

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base  
Università degli Studi di Napoli Federico II

Tesi di laurea triennale in  
Ingegneria per l'ambiente e il territorio  
**“Disinfezione di acque reflue con l’ozono:  
formazione di sottoprodotti”**

Relatore:

Prof. Giuseppe D’Antonio

Correlatore:

Prof. Massimiliano Fabbricino

Candidata:

Cinzia Mariacarmela Fatigati

N49/556

Anno accademico 2014/2015

**L'obiettivo della tesi** è quello di analizzare i **sottoprodotti di disinfezione** che si formano utilizzando l'ozono come disinfettante per il trattamento di acque reflue urbane.

I processi di disinfezione possono dare luogo alla formazione di sottoprodotti ottenuti dalla reazione tra gli agenti utilizzati, in questo caso l'ozono e le sostanze organiche e inorganiche contenute nell'effluente.

### **Sottoprodotti dell'ozono:**

- Composti organici ➡ - Aldeide  
- Acidi carbossilici
- Composti inorganici ➡ - Bromato ( $\text{BrO}_3^-$ )
- Composti organici bromurati ➡ - Bromoformio ( $\text{HCBBr}_3$ )



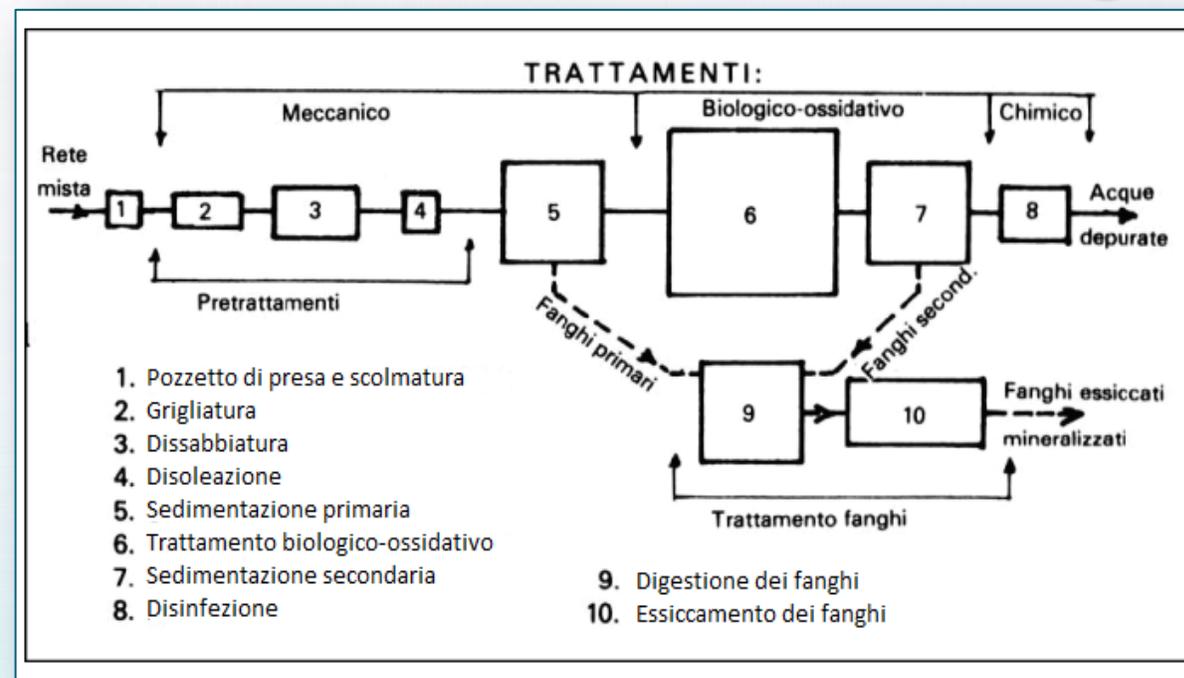
# Trattamenti di depurazione delle acque reflue

I trattamenti di depurazione delle acque reflue si distinguono in:

- **preliminari;**
- **primari;**
- **secondari;**
- **terziari** ➔ **Disinfezione**

Trattamento	Inquinamento da	Depurazione mediante
<b>Meccanico</b>	Materiali grossolani	Grigliatura
	Sostanze sedimentabili pesanti inerti o quasi inerti	Dissabbiatura
	Sostanze galleggianti (oli e grassi)	Disoleazione
	Sostanze organiche sedimentabili	Decantazione
<b>Biologico</b>	Sostanze organiche in sospensione non decantabili (colloidi, microrganismi)	Proc. biologici ossidativi
	Sostanze organiche disciolte (zuccheri, saponi)	
<b>Chimico</b>	Sostanze inorganiche disciolte (acidi, sali) Agenti Patogeni	Proc. Chimici e termici

