidative. A partire dai fenomeni fotochimici o fotocatalitici così ottenuti, eventualmente assistiti da ultrasuoni, sono stati studiati gli effetti delle variazioni dei parametri operativi sulla degradazione dei componenti della miscela e sono stati valutati i consumi energetici della strumentazione prototipale per unità di massa del contaminante degradato.

La parte sperimentale è stata preceduta da un'accurata ricerca bibliografica riguardo gli effetti di tossicità degli inquinanti ritrovati nelle acque, la legislazione europea ed italiana in materia ambientale e delle acque e i processi di ossidazione avanzata.

PAROLE CHIAVE: processi di ossidazione avanzata, contaminanti organici emergenti, fotocatalisi, sonochimica.

ABSTRACT

Water is among the Earth's critical resources, essential for the survival of life; fresh water resources accessible to man are less than 1% of total water resources. From these numbers we understand how prevention of environmental contamination and wastewater treatment are important.

Since the 1970s, because of the development of analytics techniques, scientists began to monitor and measure the water contaminants' concentration, both in surface water and groundwater, and they found significant concentrations of pesticides, pharmaceutical and other contaminants, whose toxicity effects on ecosystem are not completely understood.

Moreover, they recognize that some molecules are not bio-degradable and they are not mineralized by conventional wastewater treatment; for these reasons, European Union has issued some directives in order to protect water resources, and has established a list of priority substances defining their environmental quality standard. In 2013 it has been added a watch list of ten substances whose concentrations in water should be monitored in order to evaluate their effects on the ecosystems. On the other hand, scientists have been studying new depuration treatments, among that advanced oxidation processes seem to be able to remove bio-recalcitrant organic molecules from wastewater.

This experimental thesis- conduct at the National Research Council, at the Institute for Organic Synthesis and Photoreactivity, deals with the degradation and mineralization of a mixture of five organic compounds (diclofenac, carbamazepine, triton X-100, benzophenone-3, benzophenone-4) selected because of the different physical-chemical properties. For their degradation, it has been used ultraviolet and ultrasound radiations, titanium dioxide as photocatalist or hydrogen peroxide as additive to produce hydroxyl radicals to initiate chains of oxidations. Starting from these photochemical and photocatalytical reactions, it has been studied the effect of operative parameter variation and the energy consumed per unit of mass of degraded contaminant.

Before experimental activity, I've done an accurate bibliographic research on contaminants' toxicity, European and Italian environmental legislation and advanced oxidation processes.

KEYWORDS: Advance Oxidation Processes, Emerging Organic Contaminants, Photocatalysis, Sonochemistry.

Sommario

| | |
|---|----|
| Introduzione | 6 |
| Disponibilità delle risorse idriche | 6 |
| Dislocazione delle risorse idriche | 7 |
| Consumi di acqua..... | 7 |
| Azioni per ridurre il consumo e l'inquinamento dell'acqua | 9 |
| Conseguenze della carenza di acqua | 10 |
| Inquinamento delle acque | 12 |
| Inquinamento delle acque superficiali e di falda in Italia | 12 |
| Farmaci nelle acque italiane..... | 13 |
| Rischi per l'uomo e per l'ambiente..... | 14 |
| Legislazione italiana in materia di acque..... | 15 |
| Acque minerali..... | 15 |
| Acque destinate al consumo umano..... | 16 |
| Acque superficiali | 16 |
| Reach..... | 19 |
| Disciplina degli scarichi..... | 19 |
| Trattamenti convenzionali di depurazione delle acque reflue | 21 |
| Pre-trattamenti..... | 21 |
| Trattamenti primari | 22 |
| Trattamenti secondari..... | 23 |
| Trattamenti terziari..... | 24 |
| Processi di ossidazione avanzata | 26 |
| Interazione radiazione ultravioletta-molecole..... | 28 |
| Fotocatalisi eterogenea..... | 28 |
| Ozono | 31 |
| Trattamenti con acqua ossigenata | 31 |
| Fenton process | 31 |
| Photo-Fenton process | 32 |
| Ultravioletto / H ₂ O ₂ | 32 |
| Ultrasuoni /H ₂ O ₂ | 33 |
| Ultrasuoni..... | 34 |
| Definizioni riguardanti gli ultrasuoni | 34 |

| | |
|---|-----------|
| La cavitazione acustica | 35 |
| Parametri che influenzano la cavitazione acustica..... | 36 |
| Ultrasuoni e TiO ₂ | 37 |
| Microonde..... | 39 |
| Effetto termico | 39 |
| Microonde e UV | 40 |
| Applicazioni nel trattamento di acque inquinate | 40 |
| Altri trattamenti | 40 |
| Considerazioni su condizioni operative e costi | 41 |
| Figures of merit | 41 |
| Sistemi ad energia solare | 43 |
| SEZIONE SPERIMENTALE | 45 |
| Obiettivo | 45 |
| Molecole scelte | 45 |
| Caratteristiche principali delle molecole e loro impiego..... | 46 |
| Apparecchiatura..... | 47 |
| Strumentazione per rilevamento parametri e analisi | 47 |
| Preparazione soluzione | 48 |
| Parametri monitorati | 49 |
| OSSERVAZIONI..... | 50 |
| Titolazione acqua ossigenata residua | 50 |
| Stabilizzanti dell'acqua ossigenata | 53 |
| Ripetibilità dei trattamenti | 55 |
| RISULTATI SPERIMENTALI | 58 |
| Esperimenti con ultrasuoni | 59 |
| Ultrasuoni a diverse frequenze | 59 |
| Ultrasuoni a diversa potenza..... | 63 |
| Radiazione ultravioletta..... | 65 |
| Tecniche combinate ultrasuoni- ultravioletti..... | 67 |
| Trattamenti fotocatalitici con TiO ₂ | 69 |
| Fotocatalizzatore e radiazione ultravioletta..... | 71 |
| Fotocatalizzatore e tecniche combinate ultrasuoni-ultravioletto | 72 |
| Effetto della diversa frequenza degli ultrasuoni | 72 |
| Effetto della diversa concentrazione di titanio..... | 73 |

| | |
|--|----|
| Trattamenti con acqua ossigenata | 74 |
| CONCLUSIONI | 78 |
| BIBLIOGRAFIA | 82 |

Indice delle figure

| | |
|--|----|
| Figura 1: risorse di acqua disponibili (m ³ di acqua pro-capite)..... | 7 |
| Figura 2: previsione della domanda di acqua mondiale | 8 |
| Figura 3: farmaci nelle acque superficiali con concentrazione massima > 100 ng L ⁻¹ | 14 |
| Figura 4: scelta del trattamento in funzione del contenuto di Carbonio Organico Disciolto (COD). | 27 |
| Figura 5: schema generale dei processi di ossidazione avanzata. | 28 |
| Figura 6: struttura della brookite. | 29 |
| Figura 7: struttura del rutilo. | 29 |
| Figura 8: struttura dell'anatase. | 29 |
| Figura 9: diagramma dell'energy gap di una particella di biossido di titanio. | 30 |
| Figura 10: relazione tra energia, pressione e tempo per sonochimica e altri tipi di chimica..... | 34 |
| Figura 11: effetti degli ultrasuoni sulle particelle di fluido. | 35 |
| Figura 12: andamento nel tempo del raggio delle microbolle generate dagli ultrasuoni.. | 36 |
| Figura 13: meccanismi di formazione ed implosione delle micro bolle, generazione del radicale idrossile per i sistemi ad ultrasuoni (A) e ultrasuoni e biossido di titanio (B).... | 38 |
| Figura 14: profilo di temperatura dopo 60 secondi di un contenitore sottoposto a riscaldamento con micro-onde (sinistra) e con bagno di olio (destra)..... | 39 |
| Figura 15: apparecchiatura utilizzata per tecniche UV ed US combinate. | 47 |
| Figura 16: retta di taratura della titolazione spettrofotometrica di acqua ossigenata. | 51 |
| Figura 17: concentrazione residua H ₂ O ₂ dopo irraggiamento UV 9 W..... | 52 |
| Figura 18: cromatogrammi sovrapposti..... | 54 |
| Figura 19: ripetibilità sulla degradazione dei contaminanti esposti a UV 9 W dopo 2 ore. | 55 |
| Figura 20: ripetibilità US 80 kHz 60% potenza a 30°C dopo 4 re. | 56 |
| Figura 21: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 30% potenza..... | 59 |
| Figura 22: degradazione BP3 con US 30% potenza. | 60 |

| | |
|---|----|
| Figura 23: degradazione BP4 con US30 % potenza. | 61 |
| Figura 24: degradazione CBZ con US 30% potenza..... | 61 |
| Figura 25: degradazione DCF con US 30% potenza..... | 61 |
| Figura 26: degradazione TRX con US 30% potenza. | 62 |
| Figura 27: andamento nel tempo della concentrazione di ossigeno disciolto con US 30% potenza. | 62 |
| Figura 28: andamento nel tempo della temperatura con US 30% potenza. | 62 |
| Figura 29: andamento nel tempo pH con US 30% potenza. | 63 |
| Figura 30: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 80 kHz in bagno non termostatato..... | 64 |
| Figura 31: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 80 kHz a 30°C | 65 |
| Figura 32: consumi energetici per unità di massa di contaminanti degradati dopo 4 ore con US 80 kHz. | 65 |
| Figura 33: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con UV 9 W..... | 66 |
| Figura 34: concentrazione % residua del diclofenac irradiato con UV 9 W..... | 66 |
| Figura 35: concentrazione % residua delle molecole BP3, CBZ, BP4, TRX con UV 9 W | 67 |
| Figura 36: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con UV + US paragonate alle singole tecniche UV e US. | 68 |
| Figura 37: consumi energetici tecniche combinate UV + US..... | 68 |
| Figura 38: trasmittanza % della sospensione di TiO ₂ con US 37 kHz 36 W. | 69 |
| Figura 39: trasmittanza % della sospensione di TiO ₂ con US 80 kHz 30 W. | 69 |
| Figura 40: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 37 kHz 30% potenza + TiO ₂ | 71 |
| Figura 41: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con UV + TiO ₂ | 71 |
| Figura 42: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con tecniche combinate con radiazione UV, US 30% potenza e 10 mg TiO ₂ | 72 |
| Figura 43: consumi energetici tecniche combinate UV + US + TiO ₂ | 73 |
| Figura 44: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con tecniche combinate UV 9 W + US 37 kHz 30% potenza + TiO ₂ | 73 |

| | |
|--|----|
| Figura 45: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con acqua ossigenata..... | 74 |
| Figura 46: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 37 kHz 30%potenza + H ₂ O ₂ | 75 |
| Figura 47: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 80 kHz 30% potenza + H ₂ O ₂ | 75 |
| Figura 48: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con tecniche combinate con 13 mmol acqua ossigenata. | 76 |
| Figura 49: consumi energetici delle tecniche combinate con acqua ossigenata dopo 2 ore (sinistra) e 4 ore (destra). | 77 |
| Figura 50: variazione di concentrazione complessiva dei contaminanti e spesa energetica dopo 2 ore. | 78 |
| Figura 51: risultati trattamenti in esame dopo 4 ore. | 79 |
| Figura 52: degradazione dei contaminanti mediante fotocatalisi eterogenea. | 80 |
| Figura 53: risultati UV 9 W + H ₂ O ₂ | 81 |

Indice delle tabelle

| | |
|---|----|
| Tabella 1: molecole oggetto dello studio..... | 45 |
| Tabella 2: reagenti impiegati senza ulteriore purificazione..... | 46 |
| Tabella 3: TOC calcolato per le molecole oggetto dello studio. | 49 |
| Tabella 4: dati sperimentali ottenuti per retta di taratura acqua ossigenata..... | 51 |
| Tabella 5: media sulla diminuzione percentuale, deviazione standard e dispersione per la ripetibilità dell'esperimento UV 9 W dopo 2 ore..... | 56 |
| Tabella 6: media sulla diminuzione percentuale, deviazione standard e dispersione per la ripetibilità dell'esperimento US 80 kHz 60% potenza a 30°C dopo 4 ore..... | 56 |

Abbreviazioni utilizzate

AOPs = *Advanced Oxidation Processes*, processi di ossidazione avanzata

E_{EM} = *Electric Energy per mass*, energia elettrica per unità di massa

EOC = *Emerging Organic Contaminants*, contaminanti organici emergenti

LCA = *Life Cycle Assessment*, valutazione del ciclo di vita

TOC = *Total Organic Carbon*, carbonio organico totale

US = ultrasuoni UV = ultravioletto

Introduzione

Disponibilità delle risorse idriche

L'acqua è indispensabile per la vita degli esseri viventi sulla Terra e probabilmente è la risorsa più critica, nonostante ricopra il 70,8% della superficie del pianeta; il rimanente 29% è occupato dalle terre emerse (su 510 milioni di chilometri quadrati di superficie, 364 sono occupati dall'acqua, per un volume di 1400 milioni di chilometri cubi).

L'acqua salata, ovvero quella che ha un contenuto di sali pari o superiore (in media) al 35 per mille, rappresenta oltre il 97% dell'acqua presente sulla Terra; i principali sali presenti nell'acqua sono composti da cloruri, bromuri, carbonati e solfati di sodio, potassio, magnesio e calcio.

Quella che all'uomo è necessaria è l'acqua dolce, che rappresenta solamente meno del 3% del totale e ha un contenuto salino inferiore a 500 mg L⁻¹; eppure non tutta è facilmente accessibile, poiché quasi il 70% è racchiusa nei ghiacci dei poli o nei ghiacciai.

Nel dettaglio, le risorse di acqua dolce sono così dislocate:

- Ghiacciai e calotte polari: si estendono per circa il 10% della superficie terrestre, contengono il 70% circa dell'acqua dolce mondiale e sono concentrati in Groenlandia ed in Antartico. La maggior parte di queste risorse si trovano lontano dagli insediamenti umani, quindi risultano di difficile utilizzo. Il 96% dell'acqua dolce ghiacciata si trova distribuita tra il Polo Nord ed il Polo Sud, mentre il restante 4% è distribuito su oltre 550 000 Km² di ghiacciai;
- Acque sotterranee: rappresentano circa il 29% dell'acqua dolce presente sulla Terra e risultano essere di facile utilizzo per l'uomo (circa il 90% di tutta l'acqua dolce disponibile). Circa un miliardo e mezzo di persone dipendono dall'acqua sotterranea per l'acqua potabile;
- Laghi: contengono circa lo 0,3% dell'acqua dolce disponibile e la maggior parte di essi si trova ad alte quote, con quasi il 50% dei laghi mondiali situati solo in Canada;
- Umidità atmosferica: rappresenta circa lo 0,2% dell'acqua dolce totale;
- Fiumi: sono una delle forme di più facile sfruttamento per l'uomo, ma contengono solamente lo 0,003% di acqua dolce;
- Serbatoi artificiali: sono laghi artificiali prodotti attraverso la costruzione di barriere lungo il corso dei fiumi. Si stima che il volume d'acqua contenuta in questi serbatoi sia circa di 40 286 Km³;

- Wetlands: sono costituite da paludi, sabbie mobili, lagune e fanghi. Le più grandi aree si trovano nella Siberia dell'est (780 000- 1 000 000 km²), lungo il Rio delle Amazzoni (800 000 km²), nella Baia di Hudson (200 000- 320 000 km²).^{1,2,3}

Dislocazione delle risorse idriche

Benché le risorse idriche sarebbero sufficienti a soddisfare i bisogni della popolazione mondiale, la distribuzione dell'acqua dolce sulla superficie terrestre è irregolare e alcune regioni del mondo, quali Africa, Medio Oriente, Asia orientale e alcuni paesi dell'Europa dell'est mostrano una cronica carenza di acqua, come si vede in Figura 1.

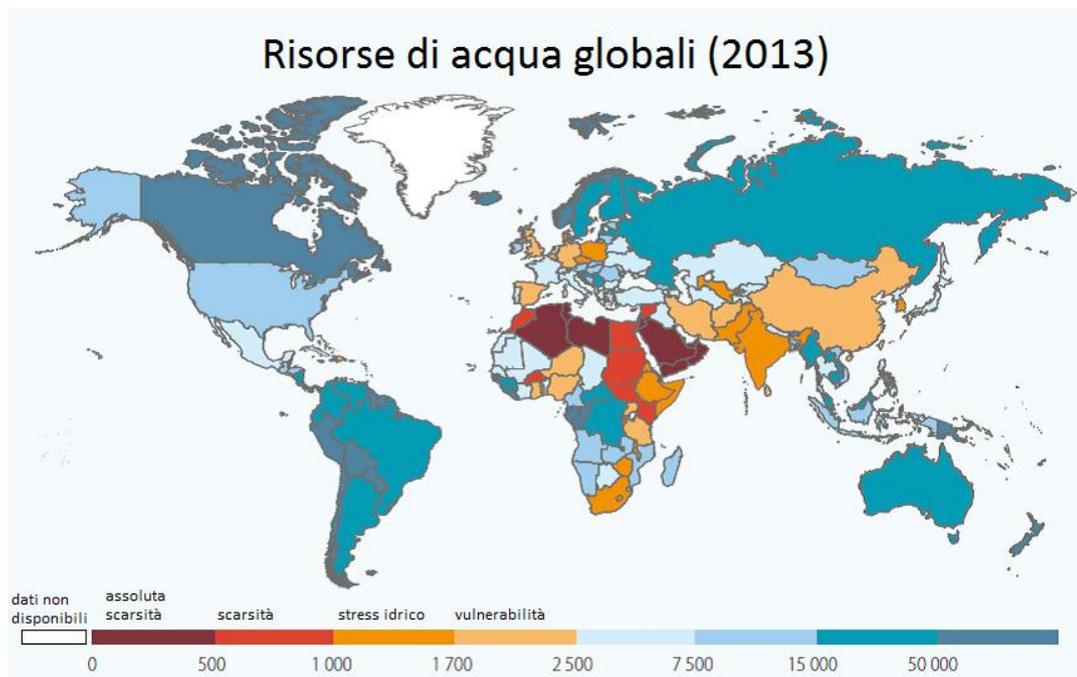


Figura 1: risorse di acqua disponibili (m³ di acqua pro-capite).^{1,4}

Per soddisfare le crescenti richieste di acqua sarebbe necessario un radicale cambiamento nel modo in cui questa essenziale risorsa viene utilizzata, gestita e condivisa, attraverso una gestione cooperativa, soprattutto per quanto riguarda i bacini transfrontalieri.

Inoltre i cambiamenti climatici stanno alterando l'intero ciclo idrologico e la qualità stessa delle risorse idriche,⁵ con effetti negativi sull'ecosistema, sulla salute umana e sui costi operativi degli stessi impianti che controllano la qualità dell'acqua.

Consumi di acqua

Con lo sviluppo industriale, la crescita della popolazione e il conseguente aumento di richiesta di cibo, il nostro fabbisogno di acqua è andato man mano aumentando e, secondo le previsioni delle nazioni unite, aumenterà anche in futuro.

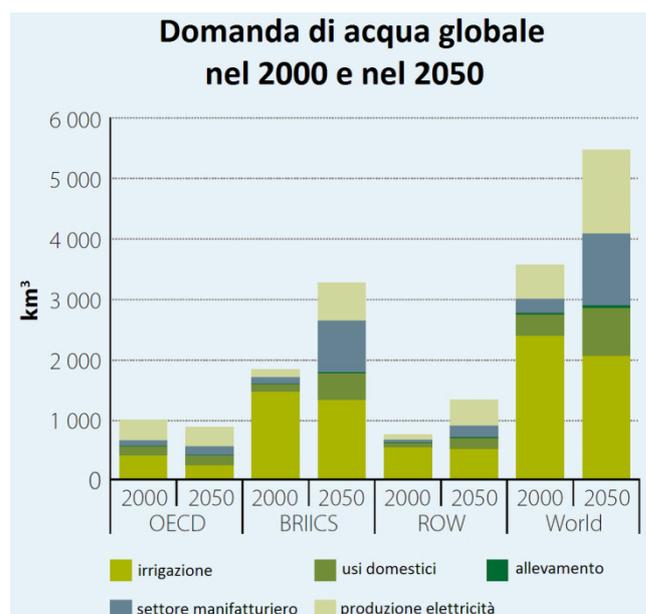


Figura 2: previsione della domanda di acqua mondiale.^{1,6}

BRICS (Brasile, Russia, India, Indonesia, Cina, Sudafrica), OECD (Organizzazione per la Co-operazione e lo sviluppo Economico), RoW (Resto del Mondo).

La domanda di acqua proviene da quattro fonti principali: agricoltura, produzione di energia, usi industriali e consumo umano.

Il settore agricolo rappresenta circa il 70% di tutti i prelievi di acqua dolce a livello globale, percentuale che supera il 90% nella maggior parte dei paesi del mondo in ritardo di sviluppo;⁷ entro il 2050, l'agricoltura dovrà produrre il 60% di alimenti in più a livello globale e il 100% di alimenti in più nei paesi in via di sviluppo.⁸ Se non verrà migliorata l'efficienza della produzione agricola, attraverso la produzione di maggiori quantitativi di determinate colture o di un maggiore valore per volume di acqua utilizzato oppure una combinazione di migliore controllo delle risorse idriche e miglioramento della gestione delle terre e delle pratiche agronomiche, gli attuali tassi di crescita della domanda globale di acqua dolce del settore agricolo sono insostenibili.

L'energia è necessaria per la raccolta, il trattamento e la distribuzione dell'acqua: l'elettricità rappresenta tra il 5% e il 30% del costo di esercizio complessivo dell'acqua e delle strutture per il trattamento delle acque reflue.⁹ Quasi tutte le forme di energia necessitano di acqua nel corso del processo produttivo. I prelievi di acqua dolce per la produzione di energia rappresentano il 15% del totale globale,⁷ percentuale che secondo le previsioni dovrebbe raggiungere il 20% entro il 2035.¹⁰ A livello globale la domanda di energia crescerà secondo le proiezioni di circa un terzo entro il 2035, mentre la domanda di elettricità dovrebbe crescere del 70%.¹¹ Dato che il 90% dell'energia termica richiede

elevati quantitativi di acqua, l'incremento del 70% si traduce in un corrispondente incremento del 20% del totale dei prelievi di acque dolci.¹⁰ Di conseguenza massimizzare l'efficienza nell'utilizzo dell'acqua delle centrali elettriche costituirà un elemento chiave per il conseguimento di un futuro idrico sostenibile.

La domanda globale di acqua da parte del settore manifatturiero crescerà del 400% tra il 2000 ed il 2050, incremento superiore rispetto a qualsiasi altro settore.¹² Dal momento che le tecnologie più efficienti di trattamento delle acque o di scambio termico richiedono investimenti con tempi di recupero non brevi, dovrebbero essere le autorità politiche e giuridiche a indirizzare le decisioni aziendali verso l'adozione delle migliori tecnologie disponibili.

Per quanto riguarda il consumo umano, la principale fonte di domanda proviene dalle comunità urbane che hanno bisogno di acqua potabile, di acqua per i servizi igienico-sanitari e per le fognature. Sebbene l'accesso agli impianti igienico-sanitari sia di norma superiore nelle aree urbane rispetto alle aree rurali a causa della rapida urbanizzazione, il numero di residenti nelle aree urbane privi di accesso a impianti igienico-sanitari migliorati è cresciuto del 40%, con un incremento da 541 a 754 milioni di persone tra il 1990 e il 2012.¹³ L'aumento del numero di persone prive di accesso all'acqua potabile e a impianti igienico sanitari nelle aree urbane si correla direttamente con la rapida crescita delle popolazioni che vivono nelle baraccopoli nei paesi in via di sviluppo. La maggior parte delle città non dispone delle risorse necessarie per la gestione delle acque reflue, oppure decide di non assegnarle a questa voce e si stima che il 90% delle acque reflue prodotte dalle città nei paesi in via di sviluppo venga scaricato senza nessun trattamento nei fiumi, nei laghi o negli oceani.¹⁴

Azioni per ridurre il consumo e l'inquinamento dell'acqua

Ogni utilizzo dell'acqua comporta la diminuzione della sua qualità; d'altra parte i settori che utilizzano la maggiore quantità d'acqua si accontentano di acque di media qualità e nella maggior parte dei casi determinano un modesto aumento della concentrazione di contaminanti.

È possibile diminuire il consumo e l'inquinamento di acqua dolce disponibile in fiumi, laghi e falde acquifere, o aumentare la disponibilità di acqua dolce accessibile all'uomo attraverso differenti azioni:

- Diminuire la dispersione nella rete di distribuzione;

- Cercare di diminuire i consumi sia personali che a livello industriale ottimizzando i processi e riutilizzando l'acqua per scopi via via meno nobili;
- Prevenire l'inquinamento, applicando processi produttivi che portano alla produzione di intermedi/prodotti e sottoprodotti non pericolosi;
- Studiare processi di desalinizzazione sostenibili ed efficienti dal punto di vista energetico;
- Studiare processi di depurazione di acque contaminate che ne consentano il riutilizzo fino a realizzare impianti a circuito chiuso (economia circolare).

Per quanto riguarda i processi chimico-fisici di depurazione delle acque reflue, quali adsorbimento su carbone attivo, osmosi inversa, ultrafiltrazione, ecc., non sempre risolvono il problema degli inquinanti, in quanto sono metodi che trasferiscono la molecole da una fase ad un'altra, senza però essere distruttivi; per questo motivo necessitano di trattamenti successivi.

I trattamenti biologici, invece, degradano la maggior parte delle molecole inquinanti, ma –vista la notevole quantità di molecole sintetizzate dall'uomo nell'ultimo secolo– un numero sempre maggiore non è facilmente biodegradabile e non viene distrutto, rimanendo presente nelle acque e accumulandosi nell'ambiente. Una parte di questi inquinanti o i loro prodotti di degradazione sono nocivi o tossici per l'uomo e l'ambiente: di qui la necessità di trattamenti efficaci di depurazione delle acque per evitare il degrado dell'ambiente e di una risorsa indispensabile per l'uomo. Anche se le concentrazioni ambientali sono molto basse, in linea con il principio di massima cautela, l'orientamento recente è quello di ridurre al massimo l'introduzione di prodotti di sintesi nell'ambiente non sapendo quali effetti possono produrre nel medio e lungo termine.

Conseguenze della carenza di acqua

Circa 1,2 miliardi di persone vivono in zone in cui si registra una scarsa presenza fisica di acqua.¹⁵ L'accesso limitato alle risorse idriche da parte delle popolazioni povere può essere il risultato non soltanto di pressioni economiche, ma anche di pressioni socio-politiche e ambientali, di scarse capacità di governance e umane, oltreché di carenze infrastrutturali.¹⁶ L'accesso all'acqua e ai servizi igienico-sanitari è riconosciuto quale diritto umano e svolge ormai da tempo un ruolo centrale nelle politiche e negli obiettivi internazionali di sviluppo.¹⁷ Tuttavia la discriminazione basata su gruppo etnico di appartenenza, religione, classe economica, status sociale, genere, età o capacità fisiche

spesso limita la possibilità degli individui di accedere alla terra, alle risorse idriche e ai servizi correlati. Tale esclusione comporta effetti economici e sociali di lungo periodo.

Inquinamento delle acque

Il rilascio di sostanze nocive nelle acque superficiali e sotterranee è dovuto a svariate cause: perdite della rete fognaria o di serbatoi, insetticidi, fungicidi, diserbanti e fertilizzanti utilizzati in agricoltura, sversamenti accidentali o abusivi di sostanze tossiche, smaltimento non corretto dei rifiuti.

Tra gli inquinanti, vengono definiti gli inquinanti organici emergenti (*emergingorganiccontaminants*, EOC), ovvero sostanze di origine naturale o sintetica non monitorate ordinariamente nell'ambiente, ritrovate però in concentrazioni significativamente diverse dalle previsioni; in altri casi, la loro presenza nell'ambiente non è stata in passato documentata a causa dell'assenza di tecniche analitiche in grado di rilevarne le concentrazioni, a volte inferiori alle parti per trilione (le concentrazioni rilevate mediamente oscillano tra i nanogrammi ng L^{-1} e i microgrammi $\mu\text{g L}^{-1}$).¹⁸

Queste molecole rappresentano o sono sospettate essere causa di rischi per la salute umana o per l'ecosistema.

Inquinamento delle acque superficiali e di falda in Italia

Le acque superficiali e di falda italiane sono state oggetto di numerosi monitoraggi,¹⁹ che hanno riguardato nella maggioranza dei casi le acque superficiali dell'Italia settentrionale, ed è stata riscontrata la presenza di inquinanti, che possono essere divisi in diverse classi, tra le quali si possono portare ad esempio: residui industriali, pesticidi, farmaci, disorganizzatori endocrini e sostanze da abuso.

Il fatto che una molecola piuttosto che un'altra non venga degradata dalle naturali condizioni ambientali, dai microrganismi presenti o dai tradizionali processi di trattamento delle acque reflue, dipende dalle proprietà chimico-fisiche del composto,²⁰ quali:

- Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua;
- Solubilità in acqua;
- Coefficiente di ripartizione acqua-carbonio organico.

