

Capitolo 4 - Il metodo Fenton

4. Il metodo Fenton

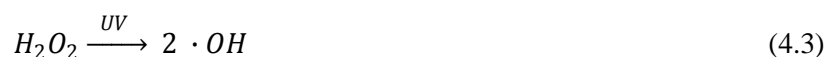
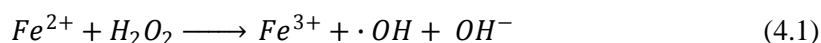
4.1 Introduzione

Come è già stato chiarito nel secondo capitolo (nel paragrafo riguardante i trattamenti di ossidazione chimica), il perossido d'idrogeno (H_2O_2) è un forte ossidante (il suo potenziale standard⁵⁸ è di 1.70 V), e la sua applicazione al trattamento di vari inquinanti inorganici e organici è ben documentata in letteratura. Numerose, infatti, sono le applicazioni che sono state messe a punto per la rimozione dalle acque reflue di contaminanti come solfiti, ipocloriti, nitriti, cloro e sostanze organiche o per la conversione di ossidi di zolfo e azoto allo stato gassoso nei rispettivi acidi. Altri usi connessi con il perossido d'idrogeno includono lo sbiancamento della pasta di carta e processi di sintesi organica; H_2O_2 ha anche applicazioni nel settore del trattamento delle superfici che coinvolgono la pulizia, la decorazione, la protezione e l'incisione di metalli. Dalla sua dissociazione in ossigeno e acqua per via enzimatica e non, il perossido d'idrogeno può anche fungere da sostituto dell'ossigeno per i microrganismi presenti negli impianti di trattamento biologico. Poiché la concentrazione di ossigeno è generalmente un fattore limitante nella biodegradazione in situ di contaminanti organici, sono state sviluppate diverse applicazioni che utilizzano l'iniezione di H_2O_2 negli strati superficiali del sottosuolo che hanno dato come risultato un'evidente miglioramento dell'attività biodegradativa.

Però l'ossidazione con solo H_2O_2 non è efficace per elevate concentrazioni di alcuni tipi di contaminanti organici refrattari, come i composti aromatici altamente clorurati e i composti inorganici (cianuri ad esempio), a causa delle basse velocità di reazione che si riscontrano con concentrazioni di H_2O_2 ragionevoli per la sopravvivenza delle specie microbiche.

Per far fronte a queste problematiche sono state sviluppate una serie di tecniche volte ad attivare il perossido d'idrogeno favorendo la sua decomposizione in radicali idrossilici ($\cdot OH$), che sono gli agenti con capacità ossidativa più alta (potenziale standard pari a 2.80 V) dopo il cloro.

La scomposizione può essere promossa in vari modi; si possono impiegare sali di metalli di transizione (ad esempio sali di ferro), l'ozono o i raggi UV.



⁵⁸ **Potenziale di riduzione standard** (E_0): È il potenziale elettrodico riferito all'elettrodo standard a idrogeno (a cui viene assegnato un potenziale E_0 di 0.00 Volt) misurato in condizioni standard (temperatura di 298 K, pressione di 1 atm, concentrazioni dei reagenti della reazione 1M). La valutazione dei potenziali standard è molto utile per determinare se una reazione redox può avvenire in condizioni spontanee o meno. Infatti le specie chimiche che possiedono potenziale più alto tendono a ossidare quelle a potenziale più basso.

In generale, i processi di ossidazione che si basano sulla generazione di radicali idrossilici, vengono definiti tecniche di ossidazione avanzata (AOT). Tra questi, i metodi di scomposizione dell' H_2O_2 realizzati attraverso l'impiego di sali di ferro sono denominati processi Fenton, dal nome dello studioso che per primo ha sviluppato questa tecnica [31].

Infatti, Henry J. Fenton nel 1894 notò per la prima volta che l' H_2O_2 , in presenza di sali di ferro, si dissociava dando radicali idrossilici, e applicò questa tecnica per ossidare l'acido tartarico (che è un acido dicarbossilico).

Nel secolo seguente, le reazioni correlate a questa tecnica sono diventate di grande interesse per la loro rilevanza nella chimica biologica, nella sintesi, nella chimica delle acque, e nel trattamento di rifiuti pericolosi. Soprattutto in questi ultimi decenni è stata riconosciuta l'importanza del radicale $\cdot\text{OH}$ nelle reazioni nell'ambiente naturale, nei sistemi biologici, nei sistemi chimici e in tutti quei processi di trattamento di reflui (compreso quindi il percolato) di cui questa tesi si occupa.

Finora sono state riconosciute e tabulate più di 1700 costanti cinetiche riguardanti reazioni Fenton di ossidazione di composti organici ed inorganici in soluzione acquosa.

Il metodo Fenton è visto come un modo potenzialmente conveniente ed economico per generare specie ossidanti in grado di trattare una molteplicità di rifiuti chimici. Rispetto agli altri ossidanti, il perossido d'idrogeno non è molto costoso, è semplice da gestire, e non pone alcuna minaccia duratura per l'ambiente in quanto si decompone facilmente in acqua e ossigeno. Allo stesso modo, il ferro è relativamente a buon mercato, è sicuro e non è tossico (al contrario di molti altri metalli che potrebbero essere usati al suo posto come catalizzatore).