*Inquinanti tipici dei liquami e rispettivi metodi di trattamento*



*Schema di un impianto di trattamento a colture adese*

# Indicatori microbiologici e valutazione della qualità

Il processo di disinfezione delle acque reflue è un trattamento che **mira a ridurre la concentrazione di batteri, virus e parassiti ad un livello che assicuri un'adeguata sicurezza igienica.**

La qualità microbiologica delle acque reflue depurate, sia nel caso in cui siano semplicemente smaltite, sia nel caso in cui siano riutilizzate, è fissata da standard di qualità nazionali e internazionali.

La legislazione italiana, attualmente in vigore per quanto concerne lo smaltimento è il **D.Lgs 152/99** successivamente aggiornato con il **D.Lgs 258/00**.

**Escherichia Coli non superiori a 5000 UCF/100ml**

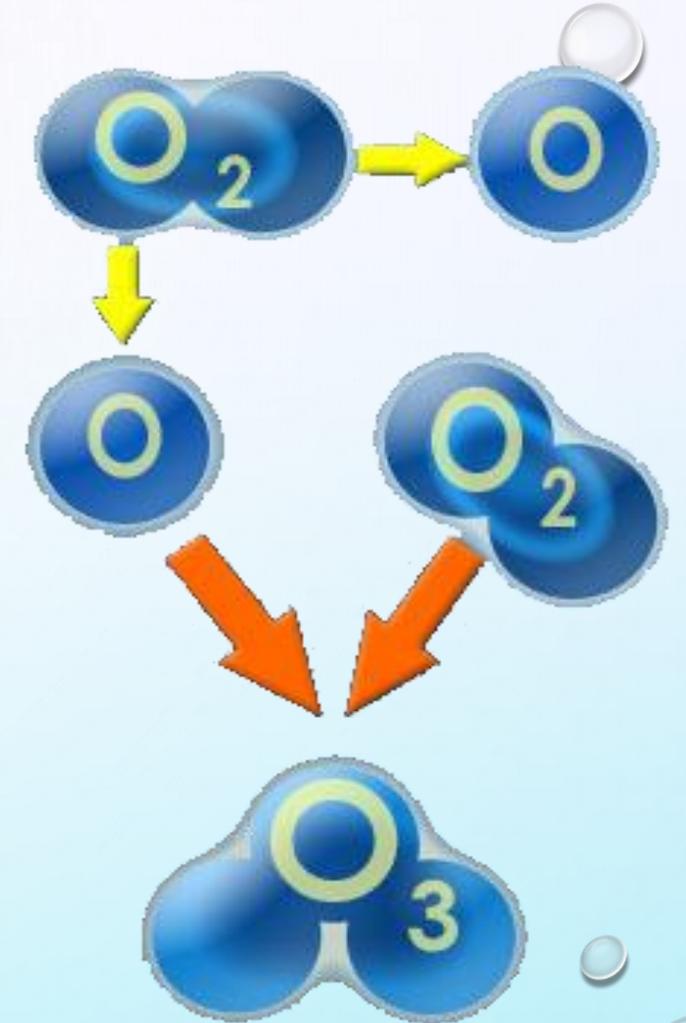
D. Lgs. 152/99	D. Lgs. 258/00
<p><u>Riferimento: Allegato 5 - Limiti di emissione degli scarichi idrici - Parte 3 - Indicazioni generali</u> Tutti gli impianti dovranno avere obbligatoriamente un trattamento di disinfezione, sia per far fronte alle eventuali emergenze relative a situazioni di rischio sanitario sia per garantire il raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientali ovvero gli usi esistenti per il corpo idrico ricettore.</p>	<p><u>Riferimento: Allegato 5 - Limiti di emissione degli scarichi idrici - Parte 3 - Indicazioni generali</u> Tutti gli impianti di trattamento delle acque reflue urbane, con potenzialità superiore a 2.000 abitanti equivalenti, ad esclusione degli impianti di trattamento che applicano tecnologie depurative di tipo naturale quali la fitodepurazione ed il lagunaggio, dovranno avere obbligatoriamente un trattamento di disinfezione. Tale trattamento dovrà, nei limiti del possibile, evitare l'utilizzo e modalità di utilizzo di prodotti chimici, quali ad es. l'ipoclorito o il cloro gassoso, tali da comportare problemi ambientali e/o problemi sanitari causati dalla formazione di sostanze tossiche...</p>
<p><u>In sede di approvazione del progetto (...)</u> l'Autorità competente fisserà il limite opportuno relativo al parametro "Escherichia coli" espresso come UFC/100 ml.</p>	<p><u>In sede di autorizzazione allo scarico,</u> l'autorità competente: ... b) fisserà il limite opportuno relativo al parametro "Escherichia coli" espresso come UFC/100 ml. Si consiglia un limite non superiore a 5 000 UFC/100 ml.</p>
<p><u>Tabella 3. Valori limite di emissione in acque superficiali e in fognatura</u> Per il parametro N° 50 "Escherichia Coli" viene fissata l'unità di misura UFC/100 ml e nella nota N° 6 si precisa: <u>All'atto dell'approvazione dell'impianto per il trattamento di acque reflue urbane,</u> da parte dell'autorità competente andrà fissato il limite più opportuno in relazione alla situazione ambientale e igienico sanitaria del corpo idrico ricettore e agli usi esistenti. Si consiglia un limite non superiore ai 5 000 UFC/100 ml.</p>	<p><u>Tabella 3. Valori limite di emissione in acque superficiali e in fognatura</u> Per il parametro N° 50 "Escherichia Coli" viene fissata l'unità di misura UFC/100 ml e nella nota N°4 si precisa: <u>In sede di autorizzazione allo scarico dell'impianto per il trattamento di acque reflue urbane,</u> da parte dell'autorità competente andrà fissato il limite più opportuno in relazione alla situazione ambientale e igienico sanitaria del corpo idrico ricettore e agli usi esistenti. Si consiglia un limite non superiore ai <b>5 000 UFC/100 ml.</b></p>