Questi parametri forniscono informazioni sull'idrofilicità o idrofobicità del composto e sulla sua mobilità in acqua; per quanto riguarda i pesticidi, un altro parametro è il GUS, *groundwaterubiquityscore*, che è indice del comportamento di un composto durante la lisciviazione.

Anche il pH del suolo o delle acque influenza la forma nella quale si troveranno gli inquinanti (anioni, cationi o neutra) e le loro caratteristiche di adsorbimento; infine le

condizioni ossidanti o riducenti influiscono sulle reazioni di degradazione che avvengono nell'ambiente.

Tutte queste variabili coinvolte nell'interazione molecola-acqua-suolo rendono il sistema soggetto a molte variabili ed è difficile prevedere il comportamento reale delle molecole nell'ambiente. Per questo motivo la prima misura da adottare per diminuire la concentrazione degli inquinanti nelle acque è quella di cercare di prevenire l'immissione dell'inquinante stesso.

Farmaci nelle acque italiane

Tra le molecole più investigate vi sono i farmaci, i quali sono stati ricercati nelle acque sin dagli anni '70e sono una forma di inquinamento ubiquitaria,²¹ in quanto –dopo la somministrazione– non vengono sempre metabolizzati e sono escreti tramite urine e feci. È stato calcolato che l'inquinamento da farmaci è dovuto per il 20-30% a scarichi industriali o smaltimento non corretto o illegale e il rimanente proviene da fonti diffuse.^{22,23,24}

Una volta arrivati nell'ambiente, i farmaci possono degradarsi oppure accumularsi: alcuni di essi, eritromicina, ciclofosfamide, naproxene, sulfametossazolo, sulfasalazina hanno una vita media nell'ambiente superiore ad 1 anno, altri, come l'acido clofibrico, il principale metabolita del clofibrato, un farmaco utilizzato un tempo come ipolipemizzante, ha una persistenza ambientale media di circa 21 anni; questo spiega come mai ne viene riscontrata la presenza in fiumi e laghi di molti paesi in cui non è più usato.^{25,26,27}

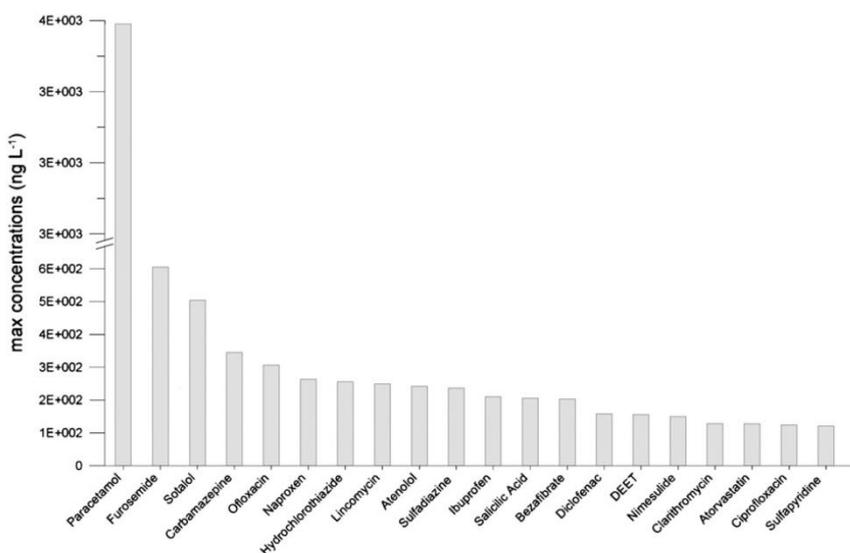


Figura 3: farmaci nelle acque superficiali con concentrazione massima > 100 ng L⁻¹.¹⁹

Come si vede dalla Figura 3, la carbamazepina e il diclofenac, ovvero due delle molecole oggetto della tesi, sono ritrovate in concentrazioni superiori a 100 ng L⁻¹; in particolare la carbamazepina è uno dei farmaci che è stato ritrovato alle concentrazioni più alte, benché non sia uno dei farmaci più prescritti. Questo significa che è estremamente persistente nell'ambiente.

Dal grafico si nota anche come ben 4 molecole tra gli inquinanti delle acque superficiali italiane appartengono alla categoria dei farmaci anti-infiammatori, mentre altri studi mostrano che, nel nord Europa, si ritrovano nei fiumi maggiori concentrazioni di farmaci sedativi e antidepressivi.²²

Come detto in precedenza, i fiumi dell'Italia settentrionale e centrale sono stati oggetto di numerosi monitoraggi: in particolare i fiumi Po ed Arno hanno mostrato come la concentrazione dei farmaci sia diversa per quanto riguarda le tipologie di farmaci, i valori assoluti di concentrazioni rilevate e il periodo dell'anno.²⁸

Rischi per l'uomo e per l'ambiente

Le concentrazioni di farmaci nelle acque non sono così elevate da provocare effetti di tossicità acuta, piuttosto devono essere studiati i possibili effetti derivanti dall'esposizione cronica, ad esempio allergie o antibiotico resistenza; in particolare quest'ultima può innescarsi anche nei batteri patogeni, alla quale deve seguire una ricerca di base per la scoperta di nuovi antibiotici.²⁹

Inoltre si devono considerare gli effetti additivi o sinergici che possono avere le miscele di farmaci: un recente studio in laboratorio ha mostrato che una miscela di farmaci alle concentrazioni ritrovate nell'ambiente acquatico di alcune zone dell'Italia è in grado di esercitare, su cellule umane e di zebra fish in coltura, importanti effetti tossici sulla proliferazione cellulare, significativamente superiori a quelli esercitati dai singoli farmaci.³⁰

Un'altra categoria di farmaci della quale sono noti gli effetti sull'uomo sono quelli ad azione ormonale, che hanno effetti sul sistema endocrino: sono stati osservati diminuzione della qualità dello sperma, alterazione nel comportamento sessuale e ritardo nella maturazione di rane e pesci.³¹

Legislazione italiana in materia di acque

La legislazione italiana suddivide le acque in varie tipologie, in base alla provenienza e alla loro destinazione d'uso:

- Acque minerali
- Acque destinate al consumo umano
- Acque superficiali
- Acque di balneazione

Si intuisce tuttavia che la qualità generale dell'ambiente si ripercuoterà sugli ambiti di competenze di tutte queste normative, per cui, ad esempio, una cattiva qualità delle acque superficiali interne che effluiscono in una certa area costiera potrà determinare contaminazioni che mettono in discussione la balneabilità o, d'altra parte, la protezione della qualità di un'acqua minerale non può prescindere dalla tutela delle acque superficiali e sotterranee nella zona della sorgente.

Acque minerali

In Italia le acque minerali sono sottoposte a due diversi provvedimenti normativi:

- Decreto legislativo 8 ottobre 2011, n. 176, che recepisce la Direttiva 2009/54/CE riguardante utilizzo e commercio;
- Decreto legislativo 23 giugno 2003, n. 181, che recepisce la Direttiva 2000/13/CE riguardante etichettatura, presentazione e pubblicità.

Questi decreti definiscono i campi di applicazione, le caratteristiche, le condizioni per il rilascio delle autorizzazioni, le operazioni consentite e non consentite sulle acque minerali naturali, le modalità di utilizzo, l'etichettatura, l'importazione.

Giuridicamente le acque minerali vengono definite in base le caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, organolettiche, fisiche, fisico-chimiche, chimiche e microbiologiche.

A grandi linee, l'acqua minerale è un'acqua potabile che viene imbottigliata direttamente alla sorgente e che contiene sali minerali, i quali, insieme a piccole quantità di oligoelementi, conferiscono all'acqua particolari proprietà salutari. Su queste acque sono consentiti solamente i seguenti trattamenti: la separazione degli elementi instabili e indesiderati (ferro manganese, arsenico e zolfo) mediante filtrazione o decantazione, eventualmente preceduta da ossigenazione o trattamento con aria arricchita di ozono, a condizione che tale trattamento non comporti una modifica della composizione dell'acqua nei suoi componenti essenziali. Se necessario vengono individuate anche le caratteristiche sul piano farmacologico, clinico e fisiologico.

L'acqua potabile, invece, può derivare anche da acque contaminate da composti organici o microrganismi o anche da acqua di mare, che viene poi sottoposta a trattamenti di potabilizzazione per garantire la salute delle persone.

In conclusione la normativa sulle acque minerali ha lo scopo di tutelarne le proprietà naturali alla sorgente e dopo il successivo imbottigliamento.

Acque destinate al consumo umano

La qualità delle acque destinate al consumo umano è stata normata dalla direttiva europea 98/83/CE, modificata dal regolamento CE 596 del 2009, recepita tramite il decreto legislativo del 2 febbraio 2001, n. 31 successivamente modificato dal decreto legislativo del 2 febbraio 2002, n. 27.

L'obiettivo dell'impianto normativo è proteggere la salute umana dagli effetti della contaminazione delle acque destinate al consumo umano, garantendone la salubrità e la pulizia attraverso i parametri microbiologici, chimici e relativi alla radioattività fissati negli allegati ai decreti per i quali è prevista la revisione con periodicità quinquennale.

Le norme fissano anche i criteri per il controllo regolare della qualità delle acque destinate al consumo umano, i metodi di campionamento, di disinfezione e di distribuzione delle acque in modo che non vi sia contaminazione da sottoprodotti di disinfezione o che questa sia mantenuta al livello più basso possibile.

Acque superficiali

La protezione delle acque superficiali interne, delle acque di transizione, delle acque costiere e sotterranee nell'Unione Europea è normata dalla Direttiva 2000/60/CE (nota come Direttiva Quadro sulle Acque). Questa direttiva introduce il concetto di sostanze prioritarie per le quali prevede misure destinate alla riduzione delle emissioni al fine di pervenire a concentrazioni nell'ambiente vicine ai valori del fondo naturale per le sostanze presenti in natura e vicine allo zero per le sostanze sintetiche antropogeniche.

La direttiva quadro sulle acque, inoltre, agevola un utilizzo idrico sostenibile fondato sulla protezione a lungo termine delle risorse idriche disponibili e contribuisce a mitigare gli effetti delle inondazioni e della siccità; ha inoltre avviato le analisi delle caratteristiche dei diversi bacini idrografici attraverso l'esame dell'impatto delle attività umane sullo stato delle acque superficiali e sotterranee e la valutazione economica dell'utilizzo idrico.

Grande importanza è data ai programmi di monitoraggio dello stato delle acque che, nel caso delle acque superficiali, riguardano il volume e il livello o la proporzione del flusso idrico nella misura adeguata ai fini dello stato ecologico e chimico e del potenziale ecologico, mentre, nel caso delle acque sotterranee, riguardano lo stato chimico e quantitativo.

In attuazione della direttiva quadro seguono altri atti europei tra le quali:

- La Decisione 2455/2001/CE che contiene il primo elenco delle sostanze prioritarie;
- La Direttiva 2008/105/CE che aggiorna la lista delle sostanze prioritarie e fissa gli Standard di Qualità Ambientale (SQA);
- La Direttiva 2006/118/CE, che riguarda la protezione delle acque sotterranee contro l'inquinamento ed il deterioramento;
- La Direttiva 2009/90/CE che contiene le specifiche tecniche per l'analisi chimica ed il monitoraggio dello stato delle acque.

Nella direttiva 2008/105/CE, vengono definiti gli standard di qualità ambientale delle sostanze prioritarie, ovvero la concentrazione di particolari inquinanti o gruppi di inquinanti nelle acque, nei sedimenti e nel biota che non deve essere superata, per tutelare la salute umana e l'ambiente;

La Direttiva 2013/39/UE aggiorna ancora l'elenco delle sostanze prioritarie e inserisce un elenco di controllo di sostanze per le quali è necessario raccogliere dati di monitoraggio a livello di Unione Europea, allo scopo di individuare eventuali priorità d'intervento per il miglioramento della qualità delle acque.

Il primo elenco di controllo contiene un massimo di dieci sostanze o gruppi di sostanze e specifica le matrici per i controlli e i metodi possibili di analisi che non comportino costi eccessivi, per ciascuna sostanza. Secondo la disponibilità di metodi analitici che non comportino costi eccessivi, il numero massimo di sostanze o gruppi di sostanze che alla Commissione è consentito includere nell'elenco aumenta di una ad ogni aggiornamento dell'elenco, fino a un massimo di quattordici. Le sostanze da includere nell'elenco di controllo sono selezionate tra quelle che, stando alle informazioni disponibili, potrebbero presentare un rischio significativo a livello di Unione Europea per l'ambiente acquatico o proveniente dall'ambiente acquatico e per le quali i dati di monitoraggio sono insufficienti.

La Commissione redige il primo elenco di controllo di cui al paragrafo 1 entro il 14 settembre 2014 e lo aggiorna successivamente ogni ventiquattro mesi. In sede di

aggiornamento dell'elenco di controllo, la Commissione elimina dallo stesso tutte le sostanze per le quali si può concludere la valutazione dei rischi di cui all'articolo 16, paragrafo 2, della direttiva 2000/60/CE senza dati di monitoraggio supplementari. La durata del periodo continuo di monitoraggio dell'elenco di controllo per ogni singola sostanza non supera i quattro anni.

La Direttiva 2013/39/CE contiene infine disposizioni specifiche per le sostanze farmaceutiche (articolo 8 quater) *sulla base dell'esito di uno studio del 2013 sui rischi presentati dai medicinali per l'ambiente e di altri studi e relazioni pertinenti, che vincola la Commissione a definire un approccio strategico riguardante l'inquinamento delle acque provocato dalle sostanze farmaceutiche.*

Con la Decisione di esecuzione (UE) 2015/495 della Commissione del 20 marzo 2015, l'elenco di controllo delle dieci sostanze o gruppi di sostanze da sottoporre a monitoraggio a livello –la cosiddetta *watch-list*– viene completata e si rileva che comprende esclusivamente sostanze organiche riconducibili alla definizione di EOC:

1. Diclofenac,
2. 17- β -estradiolo (E2),
3. 17- α -etinilestradiolo (EE1),
4. Ossadiazone,
5. Metiocarb,
6. 2,6-di-terz-butyl-4-metilfenolo,
7. Tri-allato,
8. Quattro pesticidi neonicotinoidi (imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidin),
9. Tre antibiotici macrolidi (eritromicina, claritromicina, azitromicina)
10. 4-metossicinnamato di 2-etilesile.

Anche l'estrone (E1) andrebbe incluso nell'elenco di controllo a causa della sua stretta relazione chimica con il 17- β -estradiolo, di cui è un prodotto di degradazione.

Per quanto riguarda le normative, oltre alle leggi riguardanti le acque, devono essere tenuto in grande considerazione il Regolamento REACH, riguardante i composti chimici utilizzati nell'industria, e la parte inerente gli scarichi delle norme in materia ambientale.

Reach

Per quanto riguarda l'aspetto di tossicità dei composti chimici utilizzati nell'industria, è stato emanato dall'Unione Europea il regolamento 1907/2006/CE sulla registrazione, valutazione e autorizzazione delle sostanze chimiche, noto come REACH (Registration, Evaluation Authorization of CHemicals).

Il regolamento REACH si prefigge diversi obiettivi, inclusi nell'articolo I:

Il presente regolamento ha lo scopo di assicurare un elevato livello di protezione della salute umana e dell'ambiente inclusa la promozione di metodi alternativi per la valutazione dei pericoli che le sostanze comportano, nonché la libera circolazione di sostanze nel mercato interno rafforzando nel contempo la competitività e l'innovazione.

Il regolamento ha inoltre istituito l'Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA) per svolgere un ruolo di coordinamento e realizzare una banca dati delle sostanze chimiche circolanti nell'Unione Europea.

Con il nuovo regolamento, la registrazione di ogni sostanza prevede che il produttore o l'importatore fornisca informazioni di base sulle caratteristiche e, nel caso non siano disponibili questi dati, devono essere effettuate verifiche sperimentali per caratterizzare le proprietà chimico-fisiche, ambientali e tossicologiche.

Le sostanze classificate come cancerogene, mutagene e tossiche per la riproduzione, persistenti, bioaccumulabili e tossiche e gli interferenti endocrini sono autorizzate solo per usi specifici e controllati da cui si aspetta una ricaduta positiva anche sull'ambiente. Si può quindi immaginare che le maggiori conoscenze derivanti dall'applicazione del regolamento Reach aiuteranno a comprendere gli effetti dei contaminanti presenti nell'ambiente e quindi, a focalizzare le azioni di contenimento delle emissioni e di riqualificazione.

Disciplina degli scarichi

Nel decreto legislativo del 3 aprile 2006, n. 152, contenente le norme in materia ambientale, sono inserite anche le disposizioni riguardanti gli scarichi (capo III, articoli 100-108), per il rispetto degli obiettivi di qualità dei corpi idrici. Sono stati quindi definiti, nell'Allegato 5, i valori limite di emissione, tenendo conto delle migliori tecniche disponibili e dei carichi massimi ammissibili per ogni sostanza inquinante o per gruppi di sostanze affini.

È importante ricordare che i valori consentiti di emissione non possono essere raggiunti per diluizione delle acque contaminate; si deve pertanto ricorrere ad impianti di

abbattimento la cui evoluzione deve seguire quella degli inquinanti che, come si è visto, nel tempo assume sempre nuovi aspetti.

Trattamenti convenzionali di depurazione delle acque reflue

Per inquinamento delle acque si intende l'alterazione dell'equilibrio biologico e chimico-fisico naturale, in seguito ad attività antropiche, dal quale derivano inconvenienti all'uomo e agli animali (cattivi odori, pericolo di epidemie, danni ai pesci e ai microrganismi inferiori); gli obiettivi degli impianti di depurazione sono:

- Inattivazione degli agenti patogeni;
- Stabilizzazione delle sostanze organiche suscettibili di fermentazione;
- Rimozione delle sostanze sospese o disciolte presenti nei liquami;
- Rimozione delle sostanze nocive o responsabili di odori sgradevoli.

Ciascun impianto sarà dimensionato in base a considerazioni sia quantitative (portata di acqua da trattare e suo andamento nel tempo) sia qualitative (concentrazioni degli inquinanti e loro variazioni nel tempo), che sono funzione della popolazione servita (e dell'espansione demografica prevista) e degli insediamenti produttivi.

Le caratteristiche qualitative dell'effluente depurato sono indicate nel decreto legislativo del 3 aprile 2006 n.152, in parte modificato dal decreto legislativo del 4 marzo 2014 n.46, per ottemperare alla direttiva europea 2010/75/UE.

Gli impianti di depurazione convenzionali comprendono i seguenti processi:

- Pretrattamenti meccanici, volti a rimuovere i materiali grossolani;
- Trattamenti primari, essenzialmente di tipo fisico, volti a rimuovere il materiale in sospensione;
- Trattamenti secondari, di tipo biologico o chimico, volti a rimuovere la sostanza organica disciolta e sospesa;
- Trattamenti terziari, specifici per rimuovere inquinanti recalcitranti.

Pre-trattamenti

I pre-trattamenti comprendono: grigliatura, misura della portata, dissabbiatura e disoleatura, equalizzazione, divisione della portata, sedimentazione primaria.

Grigliatura

La grigliatura ha la funzione di bloccare i corpi grossolani che potrebbero creare problemi di funzionamento delle pompe e dell'impianto o occludere tubazioni; la griglia è composta da barre metalliche, distanti tra loro da 25 a 75 mm. Può anche accadere di avere una distanza tra le barre inferiore a 25 mm e, in questo caso, si parla di grigliatura

fine, in cui le griglie vengono pulite manualmente o idraulicamente in controlavaggio. Il materiale viene poi raccolto in appositi contenitori di dimensioni adatte e smaltito.

Misura della portata

È indispensabile per il dosaggio dei prodotti chimici nei trattamenti successivi e viene solitamente effettuata con una restrizione sulla tubazione di tipo Venturi.

Dissabbiatura e disoleatura

Ha lo scopo di eliminare i solidi inerti pesanti, tipo sabbia, e olii e grassi, che diminuirebbero l'efficienza di ossigenazione del liquame e causano l'accumulo di schiume nel bacino di aerazione, nei sedimentatori e nei digestori.

È un processo delicato, in quanto la separazione non deve essere né troppo differenziale, poiché si rischierebbe di catturare anche sostanze organiche putrescibili, né troppo blanda, causando il passaggio di sabbia o materiale abrasivo negli impianti a valle.

Attualmente i due trattamenti possono essere effettuati simultaneamente in vasche combinate per dissabbiatura e disoleatura.

Equalizzazione della portata

È utilizzata per limitare variazioni della portata affluente, della concentrazione di inquinanti e della temperatura, così da avere un buon funzionamento dei trattamenti successivi. Nel bacino di equalizzazione, la miscelazione può essere meccanica, con i deflettori, o con gorgogliamento di aria; il primo sistema è meno efficiente ma meno costoso, il secondo è molto dispendioso di energia, benché si abbia anche la contemporanea ossidazione dei composti ossidabili.

Divisione della portata

Gli impianti sono spesso progettati con due linee parallele, a partire dalla miscelazione fino alla filtrazione, per evitare fermate dell'impianto durante gli interventi di manutenzione straordinaria.

Trattamenti primari

Sedimentazione primaria

Non sempre presente, a seconda della torbidità dell'acqua in entrata, serve per rimuovere grandi quantità di solidi sedimentabili nell'arco di alcune ore; porta alla formazione di un fango di sedimentazione. Viene sfruttata la forza di gravità per separare dall'acqua le

particelle sedimentabili, caratterizzate da un peso specifico superiore a quello dell'acqua e in grado di depositarsi sul fondo del sedimentatore in un tempo ragionevole. Le vasche di sedimentazione sono dimensionate in modo tale da facilitare la separazione delle particelle, la raccolta del fango e il suo successivo allontanamento.

Coagulazione

La coagulazione serve per rimuovere le particelle colloidali che causano la torbidità dell'acqua, le quali, avendo carica negativa, si respingono per repulsione elettrostatica e non formano fiocchi eliminabili per filtrazione o sedimentazione. Per questo motivo si aggiunge un coagulante, tipicamente sali di alluminio o ferro o polimeri, che neutralizza la carica negativa e consente la formazione di aggregati sedimentabili o filtrabili. Per fare avvenire ciò, il coagulante viene aggiunto mantenendo la soluzione sotto agitazione, per migliorarne la dispersione, senza però causare la rottura dei fiocchi. La scelta di un coagulante e del suo dosaggio dipende dalle condizioni delle acque da trattare e dalle specifiche caratteristiche che si vogliono ottenere come risultato (colore, TOC, torbidità).

Flocculazione

La flocculazione permette alle particelle sospese di urtarsi e formare fiocchi, attraverso un'agitazione lenta e prolungata, che viene fatta con agitatori di flocculazione a pale orizzontali o a pale verticali; nel primo caso le pale sono assemblate su un albero orizzontale sommerso, nel secondo caso l'albero è verticale e parzialmente immerso.

Trattamenti secondari

Successivamente alla sedimentazione primaria, si hanno i trattamenti di ossidazione biologica che consistono nella degradazione delle sostanze organiche ad opera dei microrganismi, che possono trovarsi in sospensione (fanghi attivi) o adesi a dei supporti, per trasformarle in composti non tossici; auspicabilmente si vorrebbe l'ossidazione completa ad anidride carbonica e acqua. Il trattamento è lo stesso che avviene in natura, dove i microrganismi ossidano la materia organica, tuttavia negli impianti le concentrazioni di inquinanti sono maggiori, la sospensione viene mantenuta in agitazione e viene garantita la presenza di ossigeno, tramite immissione di aria o ossigeno puro, per accelerare i processi di degradazione.

Sistemi di aerazione

I sistemi di aerazione permettono di mantenere costante la concentrazione di ossigeno, molecola coinvolta nei processi degradativi; ve ne sono di diverso tipo, a seconda delle dimensioni delle vasche biologiche. I parametri geometrici influenzano la quantità di ossigeno che viene trasferita dalla fase gassosa alla fase liquida, il sistema di aerazione determina i consumi energetici.

Sedimentazione secondaria

Nelle vasche di sedimentazione secondaria vengono separati i fanghi biologici, sul fondo, dalle acque trattate ora chiarificate, in superficie; i fanghi secondari sono diversi dai fanghi primari, che non hanno subito una degradazione ad opera di microrganismi. I fanghi sono costituiti principalmente da biomassa e sono formati da:

- Solidi sospesi sedimentabili (SSS) sfuggiti alla sedimentazione primaria (i decantatori primari non hanno mai un rendimento del 100%);
- Solidi sospesi non sedimentabili (SSNS) e non biodegradabili: cioè quelle sostanze che non vengono attaccate dai batteri ma rimangono comunque incorporate nella biomassa;
- Solidi sospesi non sedimentabili (SSNS) biodegradabili: cioè quelle sostanze colloidali che vengono attaccate dai batteri e da questi trasformate in biomassa;
- Solidi disciolti (SDV) biodegradabili: cioè quelle sostanze disciolte che vengono attaccate dai batteri e da questi trasformate in biomassa.

Trattamenti terziari

Disinfezione finale

Se l'acqua in uscita dal depuratore ha caratteristiche microbiologiche fuori norma, subirà infine un trattamento di disinfezione, per ridurre la presenza di microrganismi a livelli accettabili; sono utilizzati diversi prodotti chimici, ciascuno con vantaggi e svantaggi. Il più utilizzato, per la sua economicità, è il cloro, che esercita un'azione batterica e di distruzione dei virus, andando a modificare la struttura chimica di enzimi che sono alla base dei meccanismi di nutrimento dei batteri; affinché il trattamento sia efficace, è necessario un adeguato tempo di contatto.

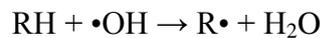
A volte la clorazione può essere anche effettuata come pre-trattamento, nei casi in cui sia necessario un abbattimento della carica batterica: si combatte così l'inquinamento virale e batterico, senza però diminuire significativamente quello organico (rimozione massima del 15-30% del BOD).

L'immissione di cloro in un corpo idrico costituisce un pericolo per la vita animale e vegetale presente anche perché può formare con i composti organici residui dei sottoprodotti clorurati; perciò il dosaggio del cloro deve essere effettuato con attenzione anche perché costituisce un sensibile costo di esercizio.³²

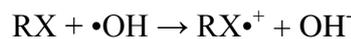
Processi di ossidazione avanzata

I processi di ossidazione avanzata (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs) sono sistemi chimico-fisici impiegati per la depurazione delle acque reflue. Essi prevedono l'impiego di diverse forme di energia (luce UV, radiazioni ionizzanti, ultrasuoni, scariche elettriche), che portano alla formazione di specie radicaliche altamente reattive tra cui il radicale ossidrile ($\bullet\text{OH}$), del quale si sfrutta la non selettività e il potenziale redox (2,80 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno SHE)³³ per ossidare i composti organici fino alla loro mineralizzazione o degradazione in composti meno tossici per l'ambiente e per l'uomo.

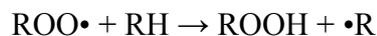
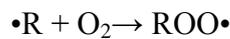
La degradazione avviene attraverso reazioni radicaliche che spesso iniziano con l'estrazione di idrogeno atomico:



trasferimento di elettroni:



o, in presenza di ossigeno, avvengono reazioni che, passando attraverso la formazione di perossidi, portano alla mineralizzazione dell'inquinante:



I processi di ossidazione avanzata rappresentano una valida alternativa ai trattamenti convenzionali di depurazione delle acque, anche perché in genere operano a temperatura e pressione ambientale o in condizioni non critiche, con i conseguenti vantaggi sulla complessità e sicurezza degli impianti; comunque, nella scelta del tipo di trattamento, è necessario fare diverse considerazioni, tra le quali il costo è un fattore importante. Alcuni di essi utilizzano reattivi costosi rispetto ai trattamenti di degradazione biologica, perciò non si configurano come alternativa ad essi, bensì come trattamenti per degradare i composti recalcitranti. Dunque, i processi di ossidazione avanzata sono adatti per acque aventi valori di COD relativamente bassi ($\leq 5 \text{ g L}^{-1}$), in quanto valori elevati di COD consigliano trattamenti come incenerimento o ossidazione a umido, meno costosi, come indicato nella Figura 4.