La ricerca sulle reazioni Fenton, applicate al trattamento dei rifiuti, nei laboratori accademici è iniziata solo intorno al 1990, anche se ci sono esempi del suo impiego nella piccola industria già a partire da metà anni novanta. Con l'aumento esponenziale nel corso degli ultimi anni della sperimentazione scientifica ci si è resi conto che le reazioni Fenton sono notevolmente accelerate dalla luce. Infatti il Fenton foto-assistito (*photo-Fenton*) permette di raggiungere velocità di reazione maggiori e gradi di mineralizzazione più alti rispetto alla stessa reazione fatta procedere al buio (*dark-Fenton*); la radiazione luminosa che generalmente si utilizza (che può essere naturale o artificiale) è nel tipico spettro della radiazione solare.

Un ulteriore passo in avanti nel rendimento dei processi Fenton è stato fatto con l'utilizzo di catalizzatori eterogenei (*Fenton-like*) al posto dei tradizionali sali di ferro. L'uso di questi catalizzatori, che possono essere anche a base di ferro, può portare a una riduzione significativa del ferro disciolto in soluzione (il ferro rimane sostanzialmente in fase solida come minerale o come ione adsorbito) con vantaggi derivanti dalla minor produzione di fango e dalla sua maggiore biodegradabilità. La ricerca sulle reazioni eterogenee e la preparazione di catalizzatori adeguati è in continuo sviluppo nel tentativo di comprendere e facilitare sia le reazioni di trattamento dei suoli, sia per aggirare il problema della produzione di fanghi che si vengono a creare nel trattamento Fenton omogeneo delle acque reflue [32].

Uno dei maggiori problemi del processo Fenton è quello di essere efficiente in un range di pH molto stretto (pH 2-4) e lontano dagli abituali valori di acidità dei reflui, solitamente compresi tra 5 e 9. Ciò rende necessaria un'acidificazione preliminare del refluo da trattare e una successiva neutralizzazione prima dello scarico finale dell'effluente (quest'operazione può risultare piuttosto onerosa).

I vari processi Fenton sono così interessanti perché, anche se non portano alla mineralizzazione completa degli inquinanti organici, riescono comunque a decomporli in molecole più semplici, in modo da ridurre la tossicità e di aumentarne la biodegradabilità, favorendo quindi la successiva ossidazione in processi biologici.

Nella seguente parte del capitolo si partirà col descrivere il processo tradizionale, il quale non prevede l'utilizzo di luce, coinvolge uno o più agenti ossidanti (perossido d'idrogeno che può essere sostituito o accoppiato all'uso di ossigeno) e un catalizzatore omogeneo (generalmente un sale di ferro). Dopodiché si passerà alla descrizione dei processi photo-Fenton e Fenton-like. Per finire, nell'ultimo paragrafo, saranno proposte le applicazioni che il metodo Fenton trova nel trattamento di reflui e suoli inquinati.

4.2 Processi Fenton omogenei

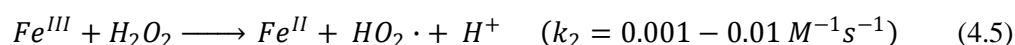
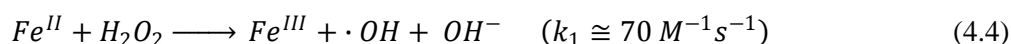
Quando tutti i reagenti sono presenti in soluzione, il processo viene detto omogeneo. Non si può escludere però che, sia durante il processo che negli stadi successivi, qualche specie insolubile precipiti. Comunque queste reazioni non fanno parte del processo principale a cui siamo interessati.

Gli ioni Fe(II) e Fe(III)⁵⁹, quando non sono complessati da agenti organici, possono esistere in un gran numero di specie idrolizzate o come complessi inorganici, a seconda del pH e della concentrazione di ferro o di altri leganti inorganici. Per le soluzioni nel range di pH 2-7, la maggior parte delle specie Fe(II) è presente nella forma $Fe^{2+}_{(aq)}$; nel caso di Fe(III), la specie principale sarà $Fe^{3+}_{(aq)}$ per $pH < 3$, $FeOH^{2+}_{(aq)}$ a pH 3 e $Fe(OH)_2^+_{(aq)}$ per un pH compreso tra 3-7. D'ora in avanti nella trattazione gli ioni ferrosi e ferrici presenti in soluzione saranno indicati rispettivamente con Fe^{II} e Fe^{III} , senza specificare a quale specie sopra citata si stia facendo riferimento.

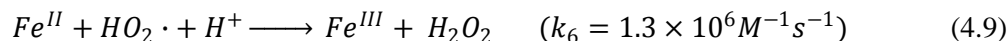
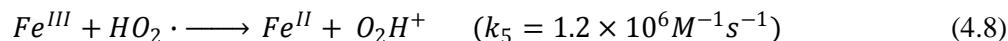
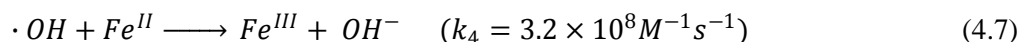
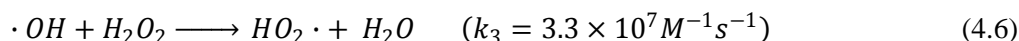
Nel caso che i reagenti Fenton siano prodotti per via elettrochimica, all'interfaccia o per dissoluzione di elettrodi solidi, il processo viene classificato come eterogeneo, nonostante la maggior parte delle stesse reazioni Fenton avvenga in fase acquosa. D'altronde la distinzione tra processi omogenei ed eterogenei non può essere netta: anche nel processo eterogeneo, nonostante le reazioni più importanti avvengono all'interfaccia solido-liquido, ve ne sono altre, altrettanto importanti che avvengono in soluzione [34].