# Proprietà dell'ozono

- Forma allotropica dell'ossigeno;
- Ha un colore bluastro e un odore pungente;
- È altamente reattivo : **potenziale di ossido- riduzione di 2,07 Volt.**

Ozono	
Peso molecolare	48 g/mol
Punto di ebollizione (a 1013mbar)	161,5 K
Punto di fusione (a 1013 mbar)	80,6 K
Densità (a 1013 mbar, 0°C)	2,14 kg/m <sup>3</sup>
Valore massimo in ambiente consentito	0,1 ppm 0,2 mg/m <sup>3</sup> di aria
Soglia di percezione odore	0,1 ppm
Potenziale Redox	2,07 V

*Caratteristiche dell'ozono*



# Ossidazione dell'ozono

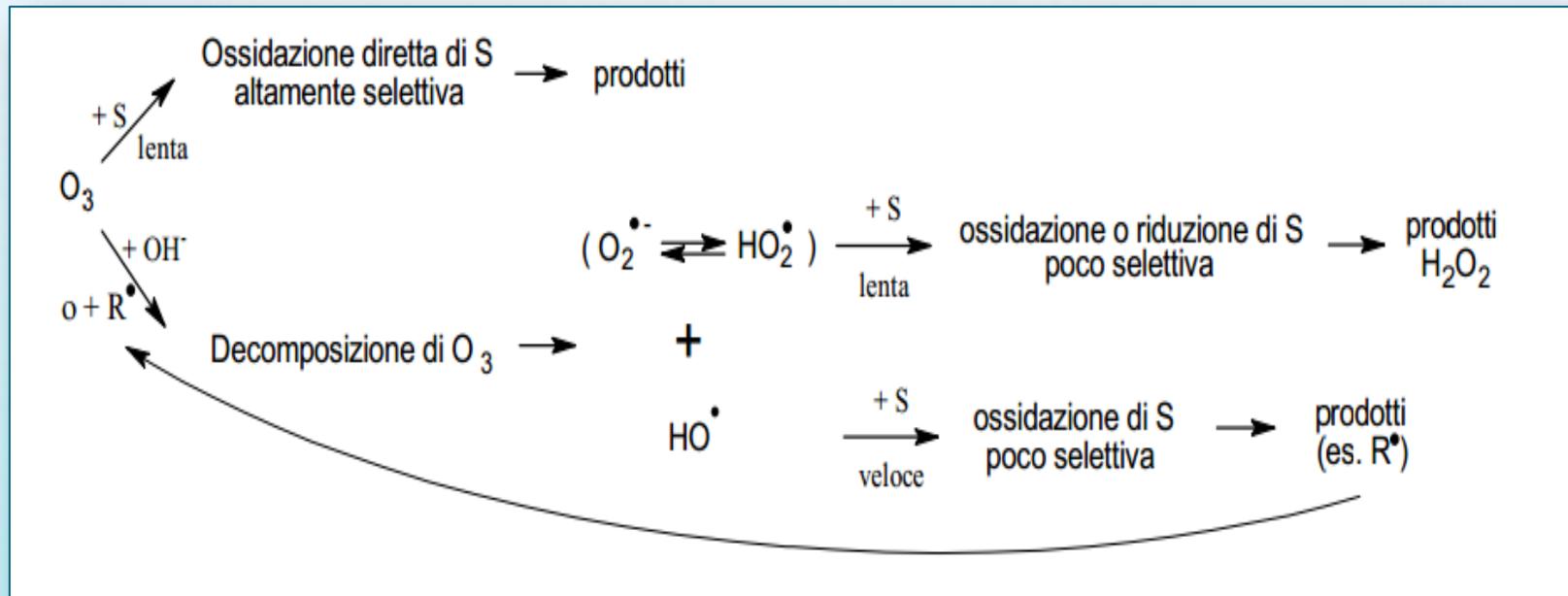
- L'azione dell'ozono si esplica mediante ossidazione chimica:

Molecola complessa

Ossidazione dell'ozono

Molecole più semplici

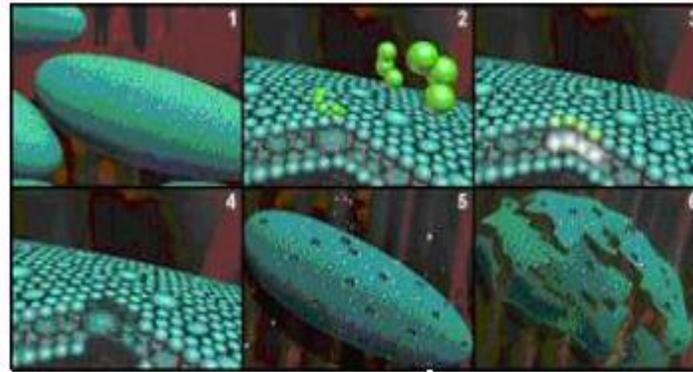
- L'ozono può ossidare e trasformare il substrato organico (S) attraverso un percorso diretto o indiretto.



*Ossidazione del substrato durante l'ozonizzazione dell'acqua e delle acque reflue*

# Disinfezione con l'ozono

- L'ozono è efficace a inattivare **un'ampia gamma di microrganismi**.



*Batteriolisi da ozono in 6 fasi (vedi sotto)*

Fasi di disinfezione dell'ozono:

- 1 – Animazione al computer di una cellula batterica
- 2 – Immagine di una molecola di ozono sul muro cellulare
- 3 – L'ozono penetra la parete cellulare e causa corrosione
- 4 – Immagine dell'effetto dell'ozono sulla parete cellulare
- 5 – Cellula batterica dopo che e' entrata in contatto con un certo numero di molecole di ozono
- 6 – Distruzione della cellula (lisi)

# Sottoprodotti della disinfezione

## Aldeidi

Formaldeide  
( $\text{H}_2\text{CO}$ )

Acetaldeide  
( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )

Gliossale  
( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ )

Metilgliossale  
( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ )

## Acidi carbossilici

Acido formico  
( $\text{HCOOH}$ )

Acido acetico  
( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

Acido gliossilico  
( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ )

Acido piruvico  
( $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ )

Acido mesossalico  
( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5$ )

## Sostanze inorganiche

Bromato  
( $\text{BrO}_3^-$ )

## Composti organici bromurati

Bromoformio  
( $\text{CHBr}_3$ )