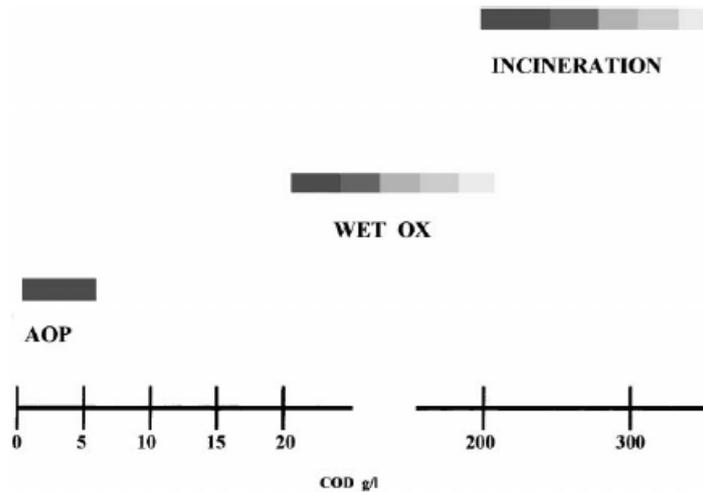


Figura 4: scelta del trattamento in funzione del contenuto di Carbonio Organico Disciolto (COD).³⁴

I processi di ossidazione avanzata comprendono:

- Fotocatalisi eterogenea con ossidi semiconduttori
- Sonolisi con ultrasuoni
- Trattamenti con perossido di idrogeno:
 - Fenton
 - Foto-Fenton
 - UV/H₂O₂
 - US/H₂O₂
- Ozonolisi
 - Ozono/UV
 - Ozono/ H₂O₂
- Trattamenti integrati UV/US anche con l'ausilio di fotocatalizzatori o H₂O₂
- Altri trattamenti

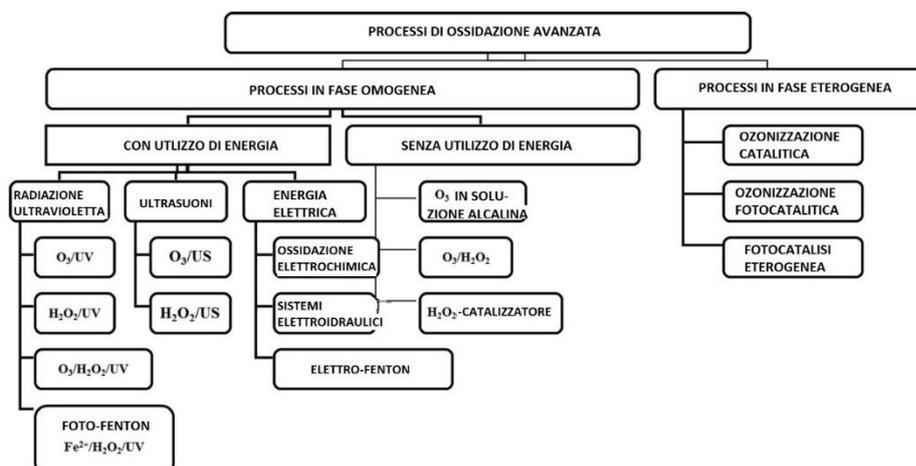
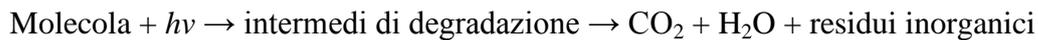


Figura 5: schema generale dei processi di ossidazione avanzata.³⁵

Interazione radiazione ultravioletta-molecole

L'assorbimento di radiazione UV da parte delle molecole permette il passaggio degli elettroni ad un livello energetico eccitato e, durante il ritorno allo stato fondamentale, avviene un rilascio di energia che può modificare la struttura della molecola stessa, fino ad arrivare alla sua degradazione.



La sola radiazione UV non è considerata un AOP ed è molto meno efficiente rispetto alla combinazione della luce con agenti ossidanti e/o catalizzatori. Se si escludono le molecole fotolabili, essa non è in grado di portare a significative riduzioni del valore di carbonio organico disciolto; questo significa che le molecole non subiscono la completa ossidazione a CO₂ e acqua ad opera della radiazione ultravioletta.

Fotocatalisi eterogenea

I trattamenti fotocatalitici sfruttano l'interazione tra un ossido semiconduttore e la radiazione UV per ossidare i composti organici a CO₂ e H₂O; il materiale studiato sin dal 1972 e più utilizzato è il biossido di titanio TiO₂, in quanto presenta numerosi vantaggi:

- Basso costo e facile produzione;
- Non tossicità;
- Inerzia chimica;
- Biocompatibilità;
- Resistenza chimica e meccanica;
- Alte aree superficiali;
- Assorbimento della luce visibile con adeguati drogaggi, che consente quindi la realizzazione di impianti di depurazione ad energia solare diretta.

Il biossido di titanio esiste in fase amorfa e in tre forme cristalline: brookite, rutilo e anatase; queste ultime sono le più diffuse in natura.

- Brookite: presenta una struttura ortorombica.

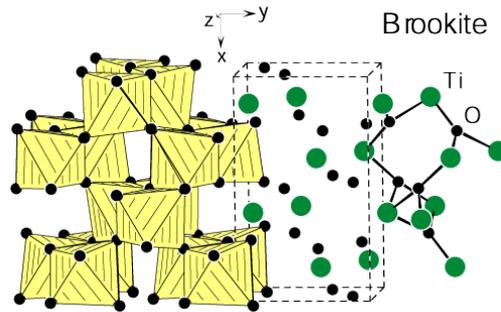


Figura 6: struttura della brookite.

- Rutilo: così come l'anatase ha una struttura tetragonale con due atomi di titanio per cella primitiva; è la forma termodinamicamente più stabile e la più usata industrialmente. Sotto forma di nanoparticelle assorbe le luce ultravioletta ma non la luce visibile.

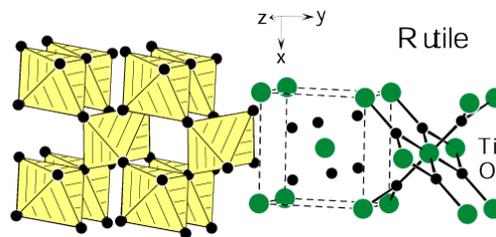


Figura 7: struttura del rutilo.

- Anatase: presenta una struttura tetragonale con tre ottaedri distorti; è una forma metastabile e, se riscaldato a 915°C, passa nella forma di rutilo.

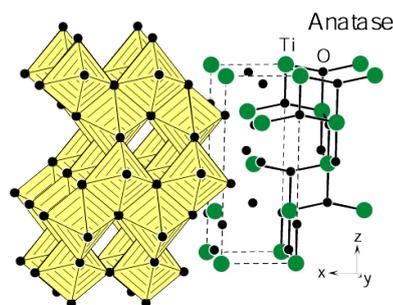


Figura 8: struttura dell'anatase.

L'anatase è la forma più interessante per le sue proprietà fotocatalitiche³⁶ ed è usato per la degradazione di composti organici e inorganici sia in soluzione che in fase gas sotto irraggiamento UV.

Il biossido di titanio ha una differenza di energia tra banda di valenza e banda di conduzione pari a 3,2 eV e, se irradiato con lunghezze d'onda minori di 388 nm, viene generata una coppia buca-elettrone, buca nella banda di valenza (h^+) e elettrone nella banda di conduzione (e^-).

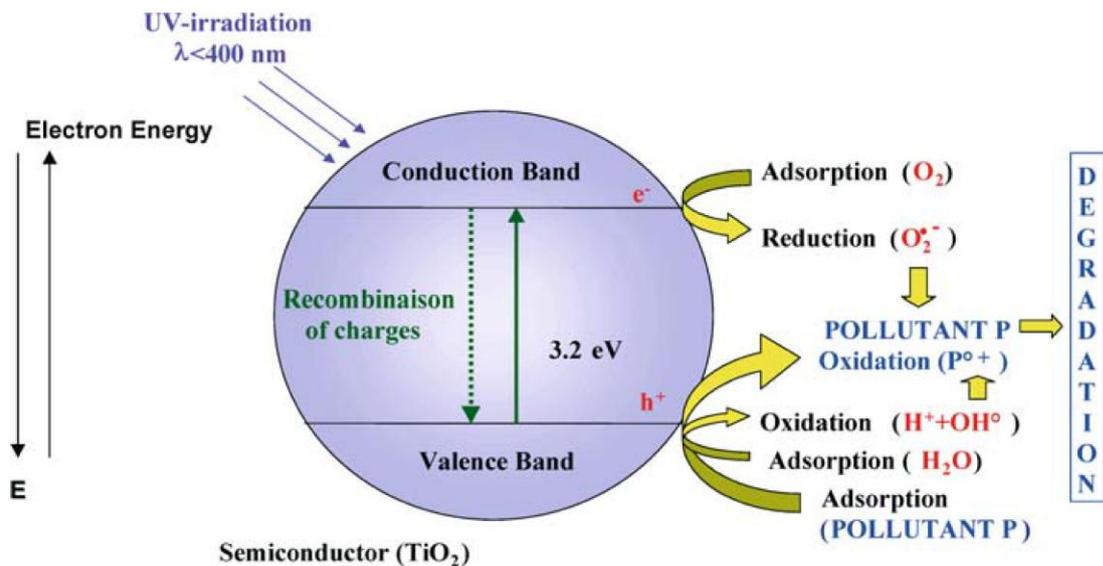
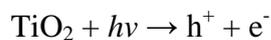
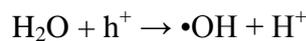


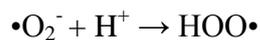
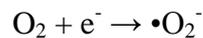
Figura 9: diagramma dell'energy gap di una particella di biossido di titanio.³⁷



Le vacanze elettroniche h^+ sono specie ossidanti e possono reagire con l'acqua assorbita sulla superficie formando un radicale $\bullet\text{OH}$:

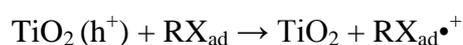


Gli elettroni sono specie riducenti e possono reagire con l'ossigeno e portare alla formazione di altri ossidanti, lo ione superossido $\bullet\text{O}_2^-$ o, in presenza di H^+ , lo ione idroperossido:



La resa del processo viene ridotta dalla ricombinazione delle coppie buca-elettrone, ma può essere migliorata dall'introduzione di altri elementi nel reticolo di TiO_2 , opportunamente scelti, i quali, avendo più o meno elettroni di conduzione, aumentano il numero di h^+ o e^- (drogaggio positivo o negativo del semiconduttore). Il drogaggio del semiconduttore modifica le proprietà di conduzione elettrica, l'energia delle bande di valenza e conduzione, e l'assorbimento della luce. L'anatase assorbe luce ultravioletta, ma, se opportunamente drogato, può assorbire luce visibile ed essere quindi impiegato per processi basati sulla luce solare.

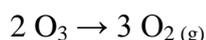
Le reazioni che portano alla formazione di specie ossidanti sono fondamentali per contribuire alla degradazione degli inquinanti, che possono anche essere direttamente ossidati per trasferimento di carica:



Ozono

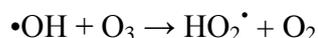
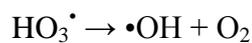
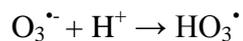
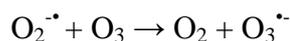
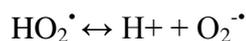
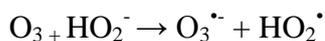
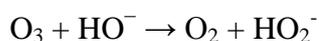
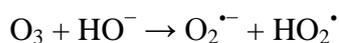
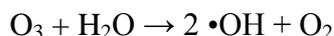
L'ozono è una specie chimica ossidante e viene utilizzata per la disinfezione e depurazione di acque reflue e potabili. Come già visto per altri processi, può essere utilizzato in combinazione con radiazione UV, US o H₂O₂ per degradare i composti recalcitranti.

Sfortunatamente l'ozono si decompone rapidamente a ossigeno molecolare:

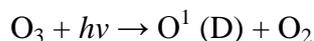
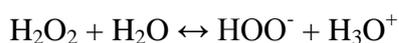


quindi deve essere prodotto e utilizzato *in-situ*.

Le reazioni che avvengono e portano alla formazione di specie ossidanti sono numerose:



Come si può vedere dalle reazioni coinvolte, l'influenza del pH e l'eventuale aggiunta di acqua ossigenata o radiazione UV favoriscono la formazione di radicali:



Trattamenti con acqua ossigenata

I trattamenti con acqua ossigenata sfruttano l'acqua ossigenata come fonte di radicali $\cdot\text{OH}$.

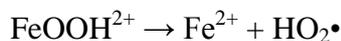
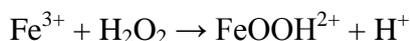
Fenton process

La reazione di Fenton è stata scoperta intorno al 1890, ma recentemente sono state studiate delle sue possibili applicazioni nei trattamenti di depurazione delle acque, soprattutto se inquinate da composti fenolici o erbicidi.

Chimicamente il reattivo è costituito da Fe(II) e H₂O₂, che, reagendo, portano alla formazione del radicale •OH: ³⁸



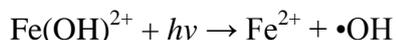
Fe²⁺ viene riformato cataliticamente attraverso queste reazioni:



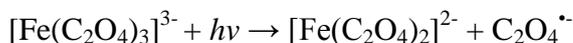
Una problematica legata a questo processo risiede nel controllo del pH, che deve essere compreso necessariamente tra 2,7 e 2,8,³⁴ a valori di pH troppo più elevati H₂O₂ si decompone e il ferro precipita sotto forma di idrossido di ferro (III) Fe(OH)₃.

Photo-Fenton process

Il processo Fenton può essere accelerato utilizzando radiazione UV-VIS a lunghezze d'onda superiori a 300 nm, che permette la rigenerazione del Fe²⁺:

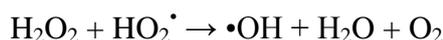
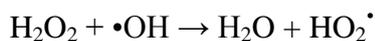
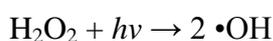


Tuttavia la resa quantica in formazione di Fe²⁺ è bassa e, per questo motivo, sono stati condotti studi per cercare di incrementarla; il processo photo-Fenton è stato migliorato aggiungendo il complesso di ferriossalato [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, in grado di assorbire radiazione tra 200 e 400 nm e aumentare la resa quantica di quasi dieci volte.

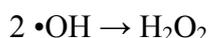


Ultravioletto /H₂O₂

L'utilizzo di radiazione ultravioletta in combinazione con l'aggiunta di acqua ossigenata genera radicali •OH, che andranno poi ad interagire e ossidare i composti organici; tuttavia non si formano solo radicali •OH, ma anche altre specie ossidanti:



I radicali possono anche ricombinarsi, diminuendo l'efficienza del processo:

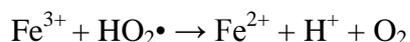
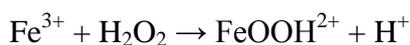
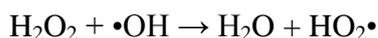
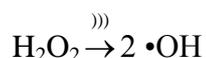
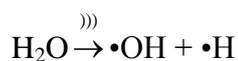


La luce UV deve avere lunghezza d'onda minore di 280 nm, in quanto il coefficiente di estinzione molare è basso a 254 nm, $18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e, a questa lunghezza d'onda, solo una parte della luce incidente è sfruttata, soprattutto nei casi in cui i composti organici agiscono da filtri interni. L'assorbimento di luce UV da parte di H_2O_2 può essere aumentato usando lampade che emettono luce ad una lunghezza d'onda minore, tuttavia si è soggetti al limite dell'assorbimento dell'aria.

Infine, la fotolisi di H_2O_2 è pH dipendente e aumenta in ambiente alcalino;³⁹ questo è dovuto al più alto coefficiente di estinzione molare dell'anione HO_2^- che è $240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 254 nm.

Ultrasuoni / H_2O_2

Anche gli ultrasuoni possono essere utilizzati insieme al reattivo di Fenton, l'ozono o solamente in combinazione con l'acqua ossigenata; il loro ruolo è quello di favorire l'omolisi dell'acqua e dell'acqua ossigenata, la formazione di specie ossidanti e la rigenerazione del Fe^{2+} , nel caso venga utilizzato il reattivo di Fenton. Gli ultrasuoni sono schematizzati con il simbolo))) :



Ultrasuoni

Gli ultrasuoni sono onde di frequenza superiore a quelle udibili dall'orecchio umano, ovvero superiore a 20 kHz; il loro studio in ambito chimico è iniziato intorno alla fine del 1800, quando si iniziò a studiare il fenomeno dell'erosione delle eliche delle navi militari, che era causato dal fenomeno della cavitazione.

La cavitazione, in quel particolare contesto, era di tipo idrodinamico, ovvero dovuta a turbolenza, calore e pressioni raggiunte sulla superficie delle eliche; tuttavia può essere anche di tipo acustico e, in questo caso, è causata da onde a più alta frequenza. L'utilizzo degli ultrasuoni in ambito di laboratorio, per questioni tecnologiche ed economiche, si è diffuso intorno al 1980; vengono generati da una corrente alternata applicata ad un piezoelettrico attaccato ad una superficie metallica (bagno ad ultrasuoni).

Gli ultrasuoni si differenziano dalle fonti di energia tradizionali (luce, calore, radiazioni ionizzanti) per tempi di interazione, pressioni ed energia per molecola, come mostrato in Figura 10.

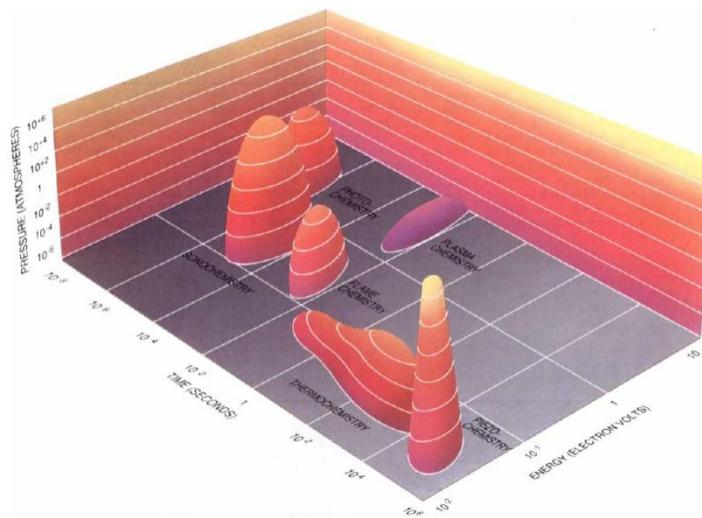


Figura 10:relazione tra energia, pressione e tempo per sonochimica e altri tipi di chimica.⁴⁰

Definizioni riguardanti gli ultrasuoni

Oltre ai parametri convenzionali che caratterizzano le onde, quali lunghezza d'onda, frequenza e ampiezza, è bene definire la pressione acustica e l'intensità acustica.

Pressione acustica

È definita come la pressione esercitata sul fluido come risultato della trasmittanza dell'onda sonora; può essere calcolata dalla seguente formula:

$$P = \sqrt{2 I \rho c}$$

I intensità degli ultrasuoni, ρ densità del fluido, c velocità dell'onda sonora nel fluido. Ciò significa che la pressione acustica dipende dalle caratteristiche del fluido e dalle forze che si instaurano tra le molecole (viscosità, tensione superficiale, temperatura).⁴¹

Intensità acustica

È definita come il rapporto tra la potenza trasmessa nel fluido divisa e la superficie entro cui si trasmette:

$$I = P / A$$

I intensità acustica, P potenza dissipata nel fluido (viene generalmente misurata con un calorimetro), A superficie interessata.

La cavitazione acustica

Quando un'onda sonora attraversa un fluido, lo sottopone ad una serie di compressioni ed espansioni di dimensioni comprese tra 10 e 10^{-3} cm (distanza tra due massimi o due minimi).

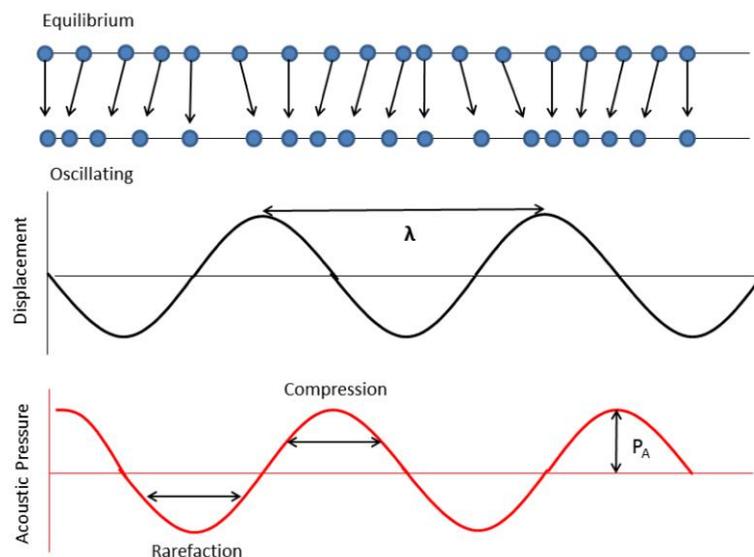


Figura 11:effetti degli ultrasuoni sulle particelle di fluido.⁴¹

In termini di pressione, il fluido è sottoposto a variazioni di pressione cicliche, che portano le molecole ad allontanarsi ed avvicinarsi (localmente la densità diminuisce e aumenta); se gli ultrasuoni sono sufficientemente intensi, la tensione del liquido viene superata e vengono create delle cavità contenenti gas all'interno del liquido stesso.

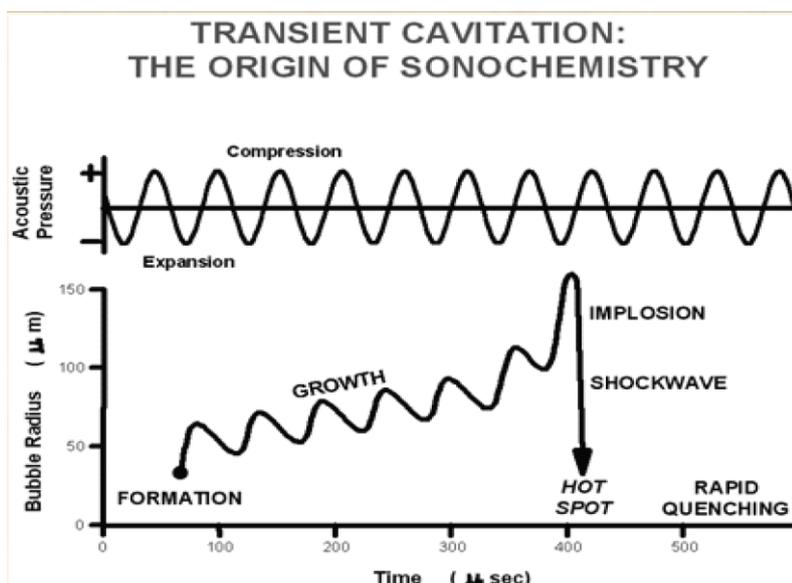


Figura 12: andamento nel tempo del raggio delle microbolle generate dagli ultrasuoni.⁴²

Man mano che gli ultrasuoni continuano a fornire energia al fluido, le bolle di gas aumentano di dimensioni, fino ad implodere; quando la bolla collassa, vengono raggiunte temperature e pressioni localmente elevatissime, in tempi brevissimi e dopo l'implosione, le molecole restanti di fluido dissipano questa elevata quantità di calore; a livello macroscopico si osserva un aumento di temperatura del fluido.

Parametri che influenzano la cavitazione acustica

Solvente

Maggiori sono le forze di coesione tra le molecole del solvente, maggiore sarà l'energia da fornire alle bolle per aumentare di dimensioni; di conseguenza in liquidi con più basse tensioni superficiali sarà più semplice far avvenire la cavitazione, anche con ultrasuoni a intensità inferiore.⁴³

Temperatura

È stato ipotizzato da Roseburg che la temperatura influenzi la cavitazione, in quanto con l'aumentare di essa aumenterebbe il numero dei centri di nucleazione per la formazione delle microbolle.⁴⁴

Contenuto di gas

La presenza di gas disciolti all'interno del liquido riduce la resistenza alla trazione del liquido stesso, analogamente a quanto avviene in un solido in cui sono presenti delle bolle di gas. Di conseguenza le bolle già presenti assorbono energia e favoriscono la

cavitazione, facendo sì che avvenga a basse pressioni. Inoltre i gas disciolti influenzano la massima temperatura raggiungibile durante l'implosione e la loro conducibilità termica influisce sulla dissipazione del calore dopo l'implosione.

Pressione esterna

Se la pressione esterna è maggiore, la forza che devono esercitare le bolle sul liquido per espandersi è maggiore, quindi sarà necessaria una maggiore intensità acustica per avere la cavitazione del liquido.

Frequenza degli ultrasuoni

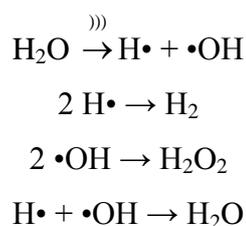
La cavitazione viene indotta più facilmente ad alte frequenze, rispetto alle basse frequenze, poiché, variando la frequenza degli ultrasuoni, modifichiamo la frequenza di compressioni ed espansioni alla quale è sottoposto il liquido e la dinamica con la quale le microbolle aumentano di dimensioni e poi implodono.⁴⁵

Intensità acustica

Come detto in precedenza, aumentando l'intensità acustica, le bolle possono esercitare un maggiore sforzo sul liquido e la cavitazione acustica sarà incrementata.

Reazioni coinvolte

Quando una soluzione acquosa viene irradiata con gli ultrasuoni, possono aver luogo le seguenti reazioni:



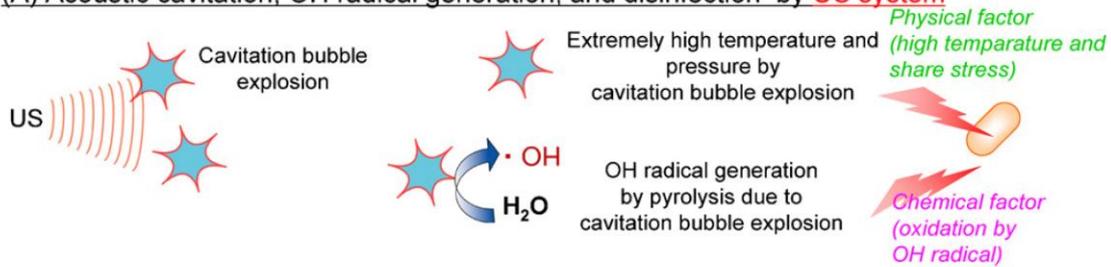
Se avviene la formazione del radicale $\cdot\text{OH}$, può aver luogo una degradazione dei composti organici presenti nella soluzione.

Ultrasuoni e TiO_2

Quando nel bagno ad ultrasuoni viene introdotto il titanio, si ha un cambiamento delle fasi coinvolte nelle reazioni; in particolare è introdotto un solido che modifica il fenomeno della cavitazione acustica. Le microbolle che si formano all'interfaccia solido-liquido saranno asimmetriche, quindi anche durante il collasso si generano dei jet di liquido ad alta pressione che deformano parzialmente la superficie del solido; questo

fenomeno porta la superficie ad essere più reattiva, ma provoca anche un suo danneggiamento, rilevante quando questo avviene su oggetti metallici.

(A) Acoustic cavitation, OH radical generation, and disinfection by US system



(B) Acoustic cavitation, OH radical generation, and disinfection by US/TiO₂ system

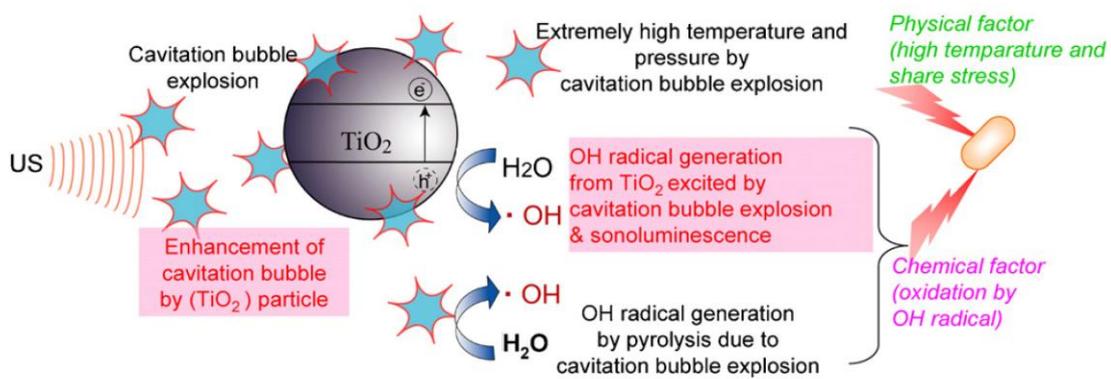


Figura 13: meccanismi di formazione ed implosione delle micro bolle, generazione del radicale idrossile per i sistemi ad ultrasuoni (A) e ultrasuoni e biossido di titanio (B).⁴⁶

Per quanto riguarda le reazioni chimiche, la presenza di TiO_2 in sospensione favorisce la formazione di radicali, anche se i meccanismi non sono ancora stati del tutto chiariti.⁴⁶

Microonde

Le microonde sono onde elettromagnetiche non ionizzanti di lunghezza d'onda compresa tra 1 mm (300 GHz) e 1 m (300 MHz), situate nello spettro elettromagnetico tra le frequenze dell'infrarosso e le onde radio.