4.2.1 Fenton tradizionale

Il metodo Fenton, nella sua forma tradizionale senza l'ausilio di radiazione luminosa, si sviluppa secondo un processo a radicali liberi. Il meccanismo di decomposizione dell' H_2O_2 in soluzione acida, al buio e in assenza di composti organici, segue la sequenza di reazioni 4.4-4.10 [31].

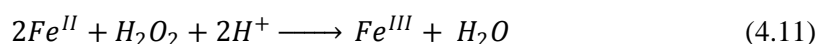


⁵⁹ Con Fe(II) si intende il ferro con stato di ossidazione pari a 2 (**ione ferroso**), con Fe(III) il ferro con stato di ossidazione 3 (**ione ferrico**).



Il Fe^{II} catalizza la decomposizione dell' H_2O_2 (reazione 4.4), e dà il via alla complessa sequenza di reazioni radicaliche (iniziata) in cui il ferro passa ciclicamente dallo stato di ossidazione 2 a 3, e viceversa. In generale l'acqua ossigenata funge sia da iniziatore sia da limitatore della formazione del radicale idrossilico.

Il contributo di un ambiente acido per la scomposizione dell' H_2O_2 è fondamentale; questo lo si deduce dalla reazione di Fenton scritta globalmente come segue.



Il meccanismo di queste reazioni non è ancora ben compreso e c'è ancora disaccordo in letteratura su quali siano gli intermedi che si formano nel processo.

Risultati di alcuni studi sulla velocità dell'evoluzione della concentrazione di O_2 nella reazione del Fe^{II} con l' H_2O_2 confermano il probabile coinvolgimento anche di un complesso ferroso perossidato (FeO^{2+}). Questo ione è considerato la specie effettivamente attiva nell'ossidazione, col ruolo che in precedenza era attribuito al radicale idrossilico [34].

È stato proposto anche che nella miscela Fenton gli ioni ferrosi reagendo con gli ioni idrossido formino complessi idrossido-ferrici ($(Fe(H_2O)_5OH)^{2+}$) che sono coinvolti direttamente nelle reazioni di ossidazione, intervenendo nella trasformazione del ferro nei suoi vari stati.

I substrati organici eventualmente presenti (RH) vengono attaccati dai radicali ossidrilici. Ciò comporta la formazione di radicali organici ($R\cdot$) che sono molto reattivi e che si possono ulteriormente ossidare (catene di ossidazioni radicaliche) per dare origine a forme più stabili (generalmente meno reattive, meno complesse e meno pericolose).



L'interazione tipica tra $\cdot OH$ e un anello aromatico è rappresentata in Figura 4.1. Un processo simile avviene anche nei confronti degli idrocarburi alifatici.

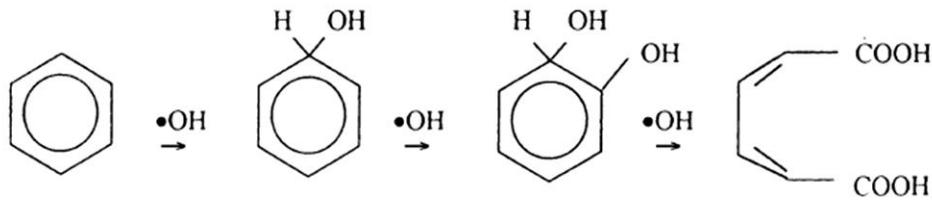
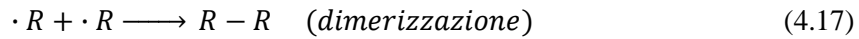
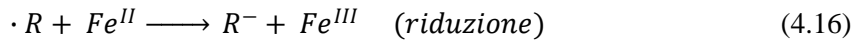
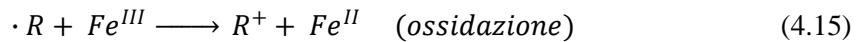


Figura 4.1 - Degradazione di un anello aromatico da parte di un radicale idrossilico [31]

I radicali organici prodotti secondo la 4.12 possono a loro volta essere ossidati (dal Fe^{III}), ridotti (dal Fe^{II}) o dimerizzati⁶⁰ secondo le seguenti reazioni.



La sequenza di reazioni 4.4, 4.7, 4.12 e 4.15 costituiscono lo schema generale del ciclo Fenton. La reazione 4.15 è in concorrenza con la reazione d'interruzione del ciclo radicalico (4.7) e con la reazione di propagazione dello stesso (4.12). Questa competizione per il radicale idrossilico da parte del Fe^{II} , del Fe^{III} e dei composti organici comporta una limitazione nell'ossidazione di questi ultimi. Pertanto, il rapporto stechiometrico tra Fe^{II} , Fe^{III} e RH deve essere tale da massimizzare l'efficienza della degradazione organica [31].