## Sottoprodotti di disinfezione organici

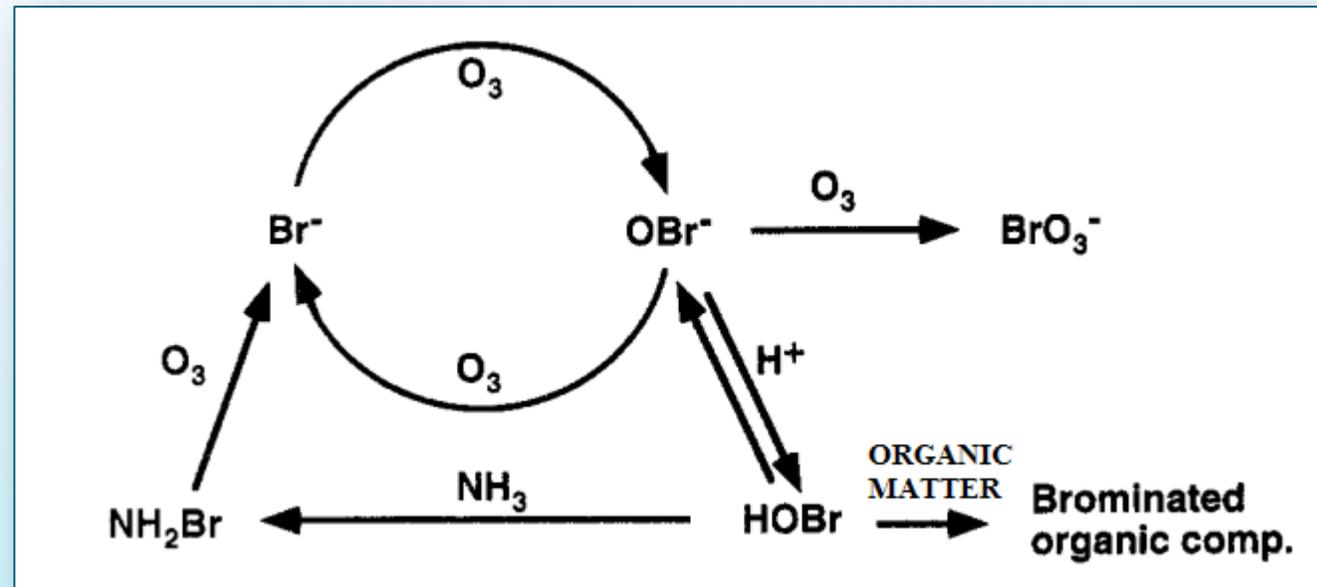
Le aldeidi, gli acidi carbossilici (ACA) formati dall'ossidazione della materia organica presente nelle acque reflue, possono essere rilevanti per diverse ragioni:

- Alcuni aldeidi sono **tossici** e sono stati classificati come **cancerogeni** per l'uomo.
- Possono anche essere responsabili del **cattivo odore** delle acque trattate a causa della loro bassa soglia di rilevamento dell'odore (Dabrowska e Nawrocki, 2013).
- Le specie ACA contribuiscono maggiormente alla **degradazione del carbonio organico (COA)**.

La loro formazione ha importanti conseguenze per la stabilità biologica delle acque trattate nell'ambiente ricevente.

# Sottoprodotti di disinfezione inorganici e organoalogenati

Il bromato e i composti organici bromurati derivano dalla reazione dello ione bromuro con l'ozono. La reazione proposta comporta la formazione intermedia di acido ipobromoso, che può reagire con altro ozono creando bromato o può reagire direttamente con precursori organici per formare bromoformio e altre specie di bromurati.



*Reazioni che controllano il meccanismo noto di interazione diretta dell'ozono molecolare con il bromuro*

**Nel 1995 questi prodotti furono inclusi nella lista Europea dei probabili DPB tossici.**

# Sottoprodotti di disinfezione inorganici e organoalogenati

Liberti et al. (1999), non ha osservato alcuna formazione apprezzabile di bromato o di bromoformio dopo l'ozonizzazione, sebbene l'effluente contenesse una concentrazione significativa di bromuro ( $\geq 3 \text{ mg / L}$ ).



La formazione di bromoformio è stata impedita dalla reazione veloce di bromurazione in competizione:



La mancanza di qualsiasi formazione misurabile di bromato e bromoformio è stata spiegata dalla presenza dell'**ammoniaca** (22 al 23 mg/L), che reagisce rapidamente con l'acido ipobromoso per produrre **bromoammine**.

# Sottoprodotti di disinfezione organici

## Caso studio

- **Obiettivo dello studio**

Correlazione tra la formazione di aldeidi e acidi carbossilici con la dose di ozono e il tempo di esposizione ad esso.

- **Area di studio**

- Sono state utilizzate per l'esperimento acque di un trattamento secondario dall'impianto di depurazione di Bhagwanpur, Varanasi (India).



- L'effluente secondario è di natura alcalina e contiene un'elevata quantità di contenuto organico.

# Sottoprodotti di disinfezione organici

## Caso studio: Materiali

### Unità sperimentale

- Gli esperimenti di ozonizzazione sono stati eseguiti in un reattore di laboratorio a colonna semi-batch:
  - tubo cilindrico di 200 cm di altezza con un diametro interno di 4 cm;
  - diffusore Schott in ceramica porosa (porosità 4, 10-16 mm) per la distribuzione dell'ozono sul fondo del reattore.
- Aria atmosferica compressa e essiccata per la produzione di ozono da un generatore HINDCO (velocità di flusso di  $3\text{L min}^{-1}$  ).
- La concentrazione di ozono in fase gassosa è stata determinata prima degli esperimenti con il **metodo iodometrico** (US EPA, 2003): sono stati applicati dosaggi di ozono di **2,0-15,0 mg O<sub>3</sub>/L**.
- Tutti gli esperimenti sono stati condotti a **temperatura ambiente** utilizzando **1L di campione**, applicando i rispettivi tempi di contatto di reazione di **2-20 min**.