Trovano numerose applicazioni, sia domestiche (forno a microonde) sia industriali che in laboratorio, prevalentemente in sintesi organica; le frequenze più impiegate sono 915 MHz e 2,45 GHz.

Effetto termico

Le microonde causano un riscaldamento della materia, che dipende dalle proprietà dielettriche del materiale, profondità di penetrazione, frequenza utilizzata e dalla geometria del sistema. Rispetto al riscaldamento convenzionale, viene dispersa meno energia e i tempi risultano notevolmente inferiori.

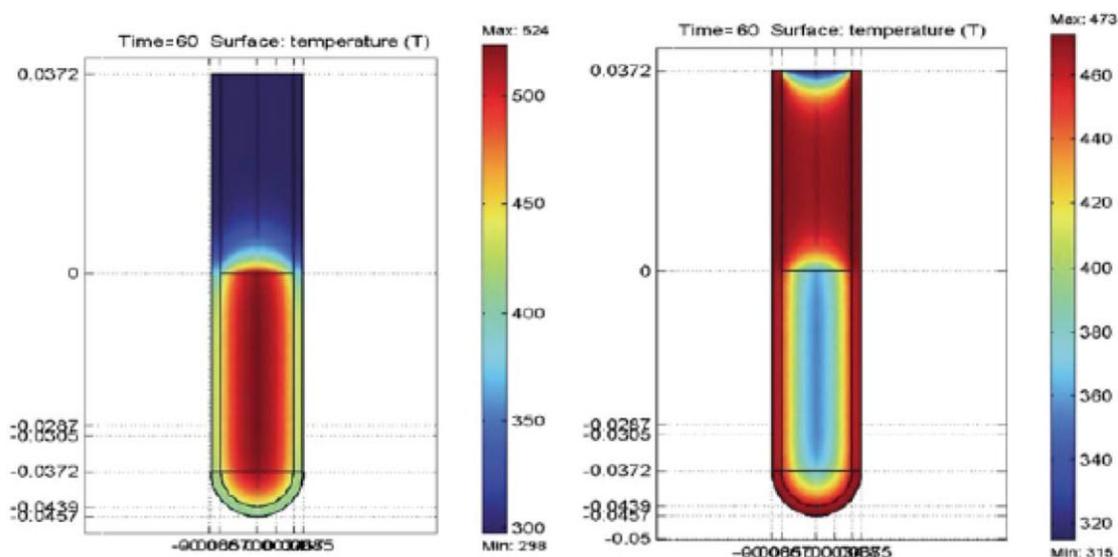


Figura 14: profilo di temperatura dopo 60 secondi di un contenitore sottoposto a riscaldamento con microonde (sinistra) e con bagno di olio (destra).⁴⁷

Come si vede dalla figura dei profili termici, nel riscaldamento convenzionale si riscalda prima il contenitore e poi il contenuto, mentre con le microonde il contenuto si riscalda prima del contenitore.

Questo si spiega con l'interazione tra le molecole e la radiazione: a causa del campo elettrico le molecole che abbiano un momento dipolare permanente o indotto dal campo elettromagnetico tendono ad allinearsi ad esso; tuttavia questo avviene milioni di volte al secondo data l'alta frequenza e, con gli urti, si ha un riscaldamento della soluzione.

Maggiore è la polarità della soluzione, maggiore sarà il riscaldamento; in alternativa si possono introdurre delle molecole polari inerti (*susceptor*) che assorbono efficacemente le microonde, così da migliorare l'efficienza del riscaldamento.

Un aspetto negativo dell'utilizzo delle microonde è la formazione di *hot spots*, ovvero punti nei quali la temperatura è notevolmente superiore alla temperatura media del materiale; sono particolarmente indesiderati nelle situazioni in cui portano ad un danneggiamento del prodotto, come nel caso del *sintering* di prodotti ceramici. Nel caso in cui, invece, la radiazione sia assorbita da un catalizzatore, possono avvenire delle modifiche della superficie di quest'ultimo, che possono migliorarne l'efficienza.

In particolare, le microonde modificano l'idrofilicità o idrofobicità della superficie, quindi cambiano le interazioni e l'adsorbimento delle molecole sul catalizzatore, così come avviene con la radiazione ultravioletta.

Microonde e UV

L'accoppiamento della radiazione UV con le microonde porta ad un incremento nella degradazione di molecole tipo rhodamine-B o bisfenolo A.⁴⁸

Applicazioni nel trattamento di acque inquinate

I trattamenti di acque reflue urbane e industriali possono prevedere l'utilizzo di microonde: la pirolisi, se vengono introdotti dei composti in grado di assorbire queste radiazioni, può essere condotta a temperature inferiori (600°C invece di 900°C).

Anche i processi Fenton o Fenton-like possono essere assistiti da microonde: in questo caso si possono ottenere diminuzioni in termini di COD del 57,3%, partendo da COD di circa 50 ppm.⁴⁷

Altri trattamenti

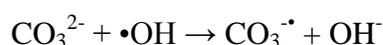
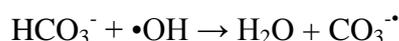
Altri trattamenti di ossidazione avanzata comprendono l'utilizzo di radiazioni X o γ o fasci di elettroni (*electron beam*), trattamenti elettrochimici e ossidazione con acqua in fase supercritica (*SWO supercritical water oxidation*), ma non saranno qui approfonditi per ragioni di spazio.³⁵

Considerazioni su condizioni operative e costi

In fase di scelta di un processo di ossidazione avanzata, è bene considerare le condizioni operative da affrontare e i relativi costi.

pH: come si può vedere dalle formule precedenti, il pH influenza gli equilibri chimici, soprattutto la formazione del radicale $\bullet\text{OH}$. Perciò è importante conoscere l'intervallo di pH ottimale per le cinetiche di degradazione, le caratteristiche di acidità o basicità dei prodotti di degradazione e esaminare la necessità di modificatori di pH, così come le specie che potrebbero ridurre l'efficienza del processo.

Per esempio lo ione carbonato inibisce la formazione del radicale $\bullet\text{OH}$:



Trasferimento di massa: i trattamenti che prevedono l'utilizzo di ozono implicano la presenza di due fasi, gas e liquida, quindi devono essere considerati le limitazioni al trasferimento di massa che possono accadere nei reattori gas-liquido e la loro influenza sull'efficienza del processo.

Costi: è l'aspetto più importante nella valutazione del processo e ne determina l'applicazione a livello industriale; devono essere considerati i costi di investimento, operativi e di manutenzione.

Per confrontare i vari processi, sono state fissate dalla IUPAC delle cosiddette “*figures of merit*” che permettono di calcolare i consumi energetici operativi, che comunque negli AOP costituiscono una parte rilevante dei costi variabili.⁴⁹

Questi parametri non sono gli unici a dover essere considerati in fase di scelta di un processo, ma possono consentire una prima scrematura tra le diverse alternative; per un'analisi completa dei costi dovranno essere presi in considerazione:

- Costi di investimento iniziali
- Fattori di scala
- Obiettivi del trattamento in quanto a riduzione delle concentrazioni di inquinanti
- Robustezza della tecnica
- Costi operativi (controllo, manutenzione, sicurezza)

Figures of merit

E_{EM} electric energy per mass

È definita come l'energia elettrica, espressa in Kilowatt-ora [kWh], richiesta per degradare un'unità di massa, espressa in kilogrammi [kg], di contaminante in acqua o aria contaminata; si utilizza per concentrazioni di contaminante iniziale superiori a 100 mgL⁻¹, per le quali si suppone una cinetica di degradazione di ordine zero.

Può essere calcolata tramite le seguenti formule:

$$\begin{aligned}
 - \text{ Sistemi stazionari: } E_{EM} &= \frac{P \times t \times 1000}{V \times M \times (c_i - c_f)} = \frac{P \times t \times 10^6}{V \times (\gamma_i - \gamma_f)} \\
 - \text{ Sistemi in flusso continuo: } E_{EM} &= \frac{P \times t \times 1000}{F \times M \times (c_i - c_f)} = \frac{P \times 10^3}{F \times (\gamma_i - \gamma_f)}
 \end{aligned}$$

P è la potenza richiesta dal trattamento in kilowatt [kW], V è il volume di acqua o aria trattato in litri [L], t è il tempo in ore [h], M è la massa molare del contaminante C in grammi per mole [g mol⁻¹], c_i e c_f sono le concentrazioni iniziali e finali del contaminante in moli per litro [mol L⁻¹], F è il flusso di contaminante in metri-cubi per ore [m³ h⁻¹], γ_i e γ_f sono le concentrazioni iniziali e finali del contaminante in milligrammi per litro [mg L⁻¹].

È importante specificare la concentrazione iniziale del contaminante.

Nel caso di processi fotochimici, l'E_{EM} può essere collegata ad altri parametri del sistema, quali flusso di fotoni emesso dalla lampada (G), frazione del flusso di fotoni che arriva nel reattore fotochimico (χ) resa quantica nella generazione del radicale Z• (Φ_{Z•}); le formule così diventano:

$$E_{EM} = \frac{P \times 1000}{M \times G \times \chi \times \Phi_{Z\bullet} \times 3600}$$

Quest'equazione è utile per calcolare l'energia minima richiesta per la mineralizzazione di una certa quantità di contaminante, conoscendo la lunghezza d'onda alla quale la lampada emette radiazione, ipotizzando l'efficienza della lampada nell'energia elettrica effettivamente disponibile e assumendo che ogni atomo di carbonio richieda due radicali •OH.

E_{EO} electric energy per order

È definita come l'energia elettrica, espressa in Kilowatt-ora [kWh], richiesta per ridurre di un ordine di grandezza la concentrazione del contaminante in un'unità di volume [1 m³] di acqua o aria contaminata; si utilizza per concentrazioni di contaminante iniziale inferiori a 100 mgL⁻¹, per le quali si suppone una cinetica di degradazione di ordine uno.

Può essere calcolata tramite le seguenti formule:

- Sistemi stazionari: $E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times \log_{10}(c_i/c_f)}$
- Sistemi in flusso continuo: $E_{EO} = \frac{P}{F \times \log_{10}(c_i/c_f)}$

P è la potenza richiesta dal trattamento in kilowatt [kW], c_i e c_f sono le concentrazioni iniziali e finali del contaminante in moli per litro [mol L⁻¹], F è il flusso di contaminante in metri-cubi per ore [m³ h⁻¹].

Sistemi ad energia solare

Per quanto riguarda questi sistemi, il parametro più rilevante al fine del conto economico è la superficie di collettore di energia solare necessaria, che dipende dall'energia solare disponibile nel luogo in cui verrà collocato il collettore (la distribuzione spettrale della radiazione è funzione anche dell'altitudine e delle condizioni atmosferiche, che però possono essere trascurate in fase di calcolo approssimato).

Analogamente a quanto visto nei paragrafi precedenti, sono state definite due *figures of merit* che permettono di calcolare la superficie di collettore necessaria per degradare una certa quantità di contaminante.

A_{CM} collector area per mass

È definita come l'area di collettore, espressa in metri quadrati [m²] richiesta per degradare un'unità di massa, espressa in kilogrammi [kg], di contaminante in acqua o aria contaminata in un'ora di tempo t_0 (1 h), approssimando l'irradianza della radiazione solare incidente a 1000 W m⁻².

Può essere calcolata tramite le seguenti formule:

- Sistemi stazionari: $A_{CM} = \frac{A \times \bar{E}_s \times t \times 1000}{E_s^0 \times t_0 \times V \times M \times (c_i - c_f)} = \frac{A \times \bar{E}_s \times t \times 1000}{V \times (\gamma_i - \gamma_f)}$
- Sistemi in flusso continuo: $A_{CM} = \frac{A \times \bar{E}_s}{F \times M \times (c_i - c_f)} = \frac{A \times \bar{E}_s \times 1000}{F \times (\gamma_i - \gamma_f)}$

A è la superficie del collettore in metri quadrati [m²], \bar{E}_s è l'irradianza solare media espressa in Watt per metro quadrato [W m⁻²], t il tempo del trattamento in ore [h], V è il volume di acqua o aria trattato in litri [L], M è la massa molare del contaminante in grammi per mole [g mol⁻¹], c_i e c_f sono le concentrazioni iniziali e finali del contaminante in moli per litro [mol L⁻¹], F è il flusso di contaminante in metri-cubi per ore [m³ h⁻¹], γ_i e

γ_f sono le concentrazioni iniziali e finali del contaminante espresse in milligrammi per litro [mg L^{-1}], $E_s^\circ = 1000 \text{ W m}^{-2}$ e $t_o = 1 \text{ h}$.

A_{CO} collector area per order

È definita come l'area di collettore A_{CO} , espressa in metri quadrati [m^2], richiesta per ridurre di un ordine di grandezza la concentrazione del contaminante C in un'unità di volume [1 m^3] di acqua o aria contaminata in un'ora di tempo t_o (1 h), approssimando l'irradianza della radiazione solare incidente a 1000 W m^{-2} .

Può essere calcolata tramite le seguenti formule:

- Sistemi stazionari:
$$A_{\text{CO}} = \frac{A \times \bar{E}_s \times t}{V \times \log_{10}(c_i/c_f)}$$

- Sistemi in flusso continuo:
$$A_{\text{CO}} = \frac{A \times \bar{E}_s}{F \times \log_{10}(c_i/c_f)}$$

A è la superficie del collettore in metri quadrati [m^2], \bar{E}_s è l'irradianza solare media espressa in Watt per metro quadrato [W m^{-2}], t il tempo del trattamento in ore [h], V è il volume di acqua o aria trattato in litri [L], c_i e c_f sono le concentrazioni iniziali e finali del contaminante in moli per litro [mol L^{-1}], F è il flusso di contaminante in metri-cubi per ore [$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$].

SEZIONE SPERIMENTALE

Obiettivo

Oggetto del lavoro sperimentale qui presentato è stato lo studio della degradazione di una miscela di cinque molecole, inquinanti delle acque superficiali o di falda, aventi differenti caratteristiche chimico-fisiche, sottoposte a trattamenti con radiazione ultravioletta, ultrasuoni, utilizzando anche biossido di titanio come fotocatalizzatore e acqua ossigenata come additivo.

Il volume di soluzione trattato è pari ad 1 Litro, quindi si è ancora in una scala prettamente di laboratorio. Tuttavia lo studio si inserisce all'interno di una più ampia analisi dei processi di ossidazione avanzata in funzione di possibili applicazioni, che prevede il successivo passaggio a volumi di 10 litri e oltre; di conseguenza è stata prestata molta attenzione ai consumi energetici, che sono un aspetto fondamentale dell'applicabilità industriale.

Molecole scelte

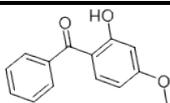
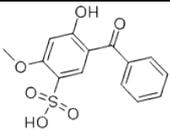
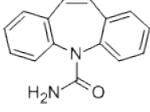
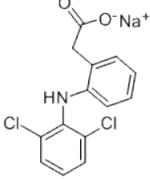
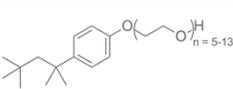
| Molecola e Abbreviazione | Peso molecolare (g mol ⁻¹) | Numero CAS | Formula di struttura |
|--------------------------|--|------------|---|
| Benzofenone-3 BP3 | 228,24 | 131-57-57 |  |
| Benzofenone-4 BP4 | 308,31 | 4065-45-6 |  |
| Carbamazepina CBZ | 236,27 | 298-46-4 |  |
| Diclofenac DCF | 318,13 | 15307-79-6 |  |
| Triton X-100 TRX | 625 (peso molecolare medio) | 9002-93-1 |  |

Tabella 1: molecole oggetto dello studio.

Caratteristiche principali delle molecole e loro impiego

- BP3 e BP4 sono molecole utilizzate nei filtri solari, aventi struttura chimica simile ma differente idrofilicità.
- CBZ è impiegata come farmaco anticonvulsivo per trattare epilessia e disturbi bipolari ed è recalcitrante ai trattamenti convenzionali di depurazione delle acque, che riescono a degradarla solamente in minima percentuale.⁵⁰
- DCF è un farmaco anti-infiammatorio non steroideo (FANS), molto sensibile alla radiazione UV, incluso dall'Unione Europea nella cosiddetta "watch list".
- TRX è un tensioattivo non ionico utilizzato in moltissimi formulati industriali, dai detersivi ai fitofarmaci; non è facilmente biodegradabile e, avendo struttura chimica simile agli ormoni, è un distruttore endocrino sia per gli organismi acquatici sia per l'uomo.⁵¹

Reagenti utilizzati

| Molecola | Fornitore | Purezza |
|-------------------------------|--------------------|------------------------|
| BP3 | Sigma Aldrich | 98% |
| BP4 | FlukaAnalytical | >97% |
| CBZ | Sigma Aldrich | >98% |
| DCF (sale di sodio) | Sigma Aldrich | n.d. |
| TRX | FlukaAnalytical | n.d. |
| TiO ₂ | EvonikDegussa P-25 | |
| H ₂ O ₂ | Merck | 30 % V/V, stabilizzata |
| TiOSO ₄ | Sigma Aldrich | Ti >29% |
| H ₂ O | MilliRO | 18 MΩ |
| Aria | Sapio | Aria 0 |

Tabella 2: reagenti impiegati senza ulteriore purificazione.

Apparecchiatura



Figura 15: apparecchiatura utilizzata per tecniche UV ed US combinate.

Bagno ad ultrasuoni Elmasonic P30H

Come sorgente di ultrasuoni è stato utilizzato l'apparecchio Elma Elmasonic P30H, avente una vasca in acciaio di dimensioni 240 x 137 x 100 mm e in grado di emettere ultrasuoni alle frequenze di 37 e 80 kHz, con potenze variabili tra 36 e 120 W a 37 kHz e tra 30 e 100 W a 80 kHz; è anche dotato di una funzione riscaldamento di potenza massima 200 W a controllo elettronico, in grado di riscaldare un litro di acqua di 2°C al minuto (misurato sperimentalmente).

Sul coperchio sono state aggiunte:

- Una lampada UVC Philips TUV-PLS di potenza 9 W con massimo di emissione centrato a 254 nm;
- Un gorgogliatore di aria che forniva 0,2 L min⁻¹ a temperatura e pressione normali (misurati con flussimetro Cole-Parmer);
- Una serpentina refrigerante alimentata da acqua di rete a 15°C, in grado di dissipare il calore prodotto dagli ultrasuoni e mantenere la temperatura costante, insieme con il controllo di temperatura.

Strumentazione per rilevamento parametri e analisi

- Bilancia Scaltec modello SBC 22 con sensibilità $\pm 0,01$ mg.
- Temperatura (°C) rilevata con strumento HQ40D con sensore LDO standard INTELLICAL, Hach Lange;
- Concentrazione di ossigeno disciolto (mg L⁻¹) rilevata con strumento HQ40D con sensore LDO INTELLICAL standard, Hach Lange;

- pH misurato con strumento HQ40D con elettrodo per pH INTELLICAL standard, Hach Lange;
- Concentrazione dei contaminanti determinata attraverso analisi HPLC con strumento Agilent 1260, equipaggiato con colonna a fase inversa Zorbax C8 (4,6 x 150 mm, 5 μm), rivelatore a serie di fotodiodi (utilizzata $\lambda = 285 \text{ nm}$ per le molecole BP3, BP4, CBZ e DCF) e rivelatore a fluorescenza Varian Pro Star 363 ($\lambda_{\text{ex}} = 229 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 302 \text{ nm}$ per la molecola TRX). Volume di campione iniettato pari a 40 μL ; flusso pari a 1 mL min^{-1} con un gradiente lineare di 0,1 % acido trifluoroacetico in acqua a 100 % acetonitrile.
- TOC, carbonio organico totale (mg L^{-1}), misurato mediante test in cuvetta (kit LCK 385, Hach Lange), con limite di quantificazione 3 mg L^{-1} .
- Spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 45.

Preparazione soluzione

La miscela di inquinanti oggetto dello studio aveva una concentrazione in peso di 25 mg L^{-1} (5 mg L^{-1} per ciascun componente) e un valore di TOC teorico di 15,9 mg L^{-1} . Nella Tabella 3 sono riportati i dati utili per il calcolo del TOC.

Una volta pesati i componenti e portato a volume, la soluzione è stata lasciata in agitazione per circa 66 ore, così da favorire la completa solubilizzazione dei composti, e il matraccio è stato coperto con un panno, per evitare la degradazione del diclofenac, composto intrinsecamente fotolabile.

Per ogni trattamento di degradazione è stato usato 1 L della suddetta miscela posto direttamente all'interno della vasca del bagno a ultrasuoni.

| Molecola | Peso Molecolare (g mol^{-1}) | Numero atomi Carbonio | Peso Molecolare Carbonio (g mol^{-1}) | Pesata (mg) | mg Carbonio | % sul TOC |
|----------|---|-----------------------|--|-------------|--------------------------|-----------|
| DCF | 318,13 | 14 | 12,011 | 5 | 2,64 | 16,58 |
| CBZ | 236,27 | 15 | 12,011 | 5 | 3,81 | 23,92 |
| BP3 | 228,24 | 14 | 12,011 | 5 | 3,68 | 23,11 |
| BP4 | 308,31 | 14 | 12,011 | 5 | 2,73 | 17,11 |
| TRX | 625 | 32 | 12,011 | 5 | 3,07 | 19,29 |
| | | | | TOC | 15,94 mg L^{-1} | |

Tabella 3: TOC calcolato per le molecole oggetto dello studio.

Parametri monitorati

Dopo 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 240 minuti dall'inizio di ogni trattamento, sono stati monitorati i seguenti parametri chimici e fisici di qualità delle acque superficiali.

- **Temperatura:** è un parametro importante in quanto influenza le cinetiche di degradazione degli inquinanti e la solubilità dei gas; per quanto riguarda le acque superficiali, influenza la vita delle specie animali, vegetali e batteriche. Negli impianti di depurazione, variazioni di temperatura causano variazioni di densità e viscosità, parametri importanti per il dimensionamento dei processi fisici (sedimentazione, filtrazione e miscelazione).
- **Concentrazione di ossigeno disciolto:** rappresenta la concentrazione di ossigeno molecolare che si trova allo stato di soluzione nell'acqua. L'ossigeno partecipa alle reazioni acquisendo elettroni dal fotocatalizzatore e trasformandosi in radicale superossido, ma anche per reazione diretta con UV trasformandosi in ozono. È un indicatore della qualità del corpo idrico, poiché nei corpi di acqua naturali un'immissione di modeste quantità di sostanze organiche degradabili è sufficiente per consumarlo, creando un ambiente privo dell'ossigeno necessario per la vita degli organismi aerobi. Viene prodotto tramite fotosintesi o entra dall'aria ed è consumato dalla respirazione o dai processi di degradazione dei composti organici o di ossidazione (sia composti organici sia specie metalliche).
- **pH:** la mineralizzazione fotocatalitica è una reazione radicalica che passa attraverso la formazione di acidi organici a peso molecolare minore della molecola di partenza. La determinazione del pH aiuta a seguire l'evoluzione della degradazione. Nelle acque superficiali è determinato dalla presenza di inquinanti, CO₂ e CaCO₃; influenza la solubilità, le proprietà di trasporto e gli effetti biologici delle specie chimiche.
- **TOC:** nel nostro caso fornisce informazioni sulla degradazione e/o mineralizzazione dei composti organici.
- **Concentrazione degli analiti:** viene prelevata un'aliquota (circa 5 mL) della soluzione per successiva analisi HPLC; la diminuzione della concentrazione delle molecole di partenza fornisce informazioni sulla velocità con cui gli AOP abbattano l'inquinamento.

OSSERVAZIONI

Titolazione acqua ossigenata residua

L'acqua ossigenata è stata considerata avere titolo 30% V/V come dichiarato dal produttore; si è quindi reperito in letteratura una procedura per la sua titolazione⁵²e, a partire dai campioni di alcuni esperimenti nei quali era stata utilizzata come generatore di radicali, è stato determinato il contenuto residuo a diversi tempi di trattamento.

Preparazione soluzioni per costruzione retta di taratura

Soluzione A

Ossisolfato di Titanio 100,13 mg

Acido solforico concentrato 95-97% 5 mL

H₂O distillata qb per portare a 50 mL

Soluzione B

| mL di H ₂ O ₂ | % V/V | ρ (g mL ⁻¹) | Peso Molecolare (g mol ⁻¹) | moli | V finale in L | Molarità |
|-------------------------------------|-------|-------------------------|--|-------|---------------|----------|
| 5,1 | 0,3 | 1,1 | 34,0147 | 0,049 | 0,05 | 0,9895 |
| | | | | 479 | | 72 |

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Concentrazione in
mol L⁻¹

Volume in mL

| | C ₁ | V ₁ | V ₂ | C ₂ |
|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Soluzione C (diluire dalla B) | 1 | 5 | 50 | 0,1 |
| Soluzione D (diluire dalla C) | 0,1 | 5 | 50 | 0,025 |

| | mL di sol A | μL di sol D | mL di H_2O | mL totali | $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM |
|-----------|-------------|------------------------|----------------------------|-----------|-----------------------------|
| cuvetta a | 1,5 | 75 | 1,425 | 3 | 0,25 |
| cuvetta b | 1,5 | 150 | 1,350 | 3 | 0,5 |
| cuvetta c | 1,5 | 300 | 1,200 | 3 | 1 |
| cuvetta d | 1,5 | 600 | 0,900 | 3 | 2 |

Nello spettrofotometro a $\lambda = 405 \text{ nm}$ per taratura

Cuvetta 1 1,5 mL di soluzione A + 1,5 mL di H_2O

Cuvetta 2 1,5 mL di soluzione a (poi b, poi c, poi d) + 1,5 mL di H_2O

RETTA DI TARATURA OTTENUTA

| $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM | A |
|-----------------------------|-------|
| 0 | 0 |
| 0,25 | 0,145 |
| 0,5 | 0,3 |
| 1 | 0,65 |
| 2 | 1,276 |

Tabella 4: dati sperimentali ottenuti per retta di taratura acqua ossigenata.

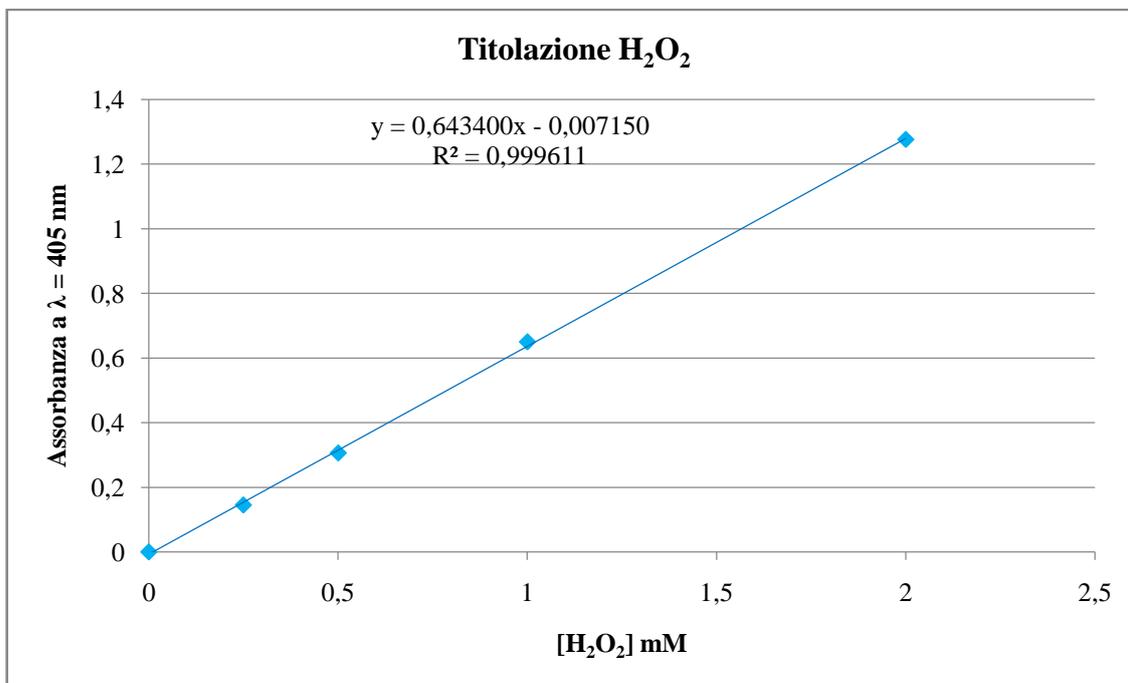


Figura 16: retta di taratura della titolazione spettrofotometrica di acqua ossigenata.

Successivamente è stata determinata la quantità residua di acqua ossigenata nei campioni dell'esperienza di trattamento US 80 kHz 30 W + H₂O₂ 13 mM e UV 9 W + H₂O₂ 13 mM.