Se nel processo Fenton si decide di utilizzare come fornitore di ferro il solfato ferroso ($FeSO_4$), la reazione avrà inizio con lo ione ferro nella forma Fe^{II} ; tuttavia nulla vieta di utilizzare il cloruro ferrico ($FeCl_3$) che, in soluzione, dà luogo a ioni nella forma Fe^{III} . Rispetto al meccanismo Fe^{II}/H_2O_2 , la velocità di degradazione iniziale del meccanismo Fe^{III}/H_2O_2 risulta essere inferiore. Ciò deriva dal fatto che, nel secondo caso, Fe^{III} deve essere precedentemente ridotto a Fe^{II} prima che sia possibile produrre il radicale $\cdot OH$; ad ogni modo, il grado complessivo di degradazione è indipendente dallo stato in cui si trova inizialmente il ferro.

4.2.2 Ferro complessato come catalizzatore

Le forme chelate⁶¹ del ferro possono essere impiegate per ossidare vari inquinanti organici, con dei vantaggi rispetto al Fenton semplice.

Innanzitutto, l'aggiunta di agenti chelanti amplia la gamma di pH in cui il ferro è solubile (i complessi chelati solitamente sono solubili), e quindi è possibile realizzare l'ossidazione a pH maggiore; un altro vantaggio è dato dall'aumento della velocità della reazione 4.4.

⁶⁰ La dimerizzazione è l'unione di due molecole dello stesso tipo (monomeri), mediante interazioni di natura elettrostatica, per formare un addotto (dimero).

⁶¹ In chimica e in biochimica, un complesso, è il prodotto della formazione, spesso reversibile, di un legame tra un atomo o ione centrale (o "ione coordinante") e degli atomi, ioni o molecole (detti leganti o "ioni coordinati") che circondano l'atomo centrale. I leganti possono formare uno o più legami con l'atomo centrale e, nel secondo caso, vengono detti agenti chelanti.

Però, per contro, la complessazione ritarda la reazione 4.5 e, gli agenti chelanti (liberi o complessati) possono rendere i radicali idrossilici meno efficaci nei confronti di certi gruppi funzionali, rallentando quindi la velocità di degradazione degli inquinanti.

Si sono dimostrati agenti chelanti attivi nel trattamento Fenton (a pH 6) di insetticidi, di erbicidi e di suoli, gli amminopolicarbossilati (come l'NTA), i policarbossilati, e i polidrossiaromatici.

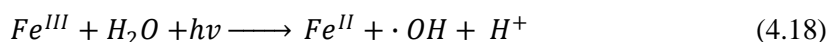
Per quanto riguarda invece il trattamento delle acque, con questo sistema, si ottengono buoni risultati nell'ossidazione dei cloroetileni, dei composti aromatici, dei fenoli e dei fenoli clorurati [32].

L'uso di leganti organici nel processo Fenton è una modifica importante visto che in questo modo si riduce la quantità di acido necessario per portare la soluzione a pH 3-4 e si evita di dover aggiungere una base per neutralizzare il pH dell'effluente del trattamento prima dello sversamento nell'ambiente. Inoltre questo tipo di composti permette di ridurre la produzione di fanghi legati al processo Fenton tradizionale.

Quindi migliora l'efficienza complessiva del processo, sia dal punto di vista dei rendimenti di trattamento che dal punto di vista dei costi. Però bisogna tener presente che non tutti i leganti funzionano bene e che il loro utilizzo deve essere calibrato (in funzione del refluo da trattare) per l'ottimizzazione il processo.

4.2.3 Photo-Fenton

Applicando una radiazione con un'opportuna lunghezza d'onda⁶², compresa tra 180 nm e 400 nm, si migliora il processo Fenton tradizionale, poiché la radiazione luminosa catalizza la formazione del radicale idrossile e di specie ferrili, secondo la seguente reazione.



Questo tipo di processo prende il nome di reazione photo-Fenton. A catena, dalla 4.18, si realizza la 4.4; quindi il ferro passa continuamente tra gli stati di ossidazione +2 e +3.

La produzione di radicali idrossilici e di Fe^{II} è determinata sia dalla disponibilità di luce con lunghezza d'onda adeguata, che dalla concentrazione di H_2O_2 in soluzione.

Anche l'acqua ossigenata viene fotolizzata dalla radiazione luminosa, incrementando ulteriormente la concentrazione di radicali $\cdot OH$.

⁶² La lunghezza d'onda è la distanza tra punti equivalenti di una forma d'onda. In un'onda sinusoidale, la lunghezza d'onda è la distanza tra due picchi. La radiazione ultravioletta (UV o raggi ultravioletti) è una radiazione elettromagnetica con una lunghezza d'onda inferiore alla luce visibile (380-760 nm), ma più grande di quella dei raggi X (0.1-10 nm) infatti è compresa tra 10 e 380 nm. Il nome significa "oltre il violetto" (dal latino ultra, "oltre"), perché il violetto è il colore visibile con la lunghezza d'onda più corta. L'UV può essere suddiviso in UV vicino (200-380 nm) e UV estremo (10-200 nm). Quando viene considerato l'effetto dei raggi UV sulla salute umana, la gamma delle lunghezze d'onda UV viene in genere suddivisa in UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (10-280 nm).

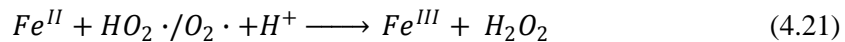
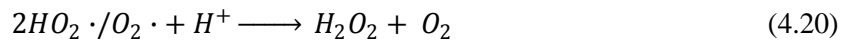
Il Sole emette luce ultravioletta in tutte e tre le bande UV-A, UV-B e UV-C, ma a causa dell'assorbimento da parte dell'atmosfera terrestre, circa il 99% degli ultravioletti che arrivano sulla superficie terrestre sono UV-A. Infatti praticamente il 100% degli UV-C e il 95% degli UV-B viene assorbito dall'atmosfera.