# Sottoprodotti di disinfezione organici

## Caso studio: Analisi e metodi

### Analisi dei sottoprodotti

- Per l'analisi dei sottoprodotti di disinfezione è stato utilizzato il **metodo O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil) idrossilammina (PFBOA)**.
- L'esano (n-esano per HPLC Carlo Erba) è stato utilizzato come solvente per l'estrazione.
- Le ossime sono state analizzate dal gascromatografo HP 5890 equipaggiato con un detector a cattura di elettroni e una colonna HP-5 (30 m x 0,32 millimetri id x 0.25  $\mu\text{m}$  e il limite di rilevazione del metodo era 0.38lg /L).

# Sottoprodotti di disinfezione organici

## Caso studio: Risultati e discussione

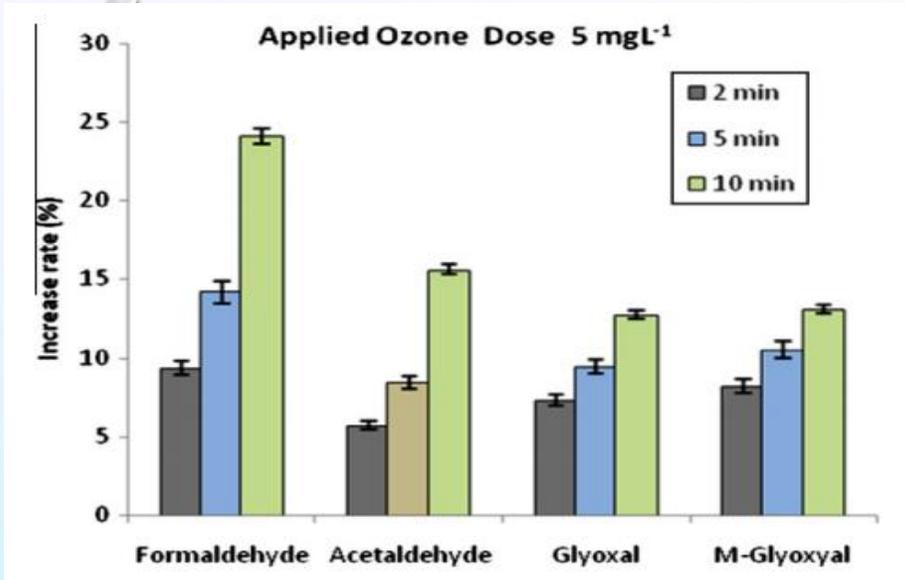
### Formazione delle aldeidi:

Sono state osservate concentrazioni di formaldeide, acetaldeide, glicossale e metilglicossale per prove di ozonizzazione con **tempi di contatto 2, 5 e 10 minuti** e **dosi di 5,0 , 10,0 e 15,0 mgO<sub>3</sub>/L** :

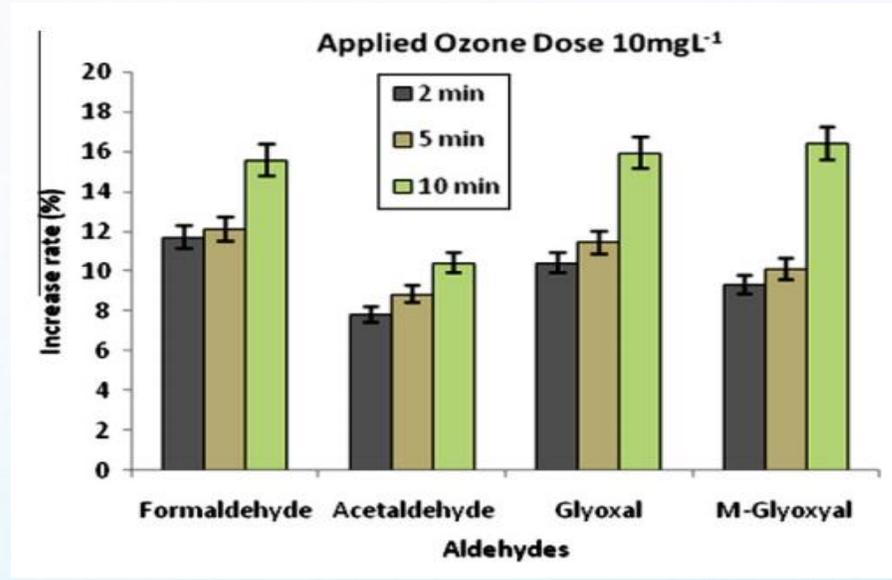
- La formazione delle aldeidi è variata con la dose solo quando questa è stata aumentata di **5,0-10,0 mgO<sub>3</sub>/L** per acetaldeide e glicossale, però non vi è stato un aumento significativo.
- A una dose di ozono più elevata da **10,0 al 15,0 mgO<sub>3</sub>/L** si è osservato un aumento significativo.
- L'aumentare del tempo di contatto da **2 a 5 min** non ha comportato un incremento significativo di formaldeide, acetaldeide, glicossale e metilglicossale per un dosaggio di **10,0 mgO<sub>3</sub>/L**, cosa che invece si è verificata con un aumento del tempo di contatto da **5 a 10 min**.
- Ad una dose di **10,0 mgO<sub>3</sub>/L**, la formazione di formaldeide, acetaldeide, glicossale e metilglicossale tende in percentuale a diminuire rispetto ai risultati di un dosaggio di **5,0 mgO<sub>3</sub>/L**.