Nel trattamento con gli ultrasuoni, la concentrazione di H₂O₂ non è diminuita significativamente, mentre in quella con la radiazione ultravioletta la diminuzione è stata evidente (Figura 17) a causa della seguente reazione di omolisi

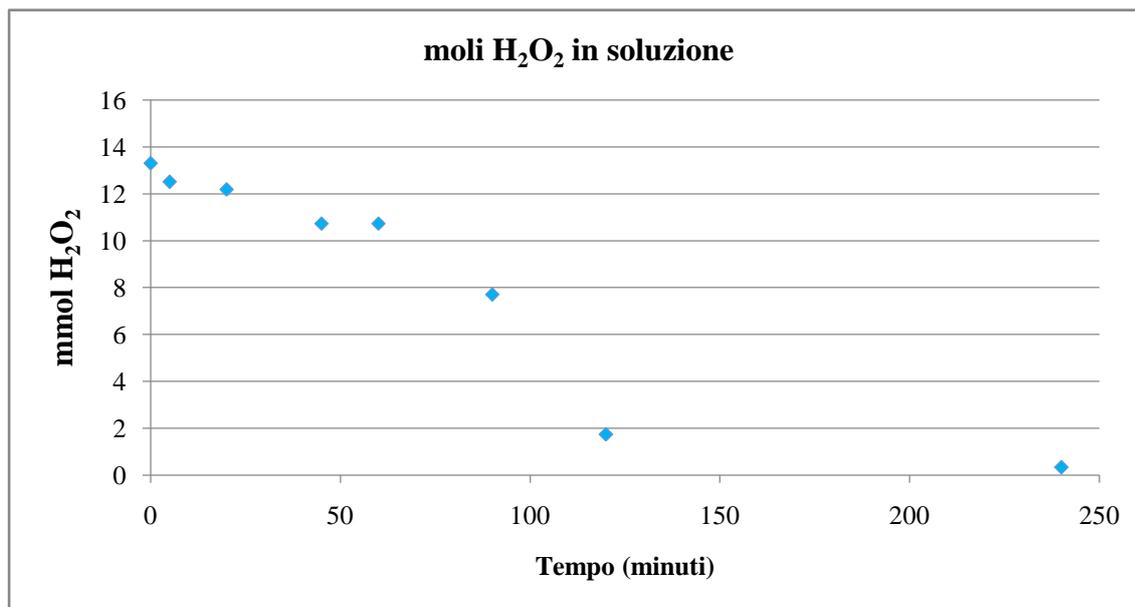
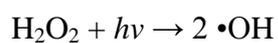


Figura 17: concentrazione residua H₂O₂ dopo irraggiamento UV 9 W.

Stabilizzanti dell'acqua ossigenata

Durante gli esperimenti con acqua ossigenata e ultrasuoni, nel cromatogramma (Figura 18) è stato notato un picco a tempo di ritenzione pari a 1,6 minuti, presente a partire dal campione prelevato dopo 5 minuti di trattamento.

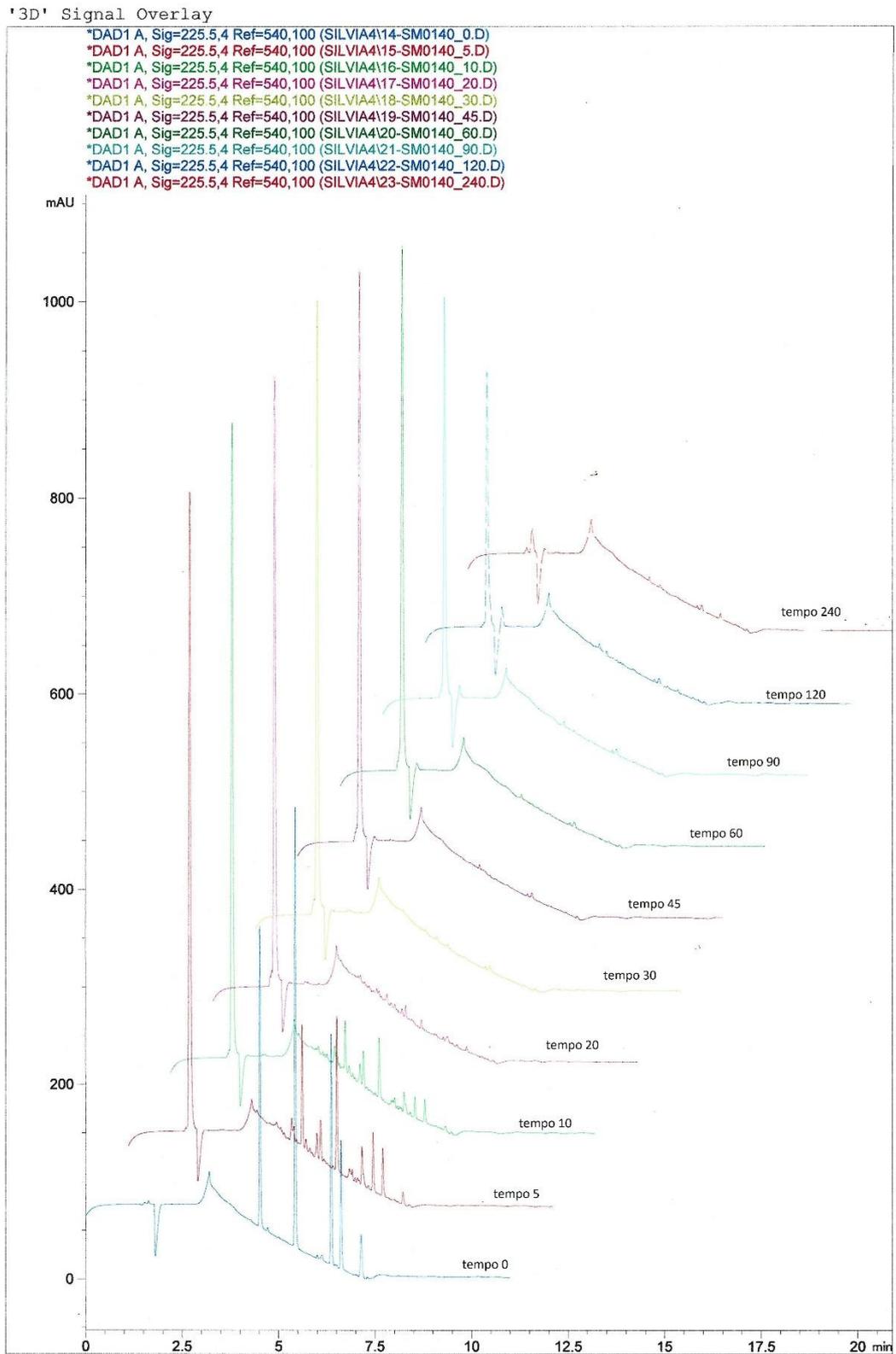


Figura 18: cromatogrammi sovrapposti.

Visto che questo picco ha un assorbimento massimo a 225 nm ed è stato notato solo negli esperimenti in presenza di H_2O_2 , poiché la colonna cromatografica C18 è apolare e perciò, ad un tempo di ritenzione pari a 1,6 minuti, la sostanza che ne esce sarà polare e quindi abbastanza idrofila, si conclude che: o è un'impurezza dell' H_2O_2 o un complesso che si forma con l'irraggiamento UV e i componenti della miscela.

Per assegnare il picco cromatografico di Figura 18, è stata preparata una soluzione di perossido d'idrogeno 13 mM, senza le molecole di contaminanti, ed è stata sottoposta a irraggiamento UV con le stesse modalità dei trattamenti di degradazione dei contaminanti. Dai cromatogrammi di questi campioni con sola H_2O_2 (qui non riportati), risulta come il picco appare anche al tempo 0, ovvero senza aver sottoposto la soluzione ad irraggiamento UV, perciò si può concludere che esso sia dovuto ad uno stabilizzante dell'acqua ossigenata.

Sull'etichetta del prodotto sono riportati i seguenti dati:

stabilizzanti organici $\leq 0,045\%$

materiali non volatili $\leq 0,018\%$

contiene 0,015% $Na_2H_2P_2O_7$, 0,01% H_3PO_4 , 0,003% NH_4NO_3 .

La concentrazione di stabilizzanti organici dichiarata dal produttore è compatibile con l'intensità del picco cromatografico anche tenendo conto dell'ampia variabilità dei possibili coefficienti d'estinzione molare. Non si è proceduto tuttavia all'identificazione dello stabilizzante perché non d'interesse per questa tesi.

Ripetibilità dei trattamenti

Per alcuni trattamenti sono state eseguite prove di ripetibilità allo scopo di avere alcuni parametri statistici sulla stabilità del sistema.

In primo luogo è stato verificato se le prestazioni della lampada UV sono diminuite sensibilmente nell'arco di tempo che ha interessato questa attività sperimentale, verificando l'efficienza del trattamento su 60 ore di funzionamento della lampada. Il produttore dichiara un tempo di funzionamento pari a 9000 ore ma non dichiara la perdita di radianza.

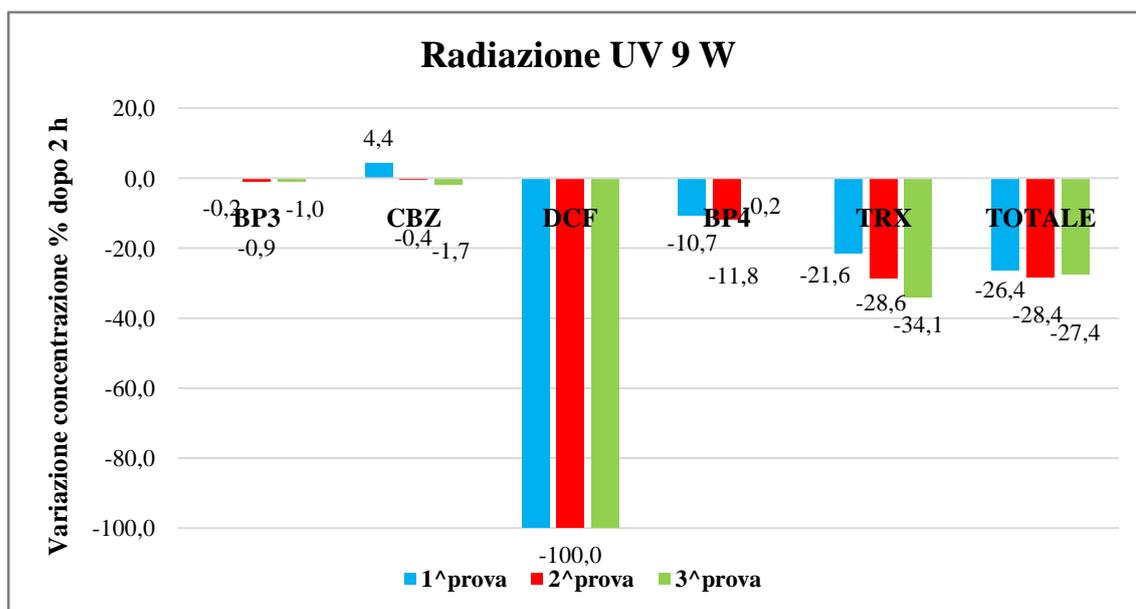


Figura 19: ripetibilità sulla degradazione dei contaminanti esposti a UV 9 W dopo 2 ore.

Figura 19 riporta la variazione di concentrazione dei cinque contaminanti in percentuale rispetto alla loro concentrazione iniziale e la diminuzione percentuale del totale della massa di contaminanti presenti in soluzione dopo 2 ore. Da Figura 19 risulta che la perdita di efficienza non è rilevante nel tempo preso in considerazione (60 ore), anche se nell'ultimo esperimento il BP4 ha un comportamento anomalo perché non presenta degradazione.

In Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. sono stati riportati i parametri statistici: media, deviazione standard e dispersione dei dati di Figura 19. Anche nel caso del BP4, nonostante il dato anomalo, la deviazione standard è paragonabile all'incertezza sperimentale sull'analisi HPLC. BP3 e CBZ hanno un grado di conversione irrilevante, mentre DCF, scomparendo in pochi minuti, a 2 ore dà una deviazione standard priva di significato.

| | BP3 | CBZ | DCF | BP4 | TRX |
|--------|------|-----|--------|------|-------|
| MEDIA | -0,7 | 0,8 | -100,0 | -7,6 | -28,1 |
| DEV ST | 0,5 | 3,2 | 0,0 | 6,4 | 6,3 |
| RANGE | 0,9 | 6,1 | 0,0 | 11,6 | 12,5 |

Tabella 5: media sulla diminuzione percentuale, deviazione standard e dispersione per la ripetibilità dell'esperimento UV 9 W dopo 2 ore.

La media si riferisce alla percentuale di degradazione dopo 2 ore di trattamento.

È poi stata verificata la ripetibilità degli esperimenti con ultrasuoni, prendendo a riferimento arbitrariamente la configurazione US 80 kHz 60% potenza con temperatura costante a 30°C.

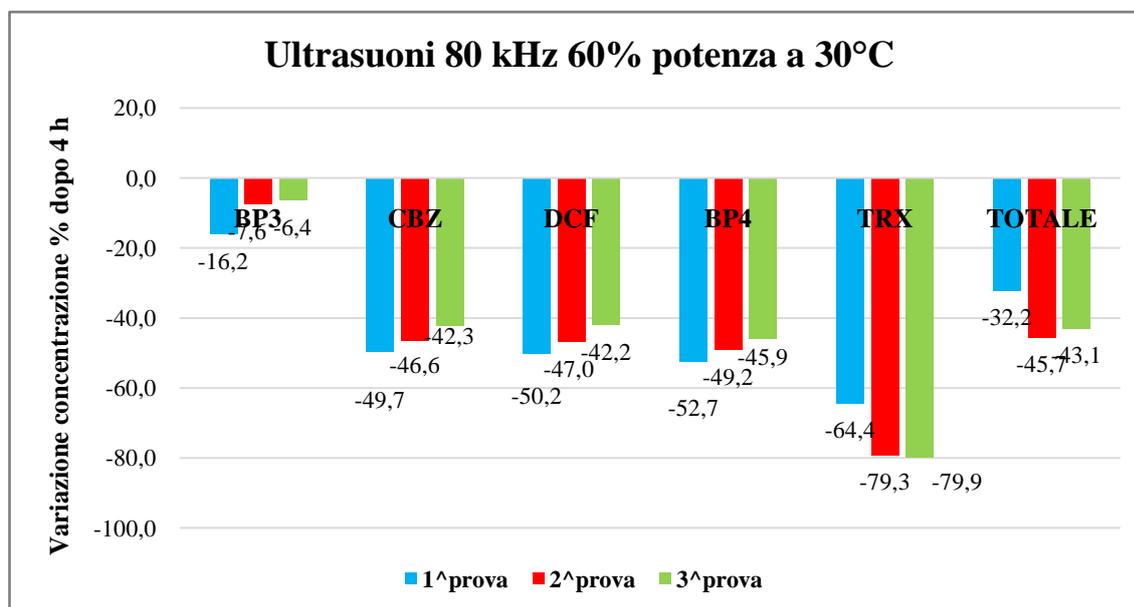


Figura 20: ripetibilità US 80 kHz 60% potenza a 30°C dopo 4 ore.

Da Figura 20 già appare evidente che gli esperimenti sono ripetibili.

| | BP3 | CBZ | DCF | BP4 | TRX |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MEDIA | -10,1 | -46,2 | -46,5 | -49,3 | -74,5 |
| DEV ST | 5,3 | 3,7 | 4,0 | 3,4 | 8,7 |
| RANGE | 9,7 | 7,4 | 8,0 | 6,8 | 15,4 |

Tabella 6: media sulla diminuzione percentuale, deviazione standard e dispersione per la ripetibilità dell'esperimento US 80 kHz 60% potenza a 30°C dopo 4 ore.

Dai parametri statistici riportati in Tabella 6, le deviazioni standard delle percentuali di degradazione delle singole molecole sono accettabili e gli esperimenti sono ripetibili,

considerando anche l'incertezza strumentale sul risultato dell'analisi HPLC che tipicamente è pari al 5%.

RISULTATI SPERIMENTALI

La miscela di inquinanti è stata sottoposta a diversi tipi di trattamenti, per cercare di razionalizzare il comportamento di degradazione delle molecole; di seguito sono elencate tutte le prove eseguite.

- Ultrasuoni (US)
- Radiazione ultravioletta (UV)
- Tecniche combinate ultrasuoni e radiazione ultravioletta (US + UV)
- Ultrasuoni e biossido di titanio (US + TiO₂)
- Radiazione ultravioletta e biossido di titanio (UV + TiO₂)
- Tecniche combinate ultrasuoni e radiazione ultravioletta e biossido di titanio (US + UV + TiO₂)
- Radiazione ultravioletta e acqua ossigenata (UV + H₂O₂)
- Ultrasuoni e acqua ossigenata (US + H₂O₂)
- Tecniche combinate ultrasuoni, radiazione ultravioletta e acqua ossigenata (US + UV + H₂O₂)

Tutte le tecniche utilizzate nei diversi trattamenti prevedono il consumo di energia elettrica, che rappresenta il principale costo operativo del trattamento, e può indicare anche quanto un processo sia conveniente considerando l'energia spesa e il risultato di degradazione ottenuto. Sono stati quindi comparati i vari trattamenti sulla base del calcolo dell'energia necessaria alla rimozione di 1 g di massa inquinante al termine del trattamento, secondo quanto suggerito dalla IUPAC.⁴⁹ La formula per il calcolo del consumo energetico non prende in considerazione le eventuali spese energetiche per la sintesi di sostanze chimiche aggiunte al processo, nel nostro caso il biossido di titanio o l'acqua ossigenata, né i costi di investimento per le apparecchiature.

Esperimenti con ultrasuoni

Sono state condotte prove di laboratorio utilizzando il bagno ad ultrasuoni descritto in precedenza e sono state valutate le differenze di comportamento delle molecole rispetto a tre variabili.

- Frequenza: 37 o 80 kHz;
- Potenza: tra 30 e 100% della massima che è 120 W a 37 kHz e 100 W a 80 kHz;
- Temperatura: la temperatura è stata regolata seguendo la determinata dalla dissipazione dell'energia degli ultrasuoni, una serie di tre esperimenti a 80kHz è stata termostata a 30°C.

Per ogni trattamento descritto in questa sezione, i risultati sono riportati secondo un istogramma relativo alla variazione percentuale della concentrazione delle cinque molecole della miscela al termine del trattamento.

Ultrasuoni a diverse frequenze

Sono stati eseguiti trattamenti con ultrasuoni a diversa frequenza, 37 kHz e 80 kHz, mantenendo costante la percentuale di potenza, benché i valori assoluti siano rispettivamente 36 e 30 W.

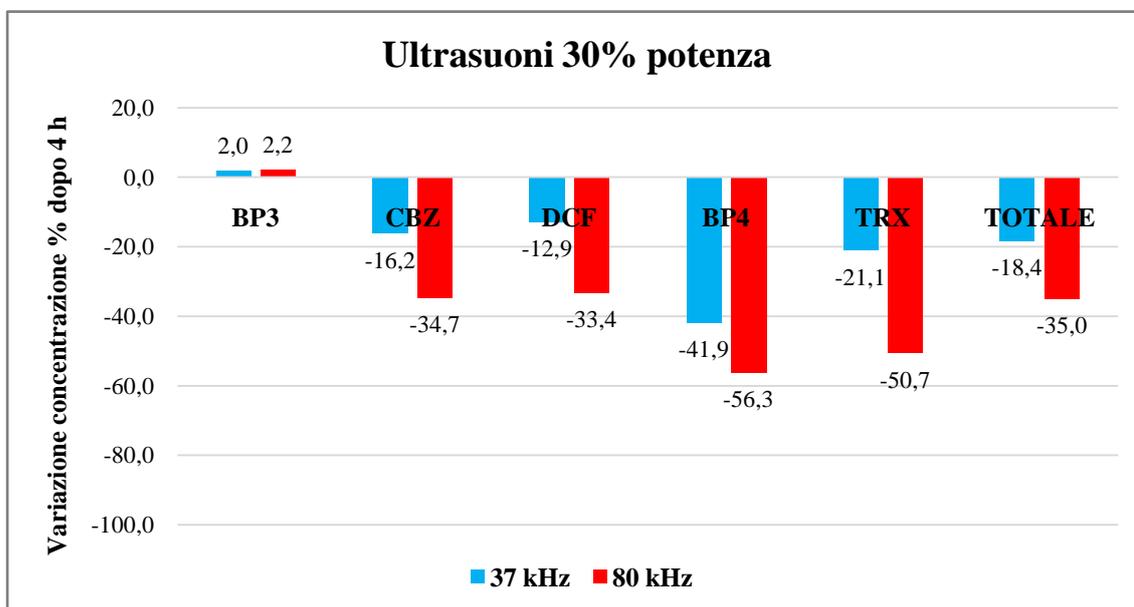


Figura 21: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 30% potenza.

La Figura 21 indica che, nonostante la minore potenza, la degradazione è risultata maggiore utilizzando ultrasuoni a 80kHz, eccetto che per BP3 la cui concentrazione cresce leggermente; questa anomalia è compatibile con l'incertezza del dato ottenuto dall'HPLC oppure può essere spiegata dal fatto che gli ultrasuoni favoriscono la

solubilizzazione di eventuali residui indisciolti di BP3, che si è dimostrato il composto più difficilmente solubile.

Per quanto riguarda i consumi energetici, questi sono sensibilmente diversi per i due trattamenti esaminati, rispettivamente di 30 kWh g^{-1} per US a 37 kHz 36 W e 13 kWh g^{-1} per US a 80 kHz 30 W dopo 4 ore

Come indicato nella sezione sperimentale, sono state prelevate aliquote di soluzione a vari intervalli dall'inizio del trattamento, così da avere non solo il risultato della degradazione dei singoli componenti dopo 4 ore, ma anche delle indicazioni sulla cinetica.

A titolo esemplificativo si riportano i diagrammi di variazione della concentrazione relativa nel tempo per ciascuna molecola (Figure 22-26) durante i trattamenti con US a 30% potenza a 37 o 80 kHz. In tutti i casi la degradazione delle molecole segue una cinetica di ordine zero; nei paragrafi successivi questo tipo di grafici non sarà riportato se non quando le cinetiche risultassero completamente differenti.

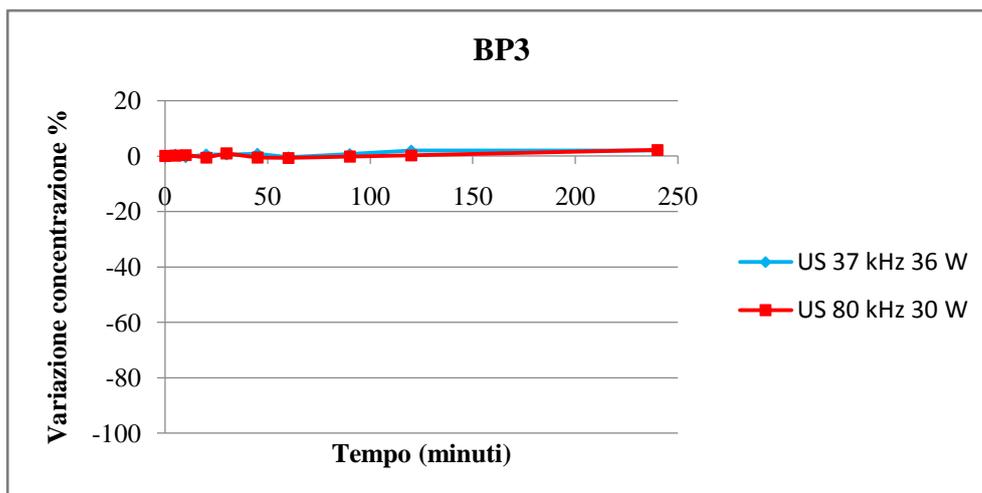


Figura 22: degradazione BP3 con US 30% potenza.

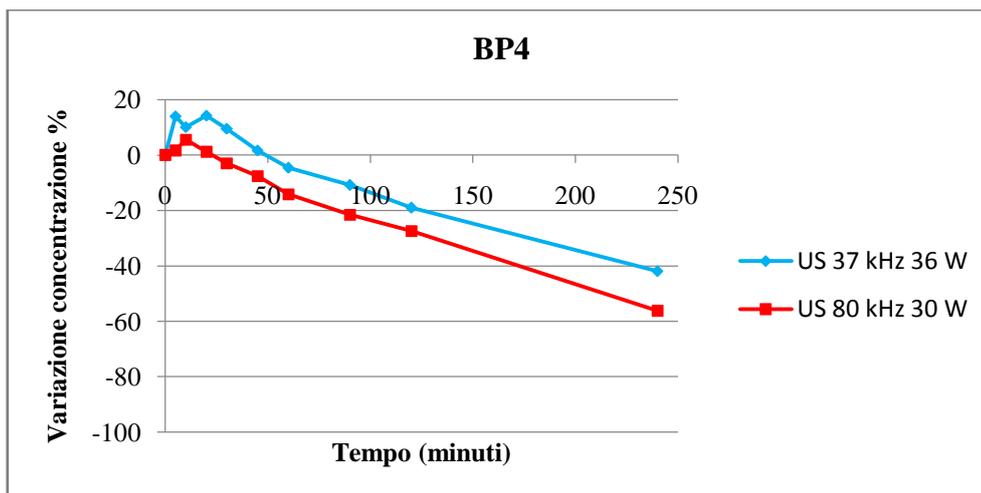


Figura 23: degradazione BP4 con US30 % potenza.

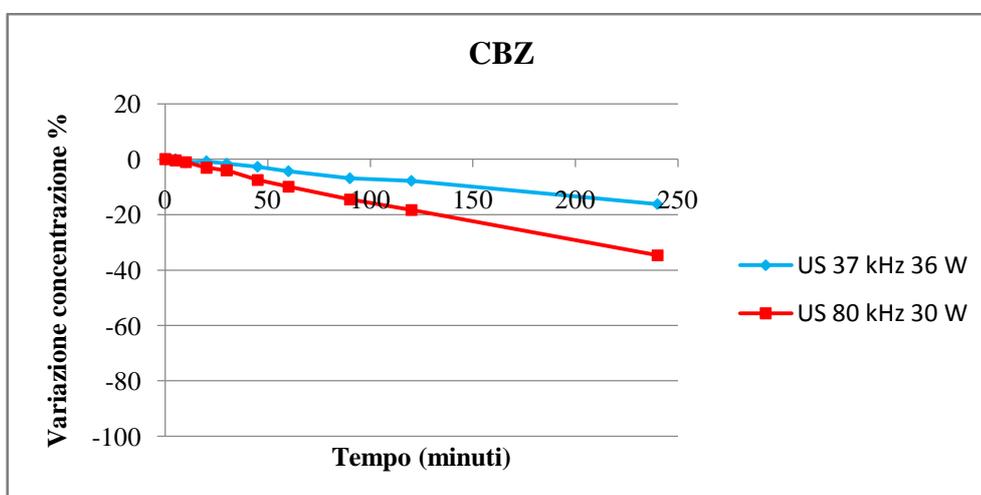


Figura 24: degradazione CBZ con US 30% potenza.

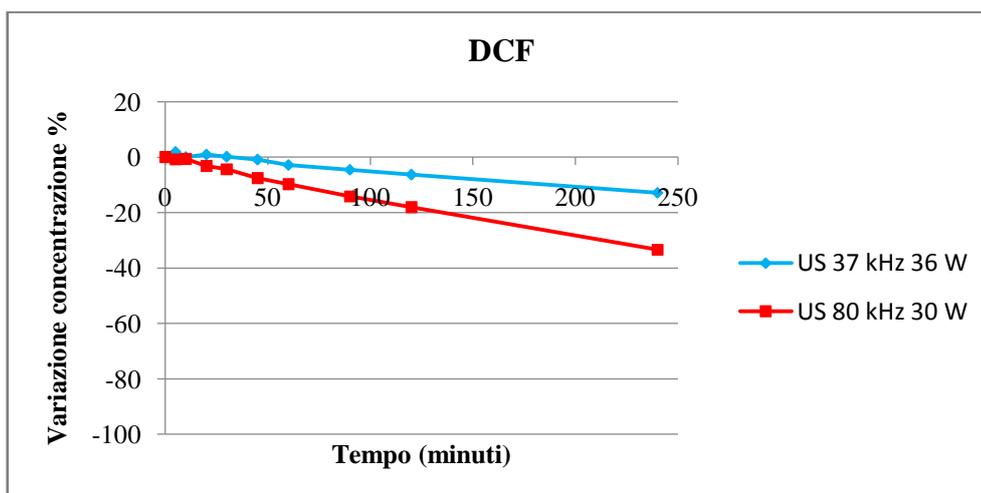


Figura 25: degradazione DCF con US 30% potenza.