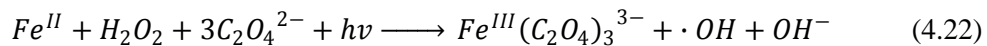
Il processo photo-Fenton è ancora più efficiente quando il Fe^{II} è complessato con un anione di acido carbossilico, come un ossalato. Infatti, il complesso ferriossalato ($Fe(C_2O_4)_3^{3-}$) è altamente fotoreattivo e la riduzione da Fe^{III} a Fe^{II} può avvenire anche con una radiazione con lunghezza d'onda maggiore, nella zona del visibile (550 nm).

Il complesso ferriossalato è formato da uno ione ferrico chelato da un certo numero ($n=1, 2$ o 3) di ioni ossalato, a seconda della concentrazione delle specie reagenti e del pH. La sequenza di reazioni è iniziata dall'assorbimento di luce da parte del complesso ferriossalato; ciò porta a una transizione di carica dal legante al metallo all'interno del complesso che, passando per uno stadio eccitato intermedio, dà luogo alla decomposizione del complesso eccitato con la formazione di Fe^{II} e di un radicale ossalato ($C_2O_4\cdot$). Questo può a sua volta decomporsi in anidride carbonica e nel radicale $CO_2\cdot$, oppure può reagire con l'ossigeno molecolare per produrre anidride carbonica e il radicale superossido ($O_2\cdot$) che è in equilibrio con la sua forma protonata ($HO_2\cdot$).

Il radicale superossido può a sua volta decomporsi, formando H_2O_2 , in due modi.



Quando il ferriossalato è irradiato in presenza di perossido d'idrogeno, in condizioni ideali, si produrrà un radicale idrossile per ogni Fe^{II} generato, secondo la seguente reazione globale.



Nella 4.22 con Fe^{II} si intende la somma del ferro con stato di ossidazione 2 non coordinato e facente parte del complesso. Se è presente una quantità sufficiente di ossalato, Fe^{II} potrà essere complessato da due o tre di questi ioni. In questo modo il ferro cicla tra i due stadi di ossidazione nello stesso modo che si è visto prima (Equazione 4.18).

Con questo sistema è possibile degradare composti refrattari all'ossidazione, come i percloroalcani, favorendo la rimozione di atomi di alogeno per riduzione ad opera dei radicali anionici di anidride carbonica, che si generano per irradiazione del ferriossalato in assenza di H_2O_2 . I prodotti della reazione possono quindi essere ossidati aggiungendo perossido d'idrogeno per formare i radicali idrossilici.

L'ossidazione iniziale dei composti organici di solito porta alla produzione d'intermedi ossigenati con gruppi funzionali carbossilici. Questi possono formare complessi con Fe^{III} fotoreattivi, producendo CO_2 , radicali organici e Fe^{II} . Infine i composti organici sono degradati senza la presenza di radicali idrossilici [34].

4.3 Processi Fenton eterogenei (Fenton-like)

Nei processi eterogenei la fonte di ioni ferro che interviene nella reazione Fenton deriva da materiali in fase solida, quindi in una fase diversa da quella acquosa in cui avvengono le reazioni. Oltre al ferro, anche numerosi altri metalli di transizione, possono essere impiegati come reagenti nel sistema Fenton-like. Questi metalli possono essere, ad esempio, il rame (Cu), il cromo (Cr), il cobalto (Co) e il titanio (Ti). È da precisare che, anche se questi ultimi sono in forma di ione o si trovano complessati, quindi sono disciolti in soluzione (processo omogeneo), il metodo è lo stesso denominato Fenton-like per distinguerlo dal Fenton tradizionale in cui si utilizza il ferro.

Il Fenton eterogeneo permette di ovviare a uno dei principali svantaggi dell'analogo omogeneo; con quest'ultimo infatti, soprattutto nel trattamento delle acque reflue, a fine processo si deve inserire un'ulteriore stadio per la rimozione del ferro in soluzione, problema che non si pone nel metodo eterogeneo dove il catalizzatore rimane, per la maggior parte, in fase solida.

I catalizzatori hanno di solito forma granulare e sono costituiti da ossidi, sabbie o zeoliti; in alternativa gli ioni ferro possono essere adsorbiti su membrane.

4.3.1 Catalizzatori a base di ossidi di ferro

Il primo tipo di processo Fenton eterogeneo è stato brevettato nel 1998 da Gurol e Lin e faceva uso di catalizzatori a base di ossidi minerali particolari (di dimensioni variabili tra i 10 μm e i 5 mm), di solito goetite ($\alpha\text{-FeOOH}$) e H_2O_2 come ossidante. Altri catalizzatori a base di ossido ferrico usati erano lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), ematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), limonite ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$) e magnetite (Fe_3O_4). A seconda degli inquinanti da abbattere i diversi catalizzatori hanno dimostrato una diversa efficienza, ma tra tutti la goetite è risultata la migliore (questo perché sembra interagire con l'acqua ossigenata più velocemente degli altri ossidi).