# Sottoprodotti di disinfezione organici

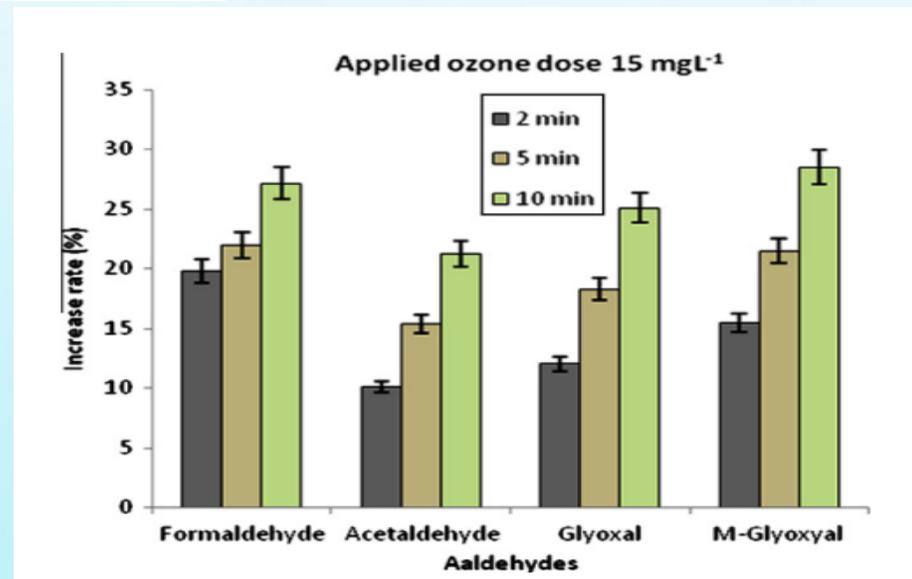
## Caso studio: Risultati e discussione



*Incremento in percentuale delle aldeidi a una dose di ozono di 5,0 mg/L*



*Incremento in percentuale delle aldeidi a una dose di ozono di 10,0 mg/L*



*Incremento in percentuale delle aldeidi a una dose di ozono di 15,0 mg/L*

# Sottoprodotti di disinfezione organici

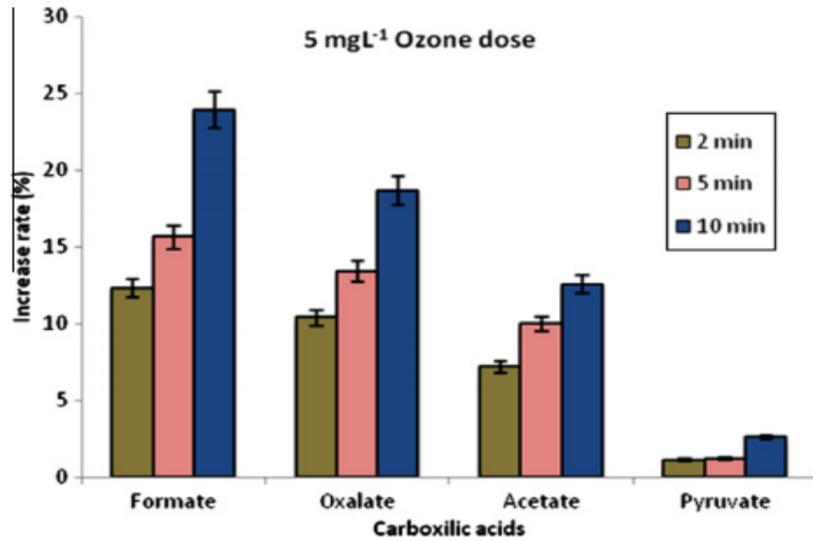
## Caso studio: Risultati e discussione

### Formazione degli acidi carbossilici:

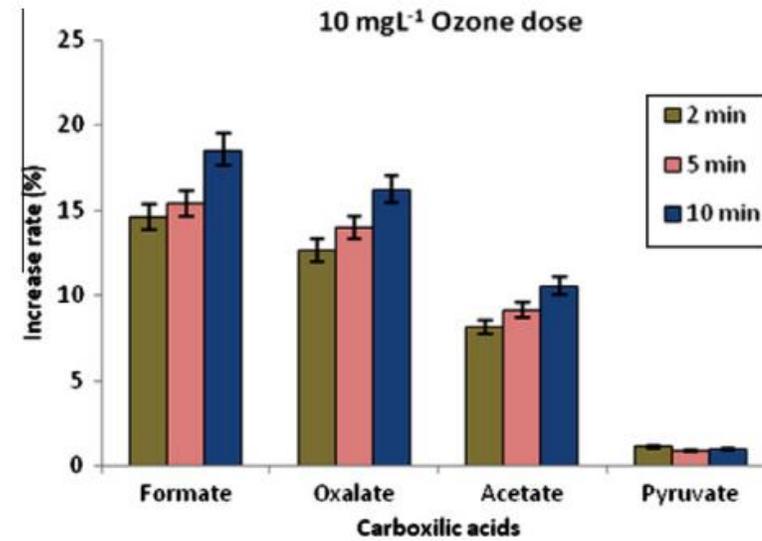
- Gli acidi carbossilici si formano in concentrazioni molto più elevate delle aldeidi.
- **Incremento totale è del 12-23%** con una dose di ozono di **5,0 mgO<sub>3</sub>/L** per una durata di esposizione di **2, 5 e 10 minuti**.
- Diminuzione significativa di acido piruvico a una dose di ozono di **10,0 mgO<sub>3</sub>/L**.

# Sottoprodotti di disinfezione organici

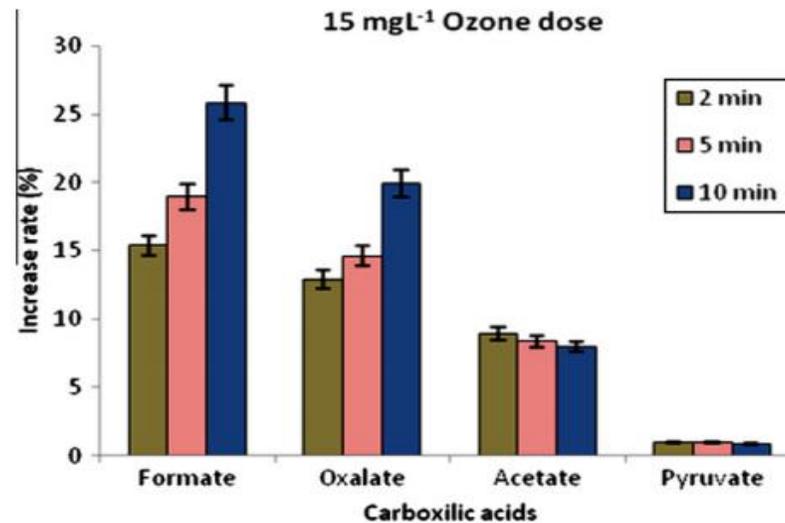
## Caso studio: Risultati e discussione



*Incremento in percentuale degli acidi carbossilici a una dose di ozono di 5,0 mg/L*



*Incremento in percentuale degli acidi carbossilici a una dose di ozono di 10,0 mg/L*



*Incremento in percentuale degli acidi carbossilici a una dose di ozono di 15,0 mg/L*

# Conclusioni

Sebbene sono attualmente disponibili dati limitati sulla formazione di sottoprodotti dell'ozono durante il trattamento degli effluenti, questo sembra produrre composti intermedi del tipo trovati in genere nel trattamento dell'acqua potabile.

La disinfezione con l'ozono di un'acqua reflua urbana **non genera costituenti alogeni**.

Lo studio esaminato pocanzi rivela che tenendo sotto controllo le dosi di ozono applicate (**10,0 mg O<sub>3</sub>/L**) e il tempo di contatto (**5 min**), si può contenere la formazione dei sottoprodotti di disinfezione.

L'elevata reattività dell'ozono con un'ampia gamma di sostanze organiche e inorganiche consente di raggiungere standard di qualità migliori rispetto a quelli che si potrebbero ottenere con un trattamento di clorazione. Per cui l'uso dell'ozono come disinfettante si conferma essere la scelta più adatta al trattamento delle acque reflue.