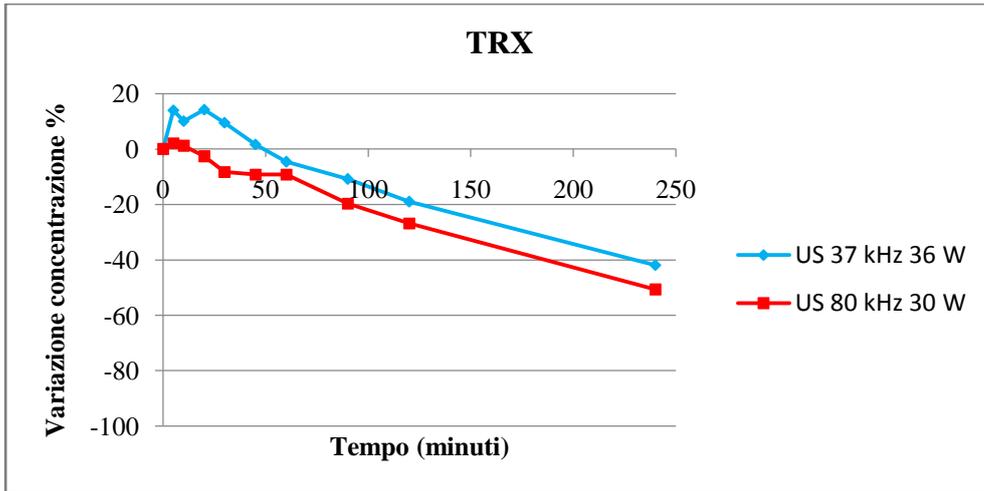


Figura 26: degradazione TRX con US 30% potenza.

Per quanto riguarda i parametri monitorati, quali temperatura, concentrazione di ossigeno disciolto e pH, sono stati misurati i seguenti valori:

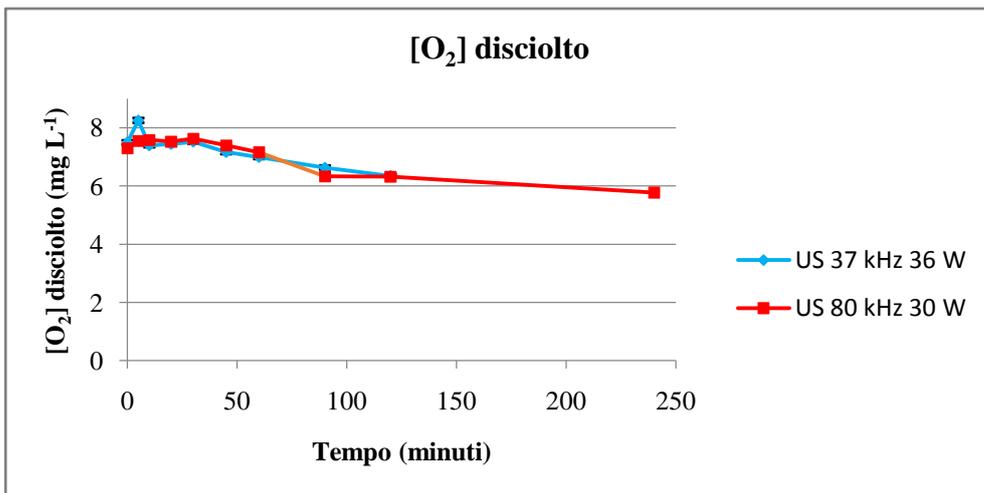


Figura 27: andamento nel tempo della concentrazione di ossigeno disciolto con US 30% potenza.

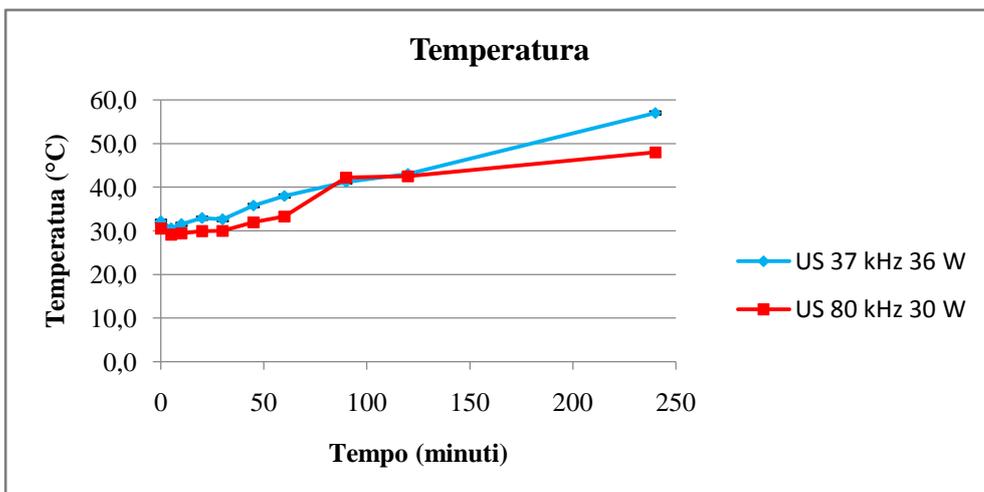


Figura 28: andamento nel tempo della temperatura con US 30% potenza.

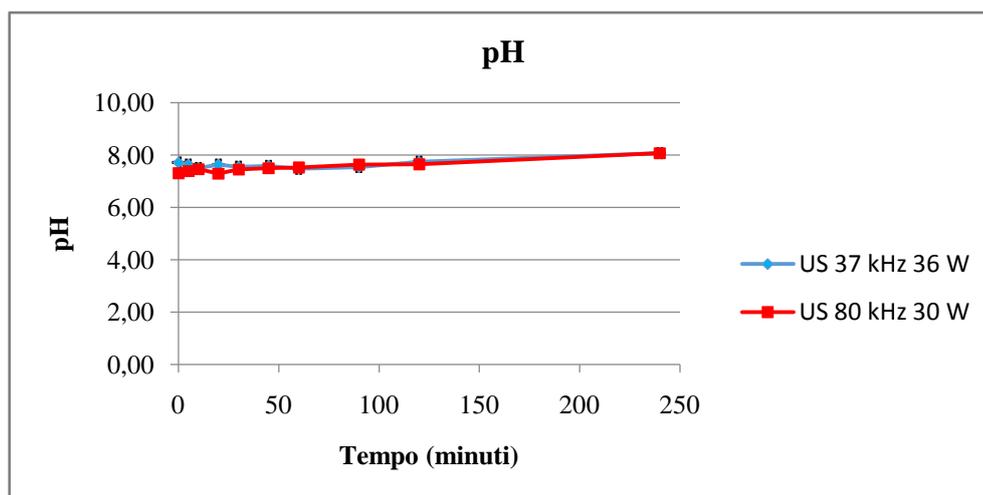


Figura 29: andamento nel tempo pH con US 30% potenza.

Le Figure 27 e 29 mostrano che sia i valori che gli andamenti di O_2 disciolto e pH non variano modificando la frequenza degli US. La temperatura, invece, aumenta maggiormente nel corso del trattamento con US 37 kHz rispetto a quello con US 80 kHz, soprattutto nella fase finale del trattamento, questo perché nel trattamento a 37 kHz la potenza assoluta è 36 W contro i 30 W a 80 kHz. La concentrazione di ossigeno disciolto diminuisce di circa il 25% nelle 4 ore e questo andamento si ripete anche per gli esperimenti successivi ove le degradazioni sono più rilevanti. Questo risultato può essere interpretato con la diminuzione della concentrazione di saturazione dell'ossigeno in acqua all'aumentare delle temperatura, indicando quindi che il gorgogliamento è sufficiente per reintegrare l'ossigeno eventualmente coinvolto nell'ossidazione dei contaminanti.

Ultrasuoni a diversa potenza

Successivamente, sono stati eseguiti trattamenti variando la potenza degli US e mantenendo la frequenza che nei test precedenti ha permesso di raggiungere la degradazione migliore, cioè 80 kHz.

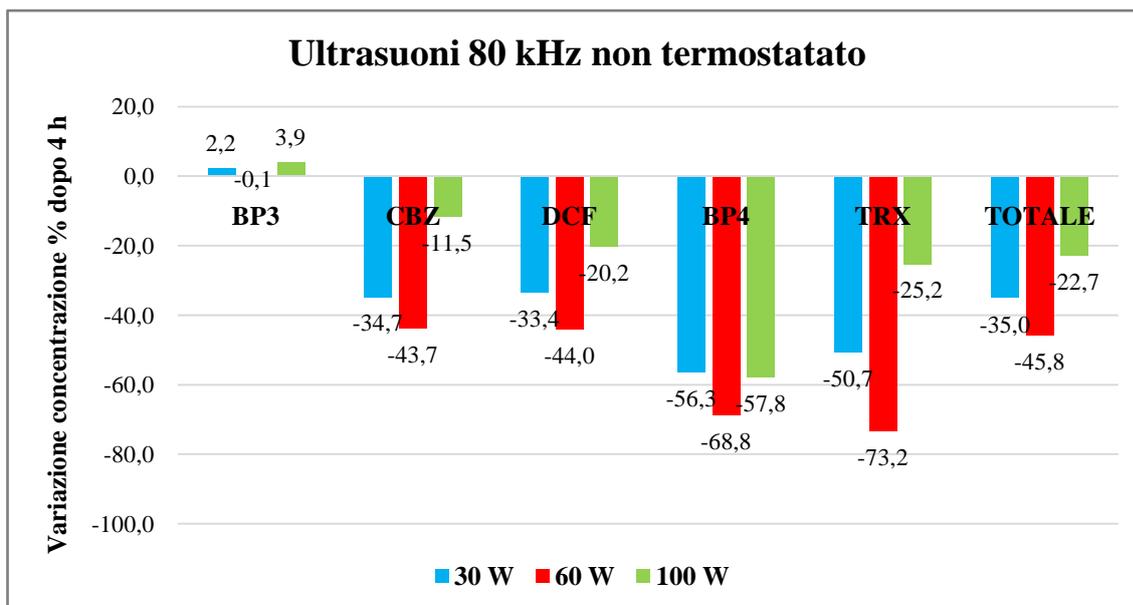


Figura 30: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 80 kHz in bagno non termostato.

La Figura 30 mostra che la più alta percentuale di degradazione è stata raggiunta utilizzando una potenza di 60 W; al termine del trattamento US 100 W, però, è stato registrato un valore di temperatura di 88°C, cioè più alto rispetto ai trattamenti a potenza minore (rispettivamente 48 e 73°C), che, nonostante la presenza del coperchio sul bagno a ultrasuoni, ha provocato l'evaporazione di una parte della miscela in esame e probabilmente determinato un aumento formale della concentrazione dei residui di contaminante. Per verificare se ad una maggiore potenza corrispondesse una più alta percentuale di degradazione, questi ultimi esperimenti sono stati ripetuti, mantenendo però la temperatura costante a 30°C.

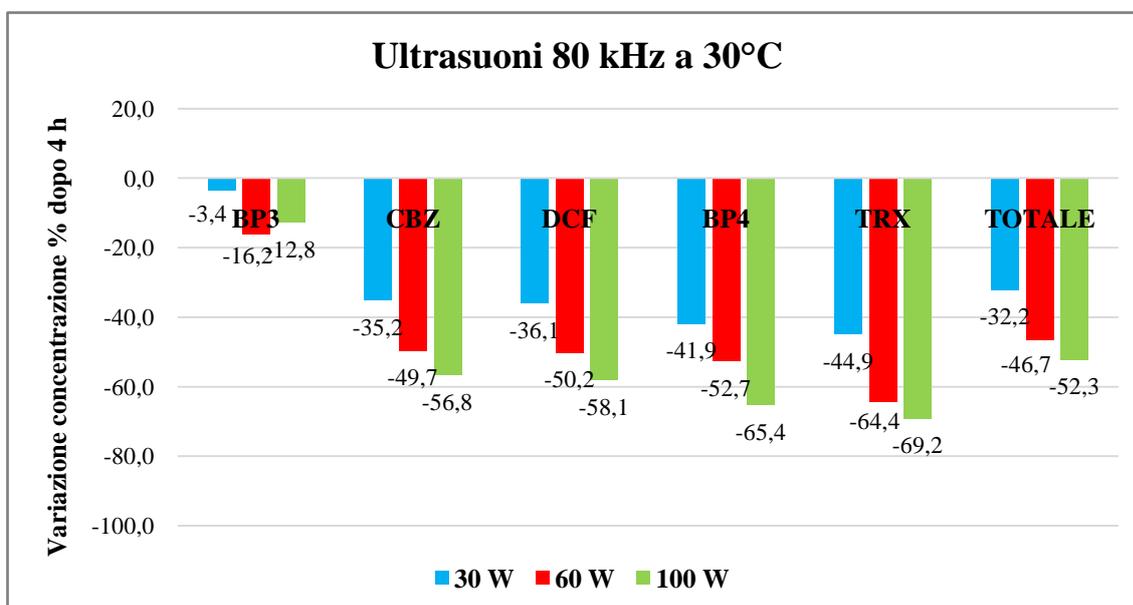


Figura 31: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 80 kHz a 30°C.

I risultati ottenuti sono riportati in Figura 31 e descrivono che la degradazione maggiore è stata ottenuta usando la potenza maggiore, come era prevedibile. Analizzando i consumi energetici per unità di massa di contaminante degradato (Figura 32), si vede che all'aumento di potenza il valore E_{EM} rimane pressoché costante.

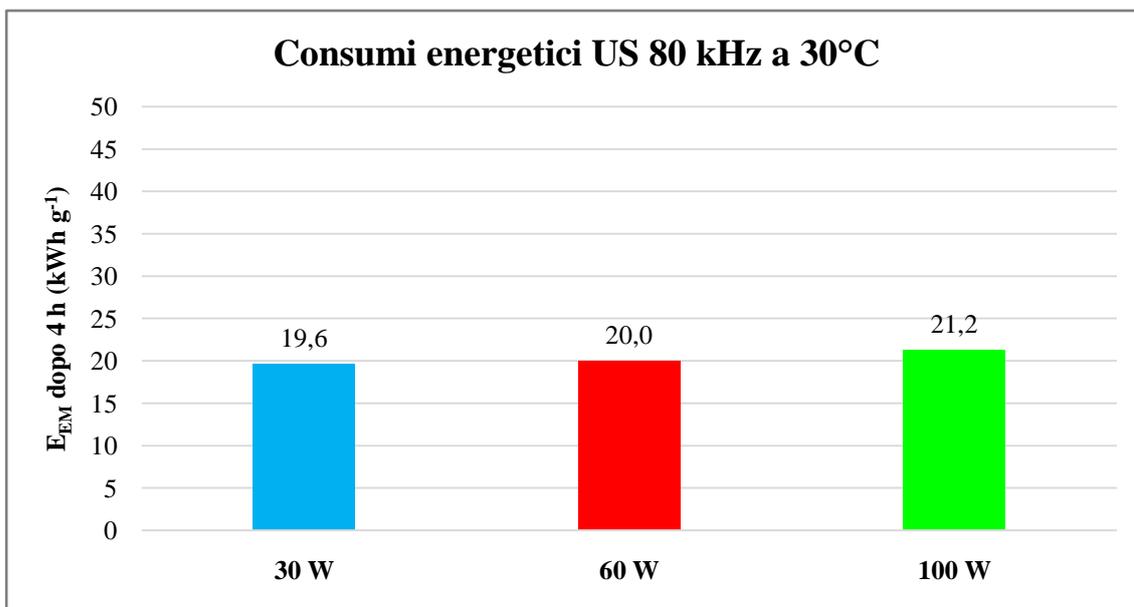


Figura 32: consumi energetici per unità di massa di contaminanti degradati dopo 4 ore con US 80 kHz.

Radiazione ultravioletta

Dopo aver valutato il comportamento delle varie molecole in soluzione sotto l'effetto degli ultrasuoni, è stato valutato sotto l'effetto della radiazione ultravioletta con una lampada di potenza 9 W e uno spettro d'emissione nell'a regione UVC con massimo

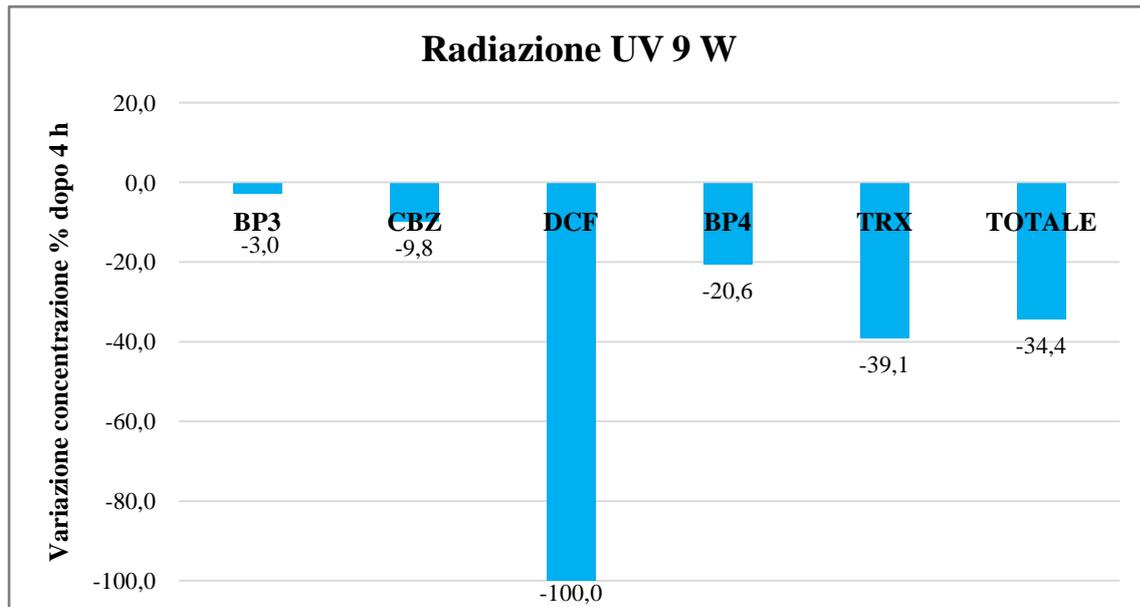


Figura 33: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con UV 9 W.

Figura 33 riporta la variazione di concentrazione dei cinque contaminanti e la loro somma dopo quattro ore di irraggiamento. A parte il diclofenac, notoriamente fotolabile, la diminuzione di concentrazione per gli altri contaminanti è modesta. Dai dati di Figura 33 sono stati ricavati i consumi energetici per grammo di contaminanti totali rimossi; i risultati sono molto contenuti, 4 kWh g^{-1} e aprono scenari applicativi favorevoli.

Nelle figure seguenti sono state anche analizzate le velocità di degradazione dei singoli contaminanti.

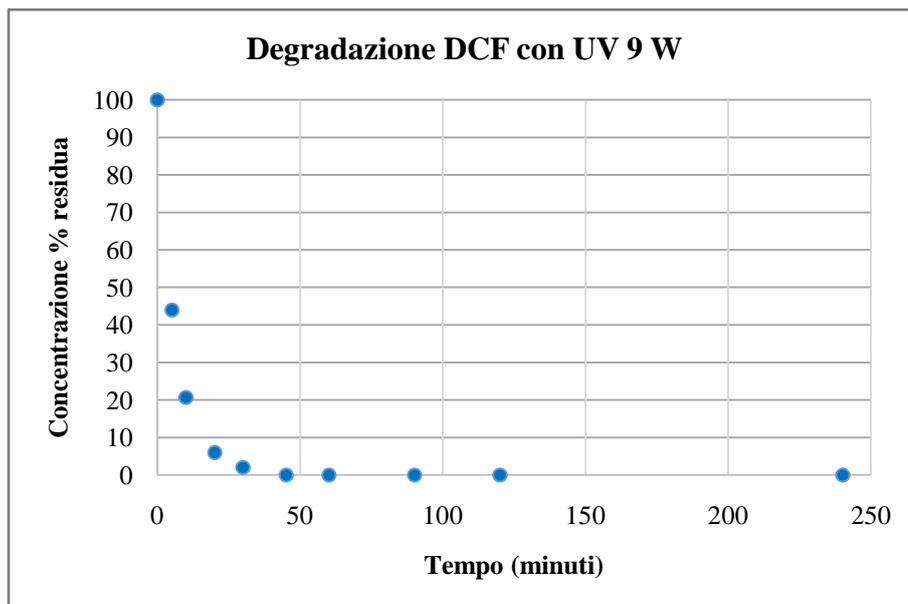


Figura 34: concentrazione % residua del diclofenac irradiato con UV 9 W.

Il diclofenac (Figura 34) mostra una curva di degradazione che può essere approssimata ad un esponenziale, tipica dei processi di fotolisi, che seguono cinetiche di ordine uno. Per quanto riguarda le altre molecole, invece, si osserva una cinetica di ordine zero (Figura 35).

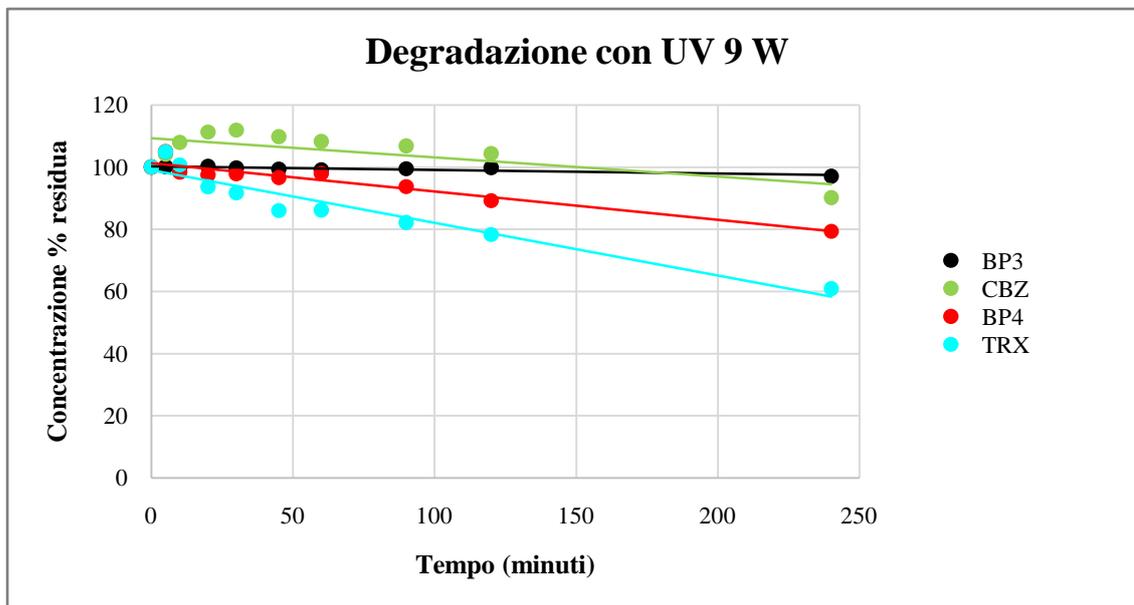


Figura 35: concentrazione % residua delle molecole BP3, CBZ, BP4, TRX con UV 9 W.

Tecniche combinate ultrasuoni- ultravioletti

Dal momento che gli studi presenti in letteratura sono concordi nell'affermare che l'utilizzo degli ultrasuoni ha un effetto sinergico insieme con la radiazione ultravioletta,⁵³ sono stati condotti esperimenti in questa direzione.

Dopo gli esperimenti con le due tecniche US e UV separate riportati nei paragrafi precedenti, la soluzione dei cinque contaminanti è stata posta nel bagno ad ultrasuoni e, contemporaneamente con l'avvio degli ultrasuoni, è stata accesa la lampada presente sul coperchio dell'apparecchiatura, così da sottoporre la soluzione al contemporaneo irraggiamento UV e US.

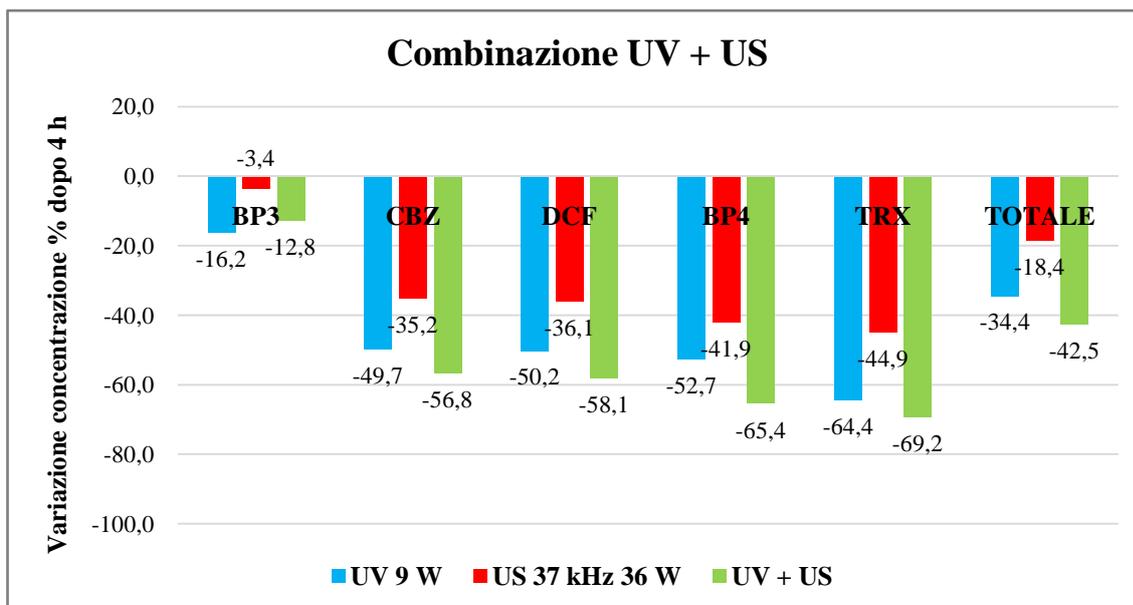


Figura 36: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con UV + US paragonate alle singole tecniche UV e US.

Figura 36 riporta i risultati del trattamento UV + US confrontati con le due tecniche UV (Figura 33) e US (Figura 21) separate. Il confronto conferma che l'effetto sinergico dei due sistemi, UV + US, permette di ottenere una degradazioni maggiore.

La presenza degli US, rispetto al trattamento con la sola luce UV, aumenta dell'8% la percentuale di degradazione dei contaminanti, ma allo stesso tempo conduce a consumi energetici aumentati di 12 kWh g⁻¹, come mostrato in Figura 37.

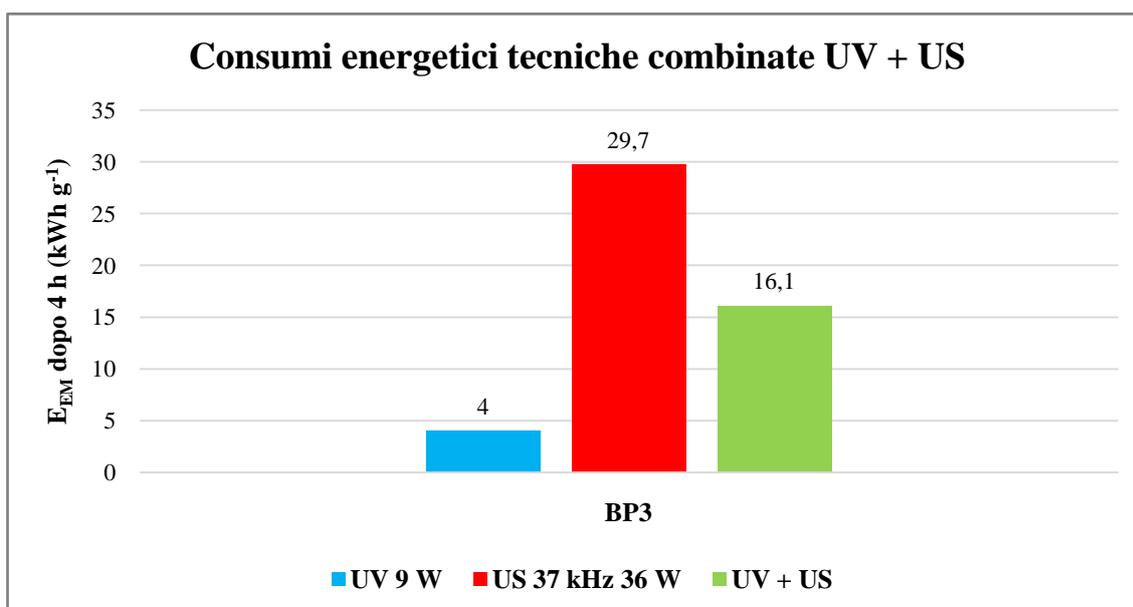


Figura 37: consumi energetici tecniche combinate UV + US.

Trattamenti fotocatalitici con TiO₂

Sono stati eseguiti trattamenti abbinando il fotocatalizzatore TiO₂ alle tecniche viste fino ad ora (UV e US).