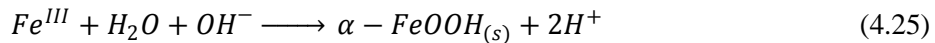
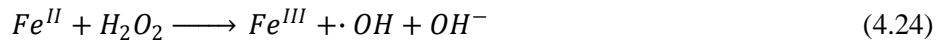
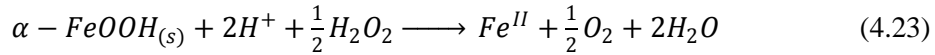
Quest'ossido di ferro, largamente disponibile in natura, per essere utilizzato nel processo viene polverizzato fino a raggiungere un'opportuna dimensione delle particelle (l'efficienza della catalisi eterogenea cresce con l'aumentare dell'area superficiale). È insolubile in acqua in un ampio range di pH e quindi si può utilizzare senza grosse perdite di massa. Volendo si può anche ottenere sinteticamente, combinando una soluzione di nitrato ferrico e d'idrossido di potassio e facendo essiccare il composto così ottenuto in un forno ad alta temperatura.

L'agente ossidante, come nel Fenton classico, è l' H_2O_2 ; volendo lo si può combinare o sostituire con l'ozono (il perossido d'idrogeno viene preferito nel trattamento dei liquidi mentre l'ozono può essere usato anche per correnti gassose). È usato in soluzioni che vanno dal 5 al 35% in peso, e generalmente lo si dosa in leggero eccesso rispetto la quantità teorica necessaria per raggiungere il grado di ossidazione desiderato.

L'ossidazione dei composti organici è portata avanti dal radicale idrossile (come nel Fenton tradizionale) che si produce dall'interazione dell' H_2O_2 con i siti attivi sulla superficie della goetite (dove probabilmente avviene anche la reazione di ossidazione della sostanza organica).

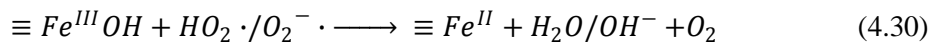
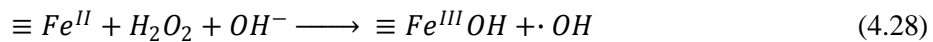
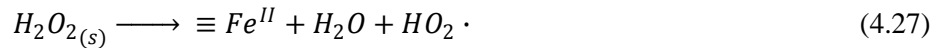
In particolar modo, ci sono due meccanismi di reazione che si sviluppano nel processo.

- 1) Reazione Fenton inizializzata dalla produzione di Fe^{II} attraverso la dissoluzione riduttiva della goetite in presenza di perossido d'idrogeno, con la conseguente re-precipitazione di Fe^{III} come goetite.



Considerando la velocità delle reazioni osservate, si deduce che probabilmente è richiesta la presenza di più Fe^{II} rispetto a quello che si può formare dalla dissoluzione della goetite. Si può anche notare come, nella 4.24, la formazione del radicale idrossile avviene per catalisi omogenea.

- 2) Decomposizione catalitica di H_2O_2 sulla superficie della goetite.



Come si vede dalle reazioni 4.26-4.30, sono coinvolte una serie complessa di reazioni di superficie che implicano la produzione di radicali $\cdot OH$ e $HO_2 \cdot$ senza la dissoluzione della goetite. Infatti, si suppone che tutte le reazioni avvengano sulla superficie del minerale perciò, al contrario del caso precedente, questa volta si può affermare che il radicale ossidrilico viene prodotto con una catalisi eterogenea.

I processi eterogenei Fenton-like che coinvolgono ossidi di ferro possono essere usati sia per il trattamento delle acque reflue che di suoli contaminati. La differenza nei due casi sta solo nel fatto che, mentre per il trattamento dei suoli viene aggiunta una soluzione chimica preventivamente preparata con l'ossidante (si consideri che il ferro è presente naturalmente nella maggior parte dei suoli), per quello delle acque si predispone un letto di catalizzatore attraverso cui far passare l'acqua da decontaminare. In entrambi i casi deve essere presente una sabbia ad alto contenuto di ferro, che può essere eventualmente integrata se fosse necessario un supplemento di ferro, dall'aggiunta di solfato ferroso o minerali contenenti ossidi di ferro polverizzati [34].

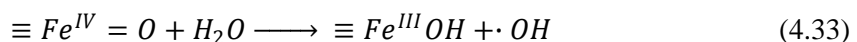
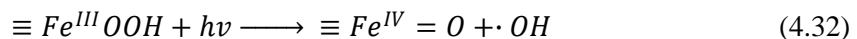
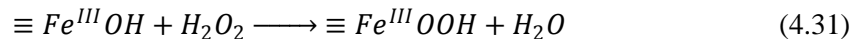
⁶³ Nelle reazioni le tre linee poste a fianco dei composti (\equiv) stanno ad indicare appunto che quest'ultimi sono legati alla superficie solida della goetite.

I vantaggi di questo sistema sono i seguenti:

- Il catalizzatore a base di goetite può essere utilizzato per lunghi periodi di tempo senza che sia necessario rigenerarlo o sostituirlo e può essere facilmente separato dall'acqua trattata per sedimentazione o filtrazione. Il processo Fenton eterogeneo si presenta quindi di grande interesse rispetto all'omogeneo in cui, invece, il ferro disciolto non può essere rimosso se non per precipitazione usando alcali e producendo una grande quantità di fango con un elevato contenuto di ferro, che non può essere riutilizzato come catalizzatore e nemmeno smaltito tale e quale.
- La velocità di generazione del radicale idrossile aumenta leggermente all'aumentare del pH per valori compresi nel range 5-9, al contrario che nel processo omogeneo dove la velocità di reazione è già trascurabile a pH intorno a 5. Il processo eterogeneo permette quindi di lavorare richiedendo meno quantità d'acido per ridurre il pH inizialmente e di conseguenza anche una minor quantità di base per aggiustare il pH a fine processo.
- L'efficienza dell'ossidazione catalitica è indipendente dalla concentrazione di carbonato inorganico (non ci sono problemi legati all'eventuale durezza del refluo).
- La superficie del catalizzatore ha bassa affinità verso l'assorbimento del bromo evitando il problema di formazione dei bromati.

4.3.2 Photo-Fenton eterogeneo

Come succede nei trattamenti omogenei, anche il Fenton eterogeneo è migliorato dalla radiazione luminosa. Per un processo photo-Fenton che utilizza goetite come catalizzatore è stato proposto il seguente meccanismo.



L'attività del Fe^{III} sulla superficie del catalizzatore può essere simile a quella del composto di ferro coordinato in soluzione, o dello stesso Fe^{III} idrolizzato. La radiazione UV interviene portando alla formazione di Fe^{IV} sulla superficie del catalizzatore e del radicale $\cdot OH$ (4.32); la specie Fe^{IV} è instabile e reagisce con l'acqua (4.33) per dare un'ulteriore produzione di radicale idrossile [34].

4.3.3 Supporto dei catalizzatori a base di ferro

I processi Fenton e photo-Fenton eterogenei possono essere realizzati con un gran numero di catalizzatori su cui vengono immobilizzati gli ioni ferro con varie tecniche (questo sempre per evitare la formazione di fanghi e per ampliare la gamma di pH efficaci in cui realizzare la reazione).

Un certo successo in questo senso è stato raggiunto in processi in cui il ferro è supportato su membrane Nafion (Figura 4.2). Queste membrane sono composte da un polimero perfluorinato contenente gruppi solfonato che sono in grado di vincolarsi a dei cationi (nel nostro caso al ferro).

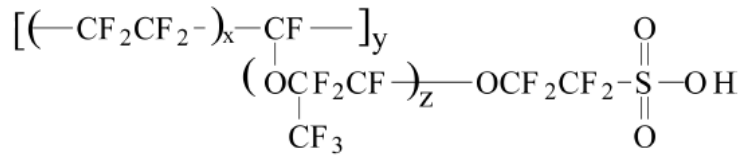


Figura 4.2 - Membrane Nafion nella loro forma protonata [32]

Le membrane Nafion hanno trovato applicazione nella degradazione di composti organici e di effluenti non biodegradabili dell'industria tessile, dimostrandosi resistenti agli attacchi del radicale idrossile. Questi processi possono essere realizzati in soluzioni a pH neutro con efficienza quasi pari a quella ottenuta con pH acido. Il meccanismo di reazione tra Fe^{II} e Fe^{III} sulla membrana è dello stesso tipo di quello visto in soluzione. Durante il processo non si hanno grosse perdite di ioni ferro, perciò la membrana può essere riutilizzata molte volte senza riscontrare una diminuzione dell'efficienza. Lo svantaggio principale di questa tecnologia è il grande costo delle membrane.

Altri supporti per gli ioni del catalizzatore possono essere le zeoliti⁶⁴, letti di materiali organici con strutture a cella, film di polietilene modificato e filtri di ferro-silice [34].

4.3.4 Elettro-Fenton

Nel processo elettro-Fenton, che deriva dalle fondamenta del classico Fenton, per la produzione di catalizzatori o reagenti si ricorre a reazioni elettrochimiche indotte dall'applicazione di un campo elettrico. Come è già stato fatto notare, il processo viene classificato come eterogeneo anche se la maggior parte delle reazioni avviene in fase acquosa. I reagenti che si vengono a creare dipendono dal potenziale applicato, dalle condizioni della soluzione e dalla natura degli elettrodi. I diversi tipi di processi elettro-Fenton sono descritti in Tabella 4.1.

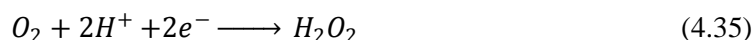
⁶⁴ Le **zeoliti** sono minerali con una struttura cristallina regolare e microporosa caratterizzati da una enorme quantità di volumi vuoti interni ai cristalli. Questi minerali presentano un'intelaiatura strutturale a base di alluminosilicati con cationi intrappolati all'interno di cavità a tunnel o a gabbie. Dato che le gabbie possiedono simmetria cristallina, le zeoliti rappresentano una classe di setacci molecolari con selettività maggiore rispetto, ad esempio, alla silice o al carbone attivo, che possiedono vuoti irregolari. Altra peculiarità è lo scambio ionico, processo chimico-fisico consistente nello scambio del catione contenuto all'interno della struttura cristallina con ioni presenti in soluzione che possiedono dimensioni e proprietà elettrostatiche compatibili con la struttura entro la quale vanno ad inserirsi.

Esistono numerosissime zeoliti, sia naturali che di sintesi, molte delle quali hanno proprietà utili: sono ad esempio utilizzate nell'industria petrolchimica come catalizzatori eterogenei, nei detersivi in sostituzione dei polifosfati, in agricoltura, in edilizia e nell'addolcimento delle acque. Un utilizzo importante in sintesi inorganica permette di ottenere complessi facendo reagire cationi metallici, intrappolati all'interno della struttura zeolitica, con opportuni reagenti complessanti; il composto di coordinazione ottenuto resta intrappolato all'interno della gabbia, essendo troppo grande per potervi uscire.