Il fotocatalizzatore utilizzato in queste prove è TiO₂Degussa P-25 (Evonik), avente un'area superficiale di 50 m² g⁻¹ e composizione 80% anatase e 20% rutilo; la sua concentrazione è stata scelta in base alle seguenti misure di trasmittanza e alle relative osservazioni sulla sospensione del catalizzatore nella soluzione trattata, poiché quando il trattamento non prevedeva l'utilizzo degli ultrasuoni, le microperle di titanio tendono a depositarsi sul fondo del bagno a ultrasuoni, peggiorando quindi l'esposizione della superficie del fotocatalizzatore alla luce.

In una cuvetta con cammino ottico 1 cm, sono state effettuate misure di trasmittanza a 254 nm a concentrazioni di TiO₂ pari a 10, 30, 60 e 110 mg L⁻¹, dopo 10 e 20 minuti di sonicazione con US a 37 kHz 36 W e a 80 kHz 30 W.

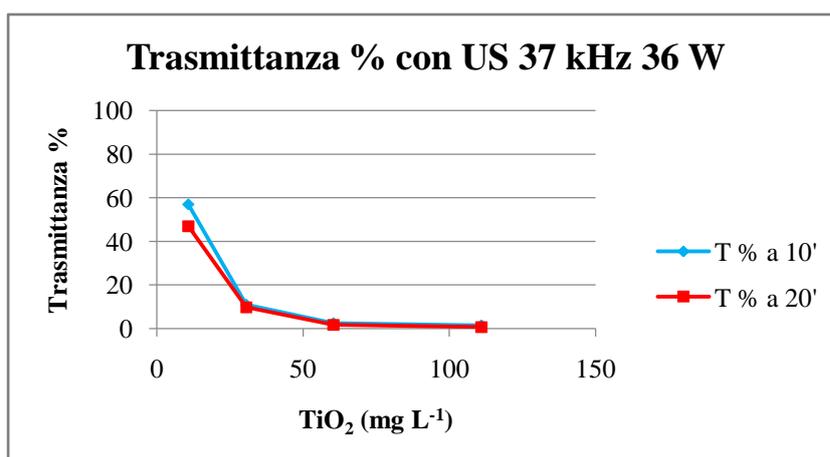


Figura 38: trasmittanza % della sospensione di TiO₂ con US 37 kHz 36 W.

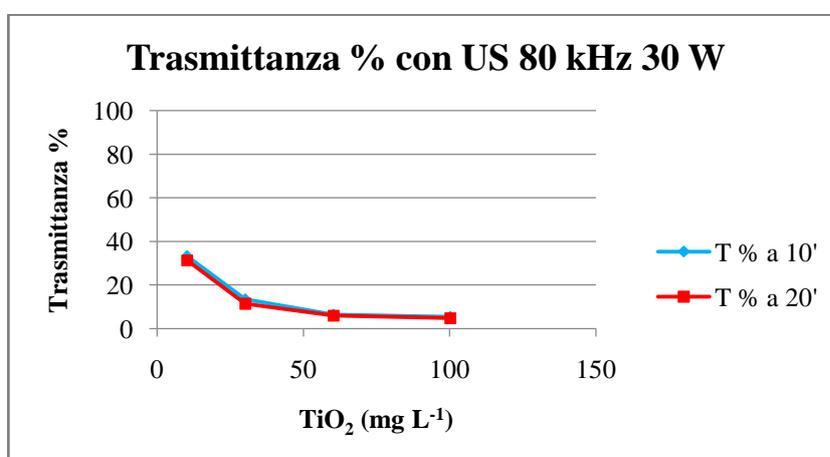


Figura 39: trasmittanza % della sospensione di TiO₂ con US 80 kHz 30 W.

Dai dati sperimentali, riportati nelle Figura 38 e 39, emerge che le sospensioni hanno trasmittanza simile a partire da concentrazioni di 30 mg L^{-1} di TiO_2 , mentre ad una concentrazione di 10 mg L^{-1} , gli US a 37 kHz hanno fatto registrare un valore di trasmittanza superiore rispetto agli 80 kHz; di conseguenza si può supporre che, a questa frequenza, le microperle tendono a depositarsi sul fondo più facilmente rispetto agli 80 kHz. Nessuna differenza è stata osservata tra l'esposizione a ultrasuoni per 10 e 20 minuti, si può pertanto concludere che la sospensione raggiunge lo stato di equilibrio nei primi 10 minuti di sonicazione, quindi, nei seguenti esperimenti in combinazione con UV, la soluzione è sempre stata sonicata 10 minuti prima dell'accensione della lampada. Negli esperimenti che prevedevano l'utilizzo di sola radiazione ultravioletta e fotocatalizzatore, si è deciso di utilizzare una quantità di titanio pari a 10 mg, in quanto una quantità maggiore non rimane in sospensione con il solo gorgogliamento di aria.

Fotocatalizzatore e ultrasuoni

La prima prova con TiO_2 riguarda la valutazione del suo accoppiamento agli US e degli effetti della sua concentrazione sulla degradazione della solita soluzione a cinque componenti, allo scopo di stimare eventuali effetti di assorbimento dei contaminanti.

Da ricerche di letteratura,⁵⁴ l'aggiunta di biossido di titanio in sistemi di ossidazione avanzata ad ultrasuoni migliora la degradazione di composti fenolici o derivati; questo miglioramento è proporzionale alla concentrazione di catalizzatore aggiunto, fino ad una quantità limite, che varia in base alle condizioni sperimentali (frequenza e potenza degli ultrasuoni cambiano la quantità di catalizzatore che rimane in sospensione).

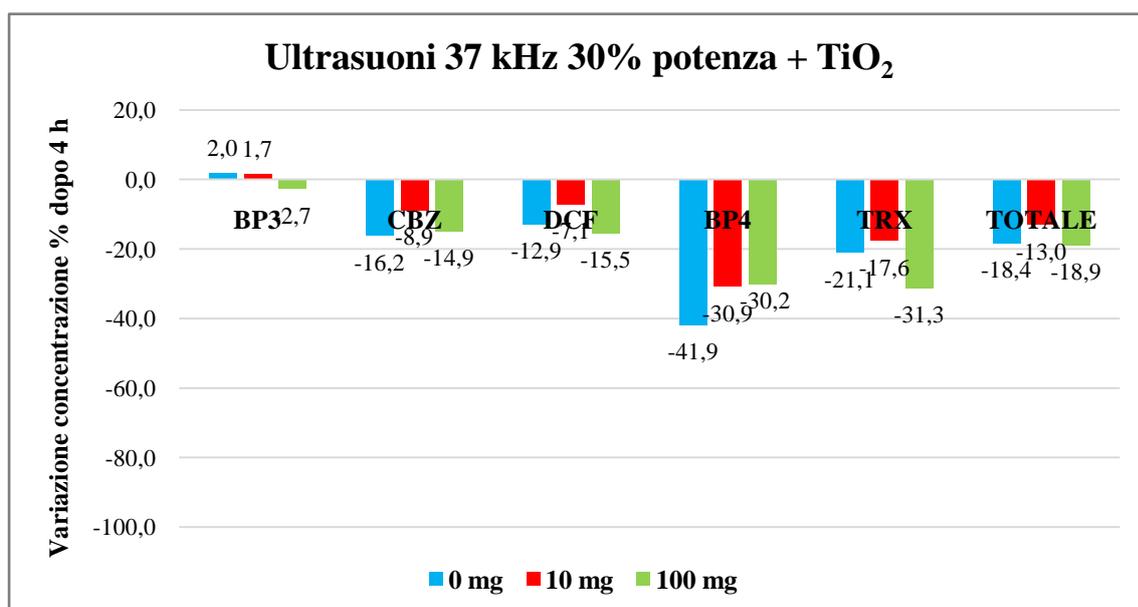


Figura 40: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 37 kHz 30% potenza + TiO₂.

La Figura 40 mostra che l'aggiunta di diverse concentrazioni di TiO₂ mediamente non influenza l'efficacia della degradazione con US, mentre in letteratura si trovano studi che dimostrerebbero come l'uso di biossido di titanio aumenterebbe sensibilmente l'efficacia degli ultrasuoni. Probabilmente questa discrepanza può essere dovuta alle diverse condizioni sperimentali (geometria della cella, forma e dimensioni delle particelle in sospensione, ecc.) ovvero all'utilizzo di un bagno ad ultrasuoni a basse potenze, invece di un sonicatore a più alta potenza e volume di soluzione inferiore.

Fotocatalizzatore e radiazione ultravioletta

In questi esperimenti è stata aggiunta una quantità di 10 mg L⁻¹ di fotocatalizzatore, che veniva dispersa omogeneamente all'interno della soluzione utilizzando gli ultrasuoni per 10 minuti. Non è stato possibile aggiungere quantità superiori di fotocatalizzatore, in quanto non sarebbe rimasto in sospensione con il solo gorgogliamento di aria, come dimostrato in precedenza.

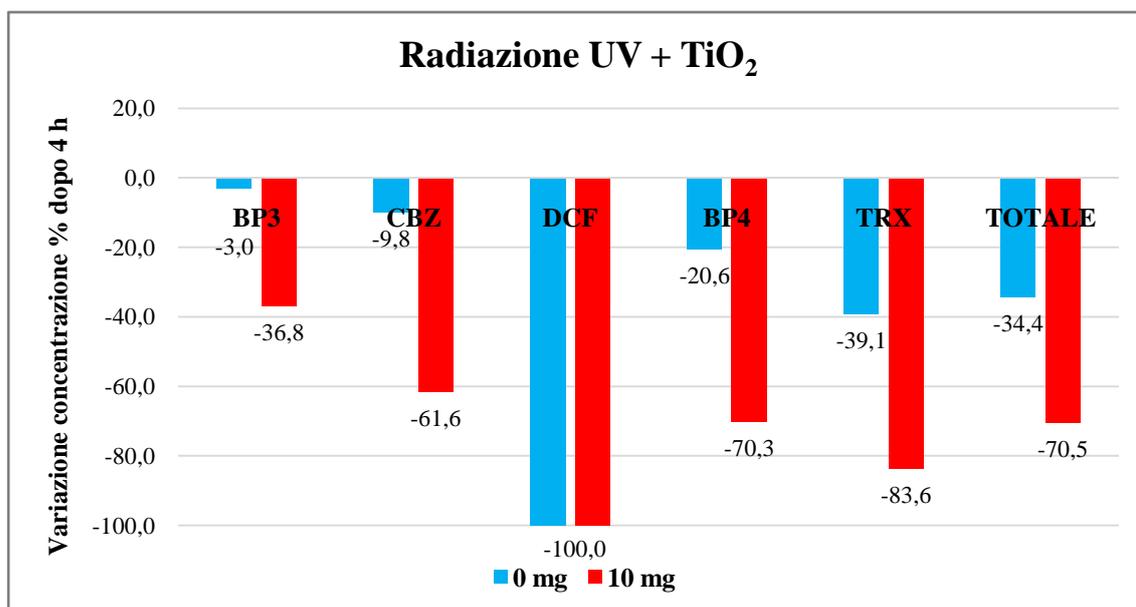


Figura 41: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con UV + TiO₂.

In Figura 41 si può vedere come l'aggiunta di biossido di titanio alla soluzione irraggiata con radiazione ultravioletta, seppur in piccola quantità (10 mg L⁻¹), accelera la degradazione dei componenti permettendo di ottenere, dopo 4 ore di trattamento, un raddoppio della percentuale di degradazione complessiva.

Fotocatalizzatore e tecniche combinate ultrasuoni-ultravioletto

Dopo aver visto come le tecniche combinate siano in grado di accelerare le degradazioni dei componenti della miscela, sono state effettuate prove con aggiunta di biossido di titanio. Sono stati valutati gli effetti della variazione di due parametri, ovvero la diversa frequenza degli ultrasuoni e la concentrazione di fotocatalizzatore.

Effetto della diversa frequenza degli ultrasuoni

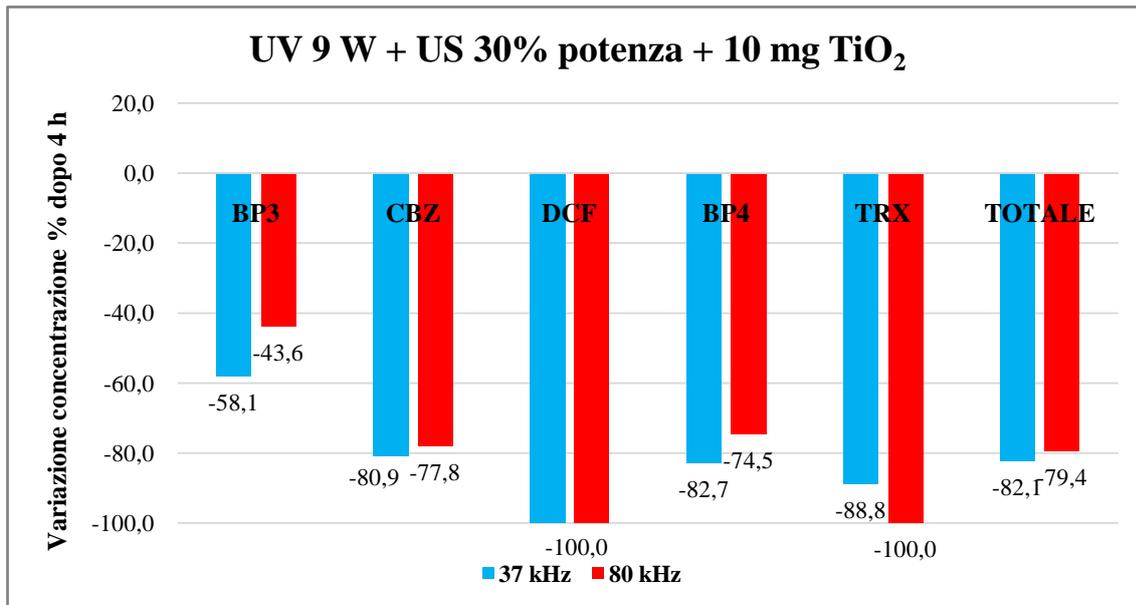


Figura 42: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con tecniche combinate con radiazione UV, US 30% potenza e 10 mg TiO₂.

La Figura 42 indica che non c'è una sostanziale differenza tra le due condizioni sperimentali, mentre –dal punto di vista dei consumi energetici– con gli ultrasuoni a 80 kHz si ha il risparmio del 10%, corrispondente a 1 kWh g⁻¹ (Figura 43) che è comunque al limite dell'incertezza sull'analisi dei contaminanti.

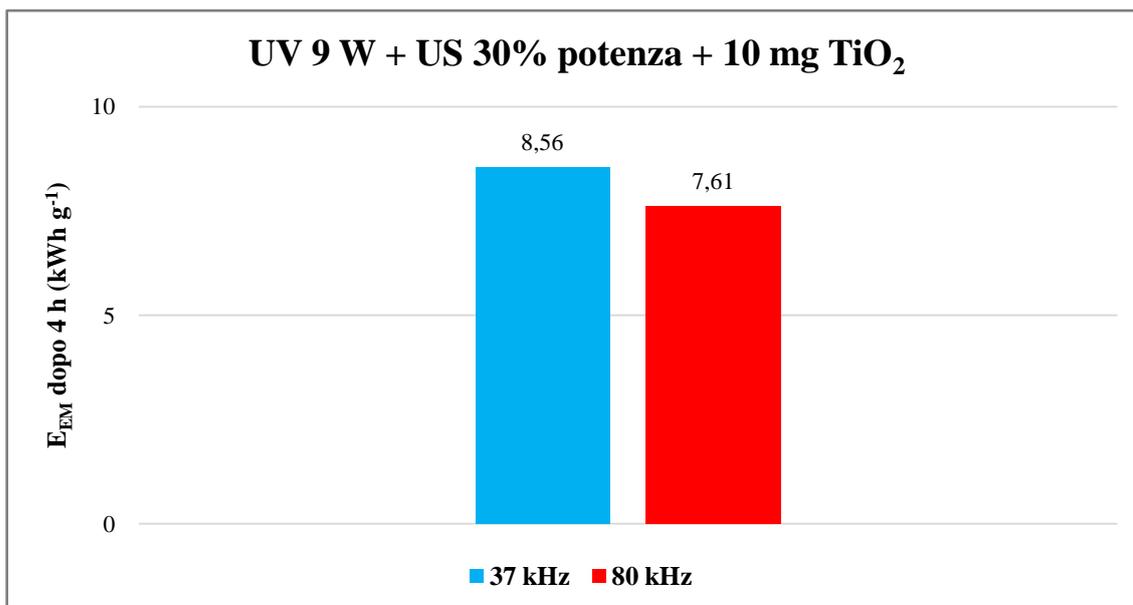


Figura 43: consumi energetici tecniche combinate UV + US + TiO₂.

Effetto della diversa concentrazione di titanio

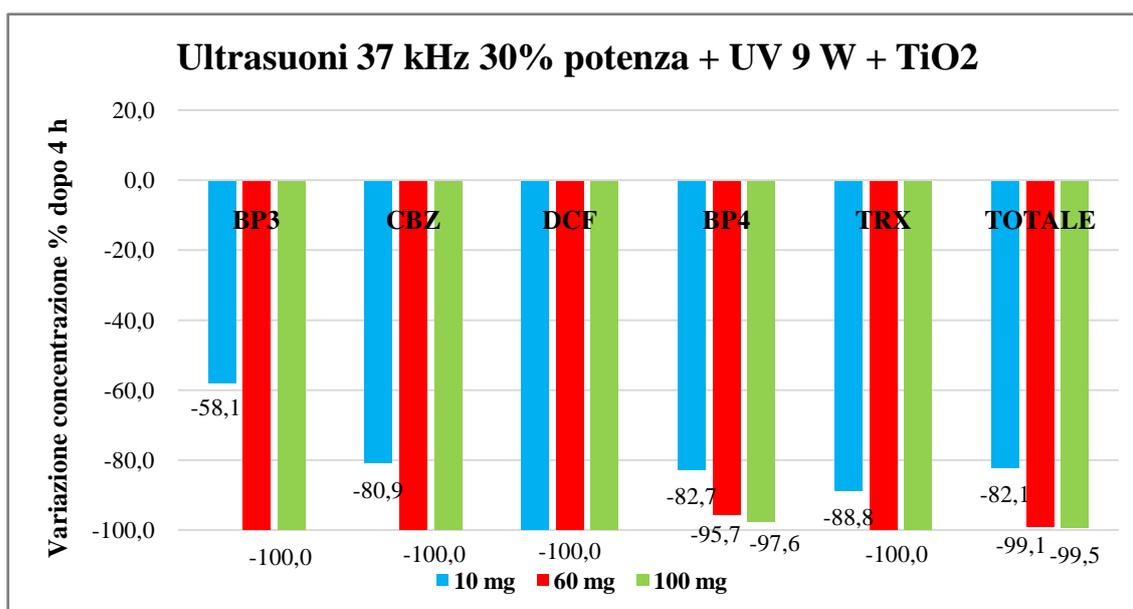


Figura 44: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con tecniche combinate UV 9 W + US 37 kHz 30% potenza + TiO₂.

La Figura 44 evidenzia che la degradazione migliora e diventa completa passando da una concentrazione di 10 mg a 60 mg di TiO₂; l'ulteriore aumento della concentrazione di fotocatalizzatore (100 mg L⁻¹) risulta dunque non necessaria, anche perché gli ultrasuoni a bassa potenza non permettono di mantenere il catalizzatore in sospensione e questo porta ad una diminuzione della sua attività fotocatalitica.

Trattamenti con acqua ossigenata

Prima di aggiungere l'acqua ossigenata ai sistemi UV e US, in concentrazione di 13 mmol L⁻¹, è stata effettuata una prova in bianco per verificare se la sola acqua ossigenata è in grado di ossidare i singoli composti.

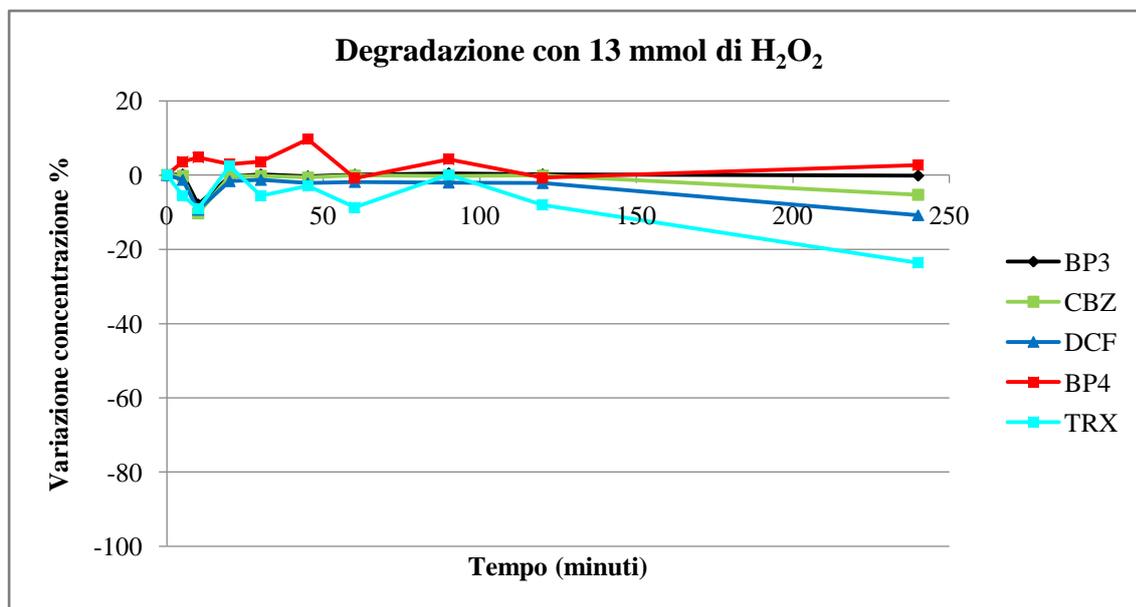


Figura 45: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con acqua ossigenata.

La Figura 45 non riporta sostanziali variazioni di concentrazione dei cinque componenti della miscela, dimostrando che essi non sono stati ossidati dall'acqua ossigenata, eccetto che per il TRX, del quale si osserva una diminuzione percentuale del 24% dopo 4 ore.

È stato quindi indagato l'effetto dell'acqua ossigenata in combinazione con gli ultrasuoni, con la radiazione ultravioletta e con la loro combinazione.

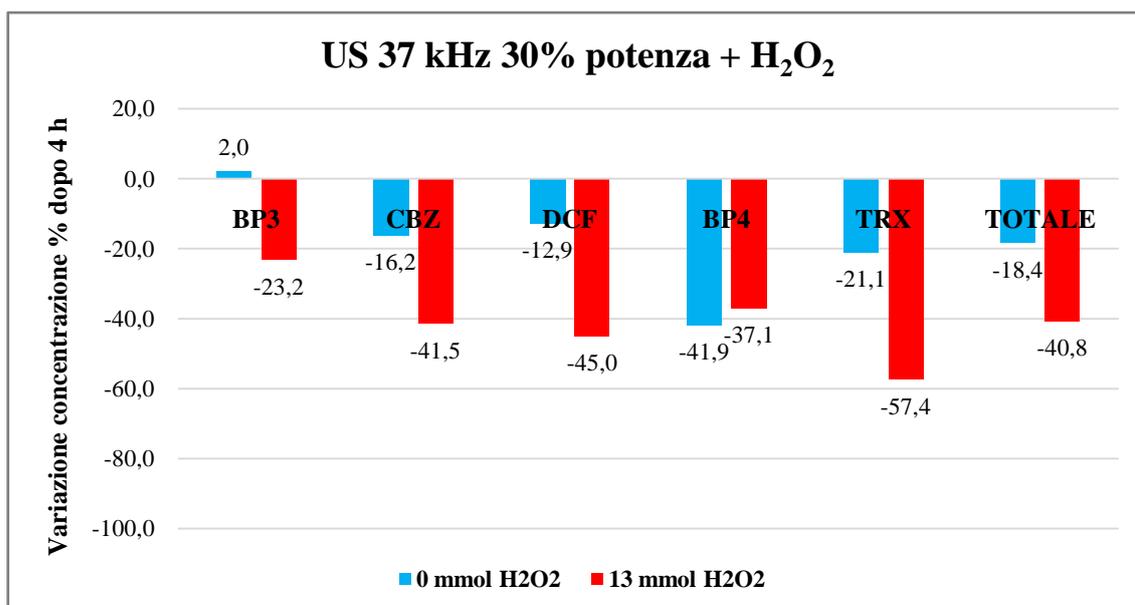


Figura 46: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 37 kHz 30% potenza + H₂O₂.

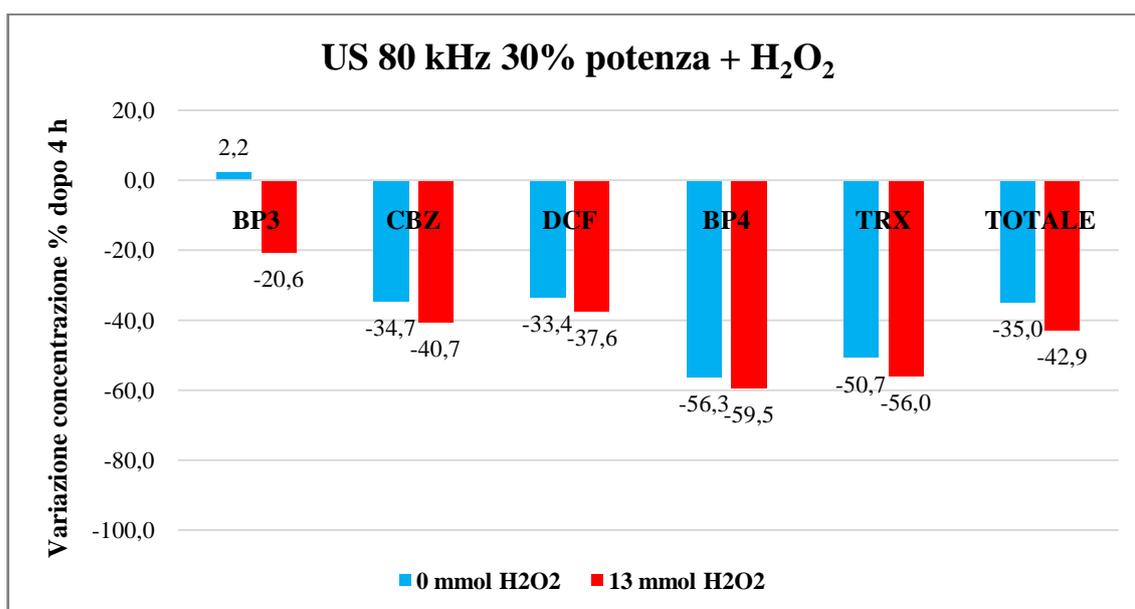


Figura 47: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con US 80 kHz 30% potenza + H₂O₂.

Da Figura 46 e 47 si vede come l'acqua ossigenata in combinazione con gli ultrasuoni a diverse frequenze abbia effetti diversi sulle singole molecole, anche se complessivamente dopo 4 ore si giunge a degradazioni totali analoghe.

A 37 kHz l'acqua ossigenata accelera la degradazione di BP3, CBZ, DCF e TRX, mentre il BP4 non risente dell'additivo. A 80 kHz, invece, le degradazioni dei componenti sono simili, eccetto che per il BP3, che mostra un decremento del 21% quando con i soli ultrasuoni la sua concentrazione restava praticamente inalterata.

L'effetto della diversa frequenza degli ultrasuoni sembra essere trascurabile, tranne che per il BP4, dove con 80 kHz la degradazione aumenta del 22%.

Infine sono state studiate le tecniche combinate UV + US + H₂O₂.

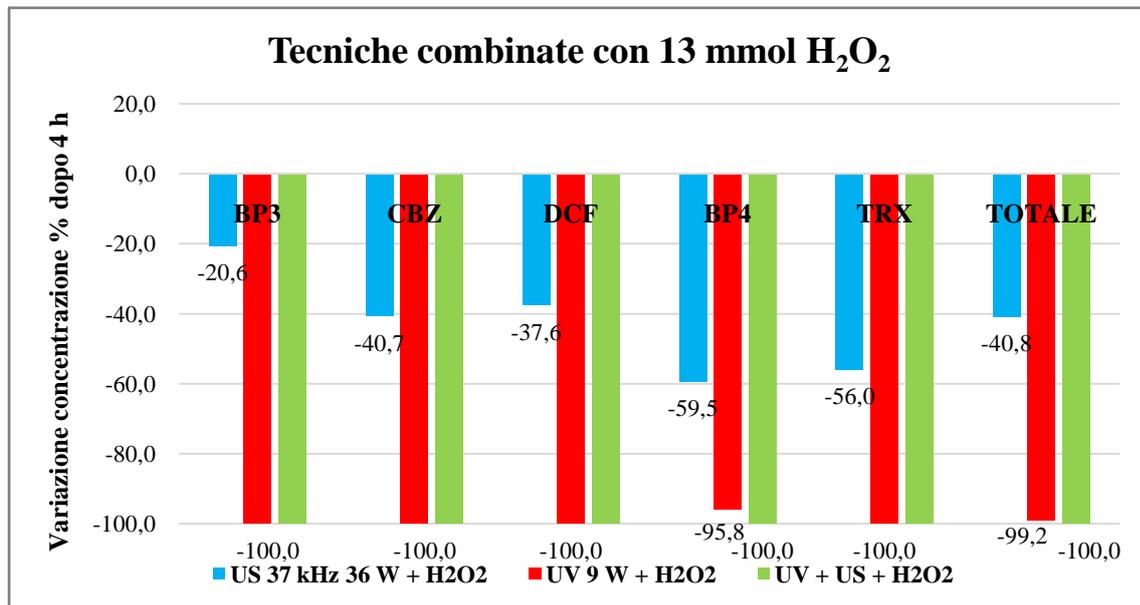


Figura 48: variazione della concentrazione dei contaminanti dopo 4 ore di trattamento con tecniche combinate con 13 mmol acqua ossigenata.

Dalla Figura 48 emerge che le tecniche combinate UV + US + H₂O₂ non migliorano significativamente la degradazione della molecola se paragonate alla tecnica UV + H₂O₂, quindi ne peggiorano i consumi energetici, come illustrato in Figura 49.

Da Figura 49 si rileva anche che nei trattamenti in cui la degradazione degli inquinanti è completa, l'energia consumata per unità di massa degradata dovrebbe essere valutata nel momento in cui i contaminanti sono scomparsi, tuttavia, pensando di applicare questi calcoli a matrici reali in cui il contenuto di composti organici non può essere mai annullato completamente, è comunque necessario fissare un intervallo di tempo convenzionale per la determinazione dei consumi energetici.

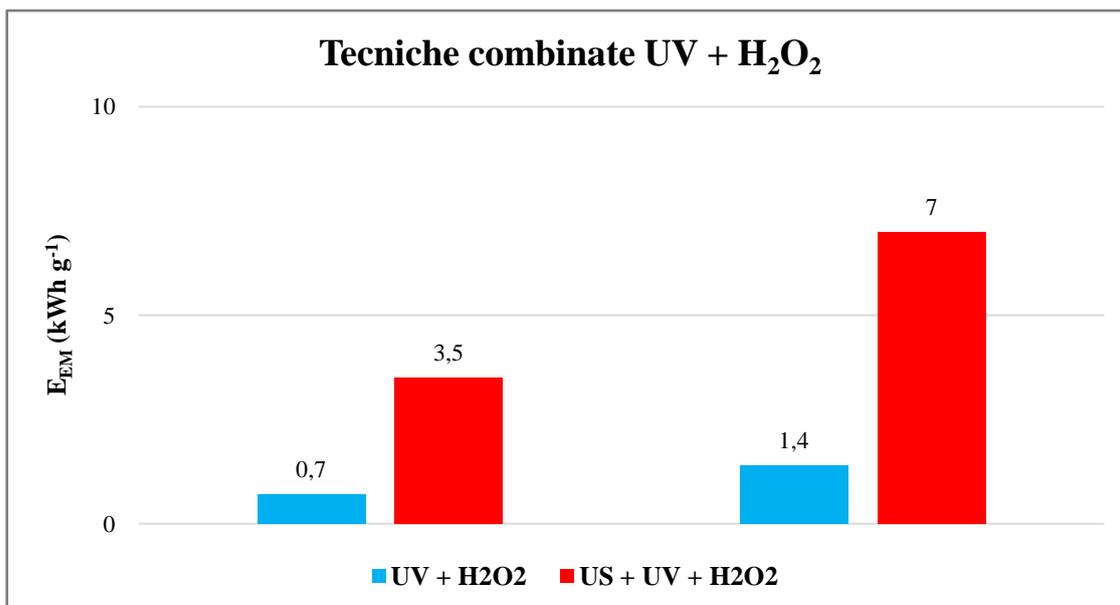


Figura 49: consumi energetici delle tecniche combinate con acqua ossigenata dopo 2 ore (sinistra) e 4 ore (destra).

CONCLUSIONI

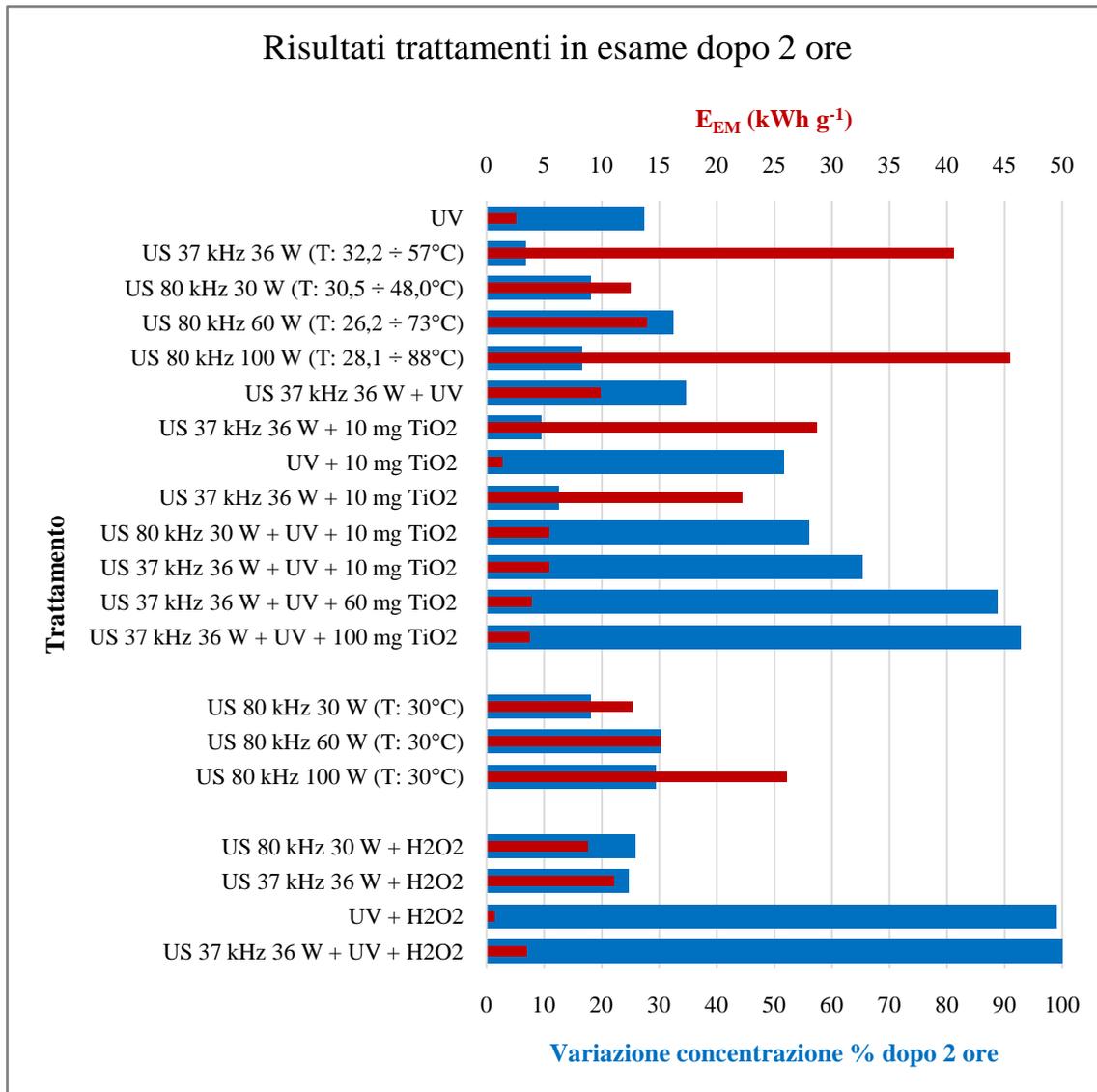


Figura 50: variazione di concentrazione complessiva dei contaminanti e spesa energetica dopo 2 ore. Ove non indicato, gli esperimenti sono stati eseguiti con una rampa di temperatura da 30 a 55°C in 4 ore, la radiazione UV è fornita da una lampada di potenza 9 W e la quantità di H₂O₂ aggiunta è di 13 mmol L⁻¹.

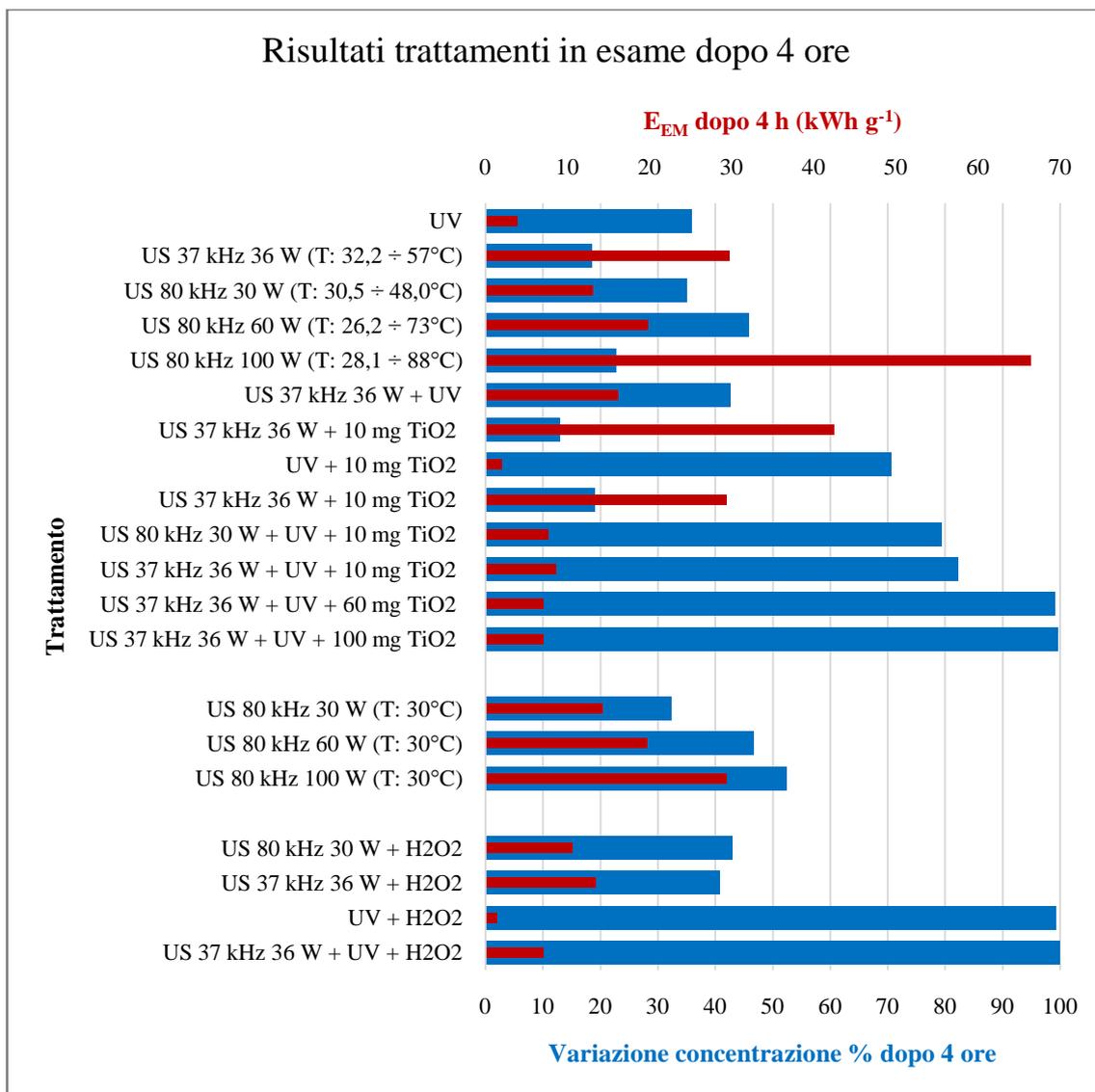


Figura 51: variazione di concentrazione complessiva dei contaminanti e spesa energetica dopo 4 ore. Ove non indicato, gli esperimenti sono stati eseguiti con una rampa di temperatura da 30 a 55°C in 4 ore, la radiazione UV è fornita da una lampada di potenza 9 W e la quantità di H₂O₂ aggiunta è di 13 mmol L⁻¹.

Figura 50 e Figura 51 riportano, sotto forma di istogrammi, le variazioni di concentrazione totale dei contaminanti e l'energia consumata per la degradazione di un'unità di massa di contaminante* dopo 2 e 4 ore, rispettivamente, per tutti i trattamenti eseguiti nel corso di questo lavoro di tesi.

Da queste figure si possono fare diverse considerazioni.

*Nel computo della spesa energetica non è stata considerata la quantità di energia spesa per la sintesi del biossido di titanio, dell'acqua ossigenata, della sorgente di ultrasuoni, ecc., come viene fatto, invece, nei calcoli di valutazione del ciclo di vita (*Life Cycle Assessment*, norme ISO 14040 e 14044), del quale il valore E_{EM} rappresenta solo uno dei parametri. In tal senso, per effettuare un confronto corretto, sarebbe necessario uno studio di LCA, ma questo esula dagli scopi della presente tesi.

Per quanto riguarda i sistemi combinati con UV che prevedono l'uso degli ultrasuoni, questi non sembrano essere vantaggiosi industrialmente, in quanto –benché si abbia un aumento della velocità di degradazione dei componenti– si assiste contemporaneamente ad un aumento dei consumi energetici.

Rispetto agli ultrasuoni, i sistemi che prevedono l'utilizzo di radiazione ultravioletta, invece, uniscono bassi consumi energetici e soddisfacente degradazione delle molecole; nei casi in cui, poi, si aggiungano un fotocatalizzatore o acqua ossigenata, si arriva a raggiungere la completa degradazione delle molecole studiate.

Si può quindi concludere che i trattamenti più convenienti sul piano energetico sono UV + 10 mg L⁻¹ TiO₂ e UV + H₂O₂; in quest'ultimo caso comunque si deve considerare che il "costo energetico" della produzione di perossido d'idrogeno non è stato inserito nel calcolo.

Nel dettaglio si riportano le cinetiche di degradazione dei cinque componenti relativamente a questi due esperimenti.

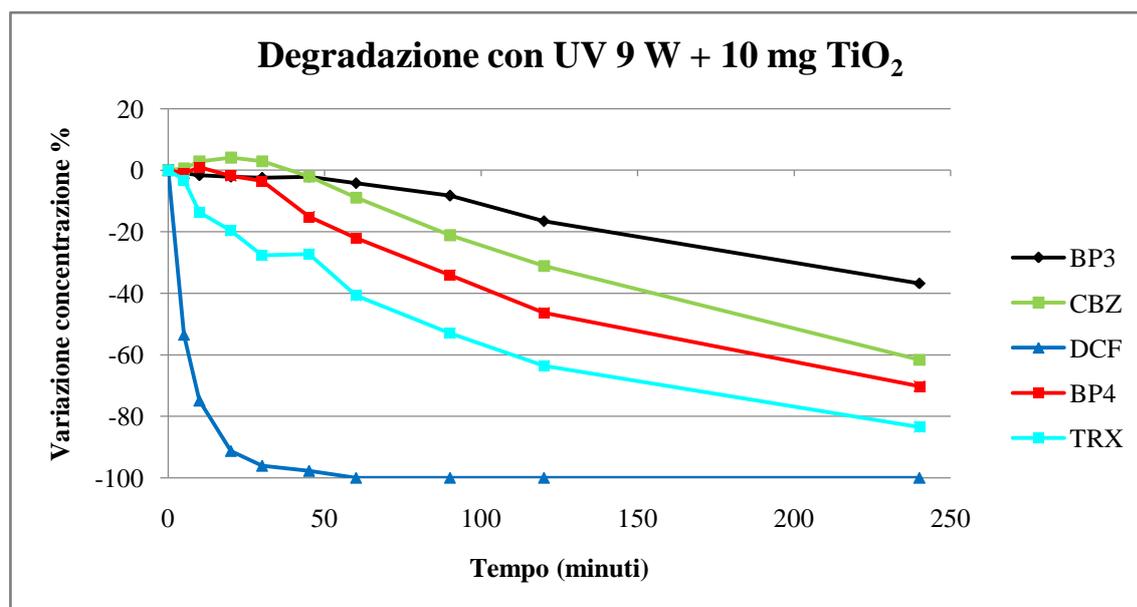


Figura 52: degradazione dei contaminanti mediante fotocatalisi eterogenea.

DCF, di cui la fotolisi è nota,⁵⁵ mostra una rapida degradazione che segue una cinetica di primo ordine tipica dei processi di fotolisi. Le altre molecole, dopo un periodo d'induzione, seguono una cinetica di ordine zero limitata quindi dalla produzione di radicali sul fotocatalizzatore. Fa eccezione TRX che sembra mostrare una cinetica di primo ordine che potrebbe essere ricondotta alla sua natura anfifilica e quindi ad un comportamento diverso dalle altre molecole nelle reazioni in fase eterogenea.

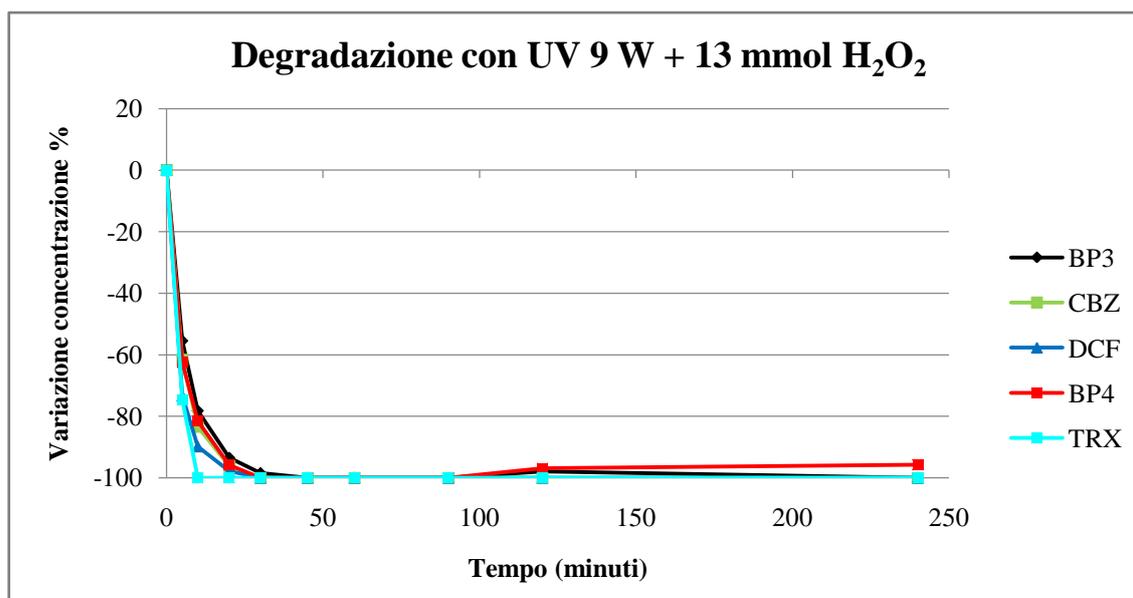


Figura 53: risultati UV 9 W + H₂O₂.

Con l'aggiunta di acqua ossigenata, tutte le molecole mostrano un decadimento approssimabile ad un esponenziale e la loro concentrazione è quasi nulla dopo 50 minuti di trattamento.

I consumi energetici dopo 4 ore sono di 2,0 kWh g⁻¹ per la fotocatalisi eterogenea e 1,4 kWh g⁻¹ per il trattamento UV + H₂O₂. Dopo 60 minuti di trattamento UV + H₂O₂ si ottiene un livello di abbattimento dei contaminanti paragonabile a quello dopo 4 ore con UV + TiO₂ con un consumo energetico di 0,4 kWh g⁻¹. Per la scelta tra queste due tecniche si deve quindi valutare se il "costo energetico" di 0,44 g di H₂O₂ per ogni grammo di contaminanti abbattuti è paragonabile all'energia risparmiata per 3 ore di minor utilizzo della lampada UV (27 Wh).

Inoltre, per quanto riguarda la scelta di uno o dell'altro, interverranno altre considerazioni, riguardo la sicurezza del processo, i costi di investimento e dei materiali, i volumi da trattare e i limiti da rispettare per le concentrazioni di inquinante residuo.

BIBLIOGRAFIA

1The United Nations World Water Development Report 2015, Water for a sustainable world. <http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002318/231823E.pdf> (last update, September 2015).

2UNESCO's contribution to The United Nations World Water Development Report 2015, Facing the challenges- case studies and indicators.<http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002321/232179E.pdf> (last update, September 2015).

3<http://www.unep.org/dewa/vitalwater/article32.html> (last update, September 2015)

4WWAP, dati da FAO AQUASTAT database <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/index.stm>.

5Alavian et al. (2009) Water and Climate Change: Understanding the Risks and Making Climate -Smart Investment Decisions. The World Bank. November.<http://siteresources.worldbank.org/EXTNTFPSI/Resources/DPWaterClimateChangeweblarge.pdf> (last update, September 2015).

6 OECD (2012a, Fig. 5.4, p. 217, output from IMAGE). OECD Environmental Outlook to 2050 © OECD.

7The United Nations World Water Development Report 2014, Water and energy. <http://unesdoc.unesco.org/images/0022/002257/225741e.pdf> (last update, September 2015).

8Alexandratos, N., Bruinsma, J., Global Perspective Studies Team, World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision, FAO Agricultural Development Economics Division.<http://www.fao.org/docrep/016/ap106e/ap106e.pdf> (last update, September 2015).

9World Development Report 2012, Gender Equality and Development, The World Bank.<https://siteresources.worldbank.org/INTWDR2012/Resources/7778105-1299699968583/7786210-1315936222006/Complete-Report.pdf> (last update, September 2015).

10International Energy Agency 2012 Annual Report.https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2013_AnnualReport.pdf (last update, September 2015).

11Technology roadmap, carbon capture and storage, International Energy Agency, 2013 edition.

-
- <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technologyroadmapcarboncaptureandstorage.pdf> (last update, September 2015).
- 12 Development Co-operation Report 2012: Lessons in linking sustainability and development, OECD, DOI:10.1787/dcr-2012-en.
- 13 Progress on sanitation and drinking-water -2014 update. © World Health Organization and UNICEF 2014. http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/112727/1/9789241507240_eng.pdf?ua=1 (last update, September 2015).
- 14 UNEP annual report 2010, <http://www.unep.org/annualreport/2010/> (last update, September 2015).
- 15 Coping with water scarcity, challenge of the twenty-first century, UN Water 2007. <http://www.fao.org/nr/water/docs/escarcity.pdf> (last update, September 2015).
- 16 Water for Food, Water for Life: A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture (Earthscan, 2007), http://www.fao.org/nr/water/docs/summary_synthesisbook.pdf (last update, September 2015).
- 17 General Comment No. 15: The Right to Water (Arts. 11 and 12 of the Covenant) UN Committee on Economic, Social and Cultural Rights (CESCR), UN Economic and Social Council, 20 January 2003.
- 18 Definizione dell'Agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti d'America.
- 19 Meffe, R. and I. de Bustamante (2014). "Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy." *Science of the Total Environment* 481: 280-295.
- 20 Baird, Chimica ambientale, Zanichelli, 1997.
- 21 Hignite, C. and D. L. Azarnoff (1977). "Drugs and drug metabolites as environmental contaminants - chlorophenoxyisobutyrate and salicylic-acid in sewage water effluent." *Life Sciences* 20(2): 337-341.
- 22 Heberer, T. (2002). "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data." *Toxicology Letters* 131(1-2): 5-17.
- 23 Zuccato, E., D. Calamari, et al. (2000). "Presence of therapeutic drugs in the environment." *The Lancet* 355(9217): 1789-1790.

-
- 24 Castiglioni, S., R. Bagnati, et al. (2006). "Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy." *Environmental Science & Technology* 40(1): 357-363.
- 25 Halling-Sørensen, B., S. Nors Nielsen, et al. (1998). "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review." *Chemosphere* 36(2): 357-393.
- 26 Zuccato E, Castiglioni S, Fanelli R, Bagnati R, Reitano G, Calamari D. Risk related to the discharge of pharmaceuticals in the environment: further research is needed. In: Kummerer K, ed. *Pharmaceuticals in the environment*. 2nd edition. Berlin: Springer-Verlag, 2004.
- 27 Buser, H. R., M. D. Müller, et al. (1998). "Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea." *Environmental Science & Technology* 32(1): 188-192.
- 28 Calamari, D., E. Zuccato, et al. (2003). "Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy." *Environmental Science & Technology* 37(7): 1241-1248.
- 29 Kummerer, K., (2004). "Resistance in the environment." *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 54, 311–320. DOI: 10.1093/jac/dkh325
- 30 Pomati, F., Castiglioni, S., Zuccato, E., Fanelli, R., Rossetti, C., Calamari, D., (2006). "Effects of environmental contamination by therapeutic drugs on human embryonic cells" *Environ Sci Technol* 40 (7): 2442-7. DOI: 10.1021/es051715a.
- 31 Jobling, S., R. Williams, et al. (2006). "Predicted exposures to steroid estrogens in UK rivers correlate with widespread sexual disruption in wild fish populations." *Environmental Health Perspectives* 114: 32-39.
- 32 Masotti Luigi, *Depurazione delle acque: tecniche ed impianti per il trattamento delle acque di rifiuto*, Calderini editore, 1996.
- 33 Wardman, P. (1989). "Reduction potentials of one-electron couples involving free-radicals in aqueous-solution." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18(4): 1637-1755.
- 34 Andreozzi, R., V. Caprio, et al. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." *Catalysis Today* 53(1): 51-59.
- 35 Tijani, J. O., O. O. Fatoba, et al. (2014). "A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water." *Water Air and Soil Pollution* 225(9).

-
- 36 Ohno, T., K. Sarukawa, et al. (2001). "Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution." *Journal of Physical Chemistry B* 105(12): 2417-2420.
- 37 Herrmann, J. M. (2005). "Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications." *Topics in Catalysis* 34(1-4): 49-65.
- 38 F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc. Series A* 147 (1934) 332.
- 39 Legrini, O., E. Oliveros, et al. (1993). "Photochemical processes for water-treatment." *Chemical Reviews* 93(2): 671-698.
- 40 The Chemical Effects of Ultrasound, K. Suslick, *SCIENTIFIC AMERICAN* February 1989.
- 41 T. Leighton, *the Acoustic bubble*, Academic press, London, 1994.
- 42 The chemistry of ultrasound, K. S. Suslick from *The Yearbook of Science & the Future* 1994; *Encyclopaedia Britannica*: Chicago, 1994; pp 138-155.
- 43 Flannigan, D. J. and K. S. Suslick (2010). "Inertially confined plasma in an imploding bubble." *Nature Physics* 6(8): 598-601.
- 44 L. Rosenberg, *Ultrasonics News*, 1960, 4, 4.
- 45 J. P. L. a. T. J. Mason, in *Sonochemistry: Application and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horwood Ltd, 1989, p. 248.
- 46 Shimizu, N., K. Ninomiya, et al. (2010). "Potential uses of titanium dioxide in conjunction with ultrasound for improved disinfection." *Biochemical Engineering Journal* 48(3): 416-423.
- 47 de la Hoz, A., A. Diaz-Ortiz, et al. (2005). "Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects." *Chemical Society Reviews* 34(2): 164-178.
- 48 Horikoshi, S. and N. Serpone (2014). "On the influence of the microwaves' thermal and non-thermal effects in titanium photoassisted reactions." *Catalysis Today* 224: 225-235.
- 49 *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 4, pp. 627-637, 2001. © 2001 IUPAC.
- 50 Y.J. Zhang, S.U. Geissen and C. Gal, *Chemosphere*, 2008, 73, 1151-1161.
- 51 B. Czech and W. Cwikla-Bundyra, *Water Air Soli Pollut.*, 2012, 223, 4813-4822.
- 52 R.M. Sellers *The Analyst* 1980, 105, 950-954.
- 53 Mishra, K. P. and P. R. Gogate (2011). "Intensification of sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol at pilot scale capacity." *Ultrasonics Sonochemistry* 18(3): 739-744.

54 Kobayashi, D., Shimakage, K., Honma, C., Matsumoto, H., Otake, K. and Shono, A. (2015) Effect of Particle Addition on Ultrasonic Degradation Reaction Rate. Open Journal of Acoustics, 5, 67-72. <http://dx.doi.org/10.4236/oja.2015.53006>

55 Kim, I.-Y.; Kim, M.-K.; Yoon, Y.; Im, J.-K.; Zoh, K.-D. Desalination and Water Treatment 2014, 52, 6211.