Tabella 4.1 - Tipi di reazioni Fenton elettrochimiche⁶⁵ [32]

Tipo	Reazione all'anodo ⁶⁶	Reazione al catodo ⁶⁷	Reagenti introdotti dall'esterno
1	$Fe^0 \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	H_2O_2
2	$Fe^0 \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$ $Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	—
3	$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 2e^-$	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	Fe^{2+}
4	$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2 + 2e^-$	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	H_2O_2

La differenza è principalmente legata alla forma in cui il ferro entra nel sistema. Nei processi Fenton catodici il ferro è aggiunto come sale (quindi nella forma di Fe^{II} o Fe^{III}), mentre nei processi Fenton anodici la fonte di ferro è l'anodo sacrificale in ferro (o ferro misto titanio). Nei sistemi catodici (3-4), ci sono diverse possibilità che, uno o entrambi i reagenti Fe^{II} e H_2O_2 , siano prodotti in sito. Gli ioni ferrosi possono derivare dall'aggiunta diretta o dalla riduzione degli ioni ferrici al catodo (reazione 4.34); l'acqua ossigenata, allo stesso modo, è presente o per inserimento dall'esterno o per riduzione dell'ossigeno al catodo (reazione 4.35).



In questo processo controllato il Fe^{II} e l' H_2O_2 vengono continuamente prodotti in modo da raggiungere un'efficienza nella degradazione degli inquinanti maggiore che nel metodo tradizionale (dove i reagenti sono aggiunti a inizio reazione). La cella elettrochimica⁶⁸ ha un anodo fatto di materiale inerte, come il platino, e il catodo è di materiale a base di carbone; la cella è unica.

⁶⁵ I reagenti che vengono a prodursi sono indicati in grassetto.

⁶⁶ **Anodo:** Nei sistemi elettrochimici, l'anodo è l'elettrodo sul quale avviene una *reazione di ossidazione*. Nel caso di una pila, l'ossidazione avviene spontaneamente e produce elettroni, quindi l'anodo è il polo negativo. Nel caso di una cella elettrolitica, l'ossidazione viene forzata sottraendo elettroni, quindi l'anodo è il polo positivo.

⁶⁷ **Catodo:** Nei sistemi elettrochimici, il catodo è l'elettrodo sul quale avviene una *reazione di riduzione*. Nel caso di una pila, la riduzione avviene spontaneamente e consuma elettroni, quindi il catodo è il polo positivo. Nel caso di una cella elettrolitica, la riduzione viene forzata somministrando elettroni, quindi il catodo è il polo negativo.

⁶⁸ **Cella elettrochimica:** Una cella elettrochimica, detta anche pila, è composta da due semielementi, chiamati anche semicelle, tenuti separati da una membrana semipermeabile oppure in due diversi contenitori collegati da un ponte salino. Quando vengono opportunamente collegati per mezzo di un circuito elettrico esterno, gli elettroni prodotti dalla reazione di ossidazione che si svolge in un semielemento vengono trasferiti all'altro per dare luogo alla reazione di riduzione. Un semielemento è generalmente composto da un elettrodo metallico immerso in una soluzione elettrolitica, costituita alcune volte dagli ioni dello stesso metallo. Si hanno anche semielementi in cui la soluzione contiene forme ossidate e ridotte di ioni diversi dal materiale che costituisce l'elettrodo (che può essere di grafite o di platino).

Nei *sistemi anodici* (1-2) come abbiamo detto, viene utilizzato un elettrodo di ferro che funge da anodo sacrificale per produrre il Fe^{II} (reazione 4.36).



Il processo avviene su due celle separate fisicamente ma connesse elettricamente con un ponte salino, e come catodo si usa un elettrodo in grafite. I trattamenti anodici hanno principalmente due vantaggi rispetto quelli catodici [34]:

- Si verificano in condizioni acide (pH 2-3), diversamente che nei sistemi catodici dove si lavora a pH neutro, quindi si raggiungono efficienze superiori che in quest'ultimi. Il pH dell'effluente del trattamento può essere parzialmente neutralizzato combinando le soluzioni delle due semicelle.
- Il Fe^{II} è prodotto dall'anodo sacrificale in ferro che è maggiormente gestibile rispetto l'inserimento di sali di ferrosi (che sono idroscopici e si ossidano facilmente) o di sali ferrici (che sono altamente corrosivi e ossidanti).

4.4 Parametri operativi

Molte componenti possono influenzare la velocità e la stechiometria della reazione Fenton, sia relative al tipo di refluo che deve essere trattato, che dipendenti dal tipo di catalizzatore e dagli altri reagenti utilizzati. Quindi non esiste un processo standard efficace con tutti i tipi di inquinanti, ma, in linea di massima, ci sono degli aspetti comuni nei vari trattamenti.

Le caratteristiche principali da prendere in considerazione sono:

- a) Concentrazione di Fe^{II} e Fe^{III}
- b) Concentrazione di H_2O_2
- c) Rapporto $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$
- d) pH
- e) Temperatura
- f) Concentrazione di O_2
- g) Concentrazione di anioni inorganici
- h) Concentrazione dei leganti
- i) Durata della reazione

Nei paragrafi successivi le analizzeremo brevemente una ad una.

4.4.1 Concentrazione di Fe^{II} e Fe^{III}

È di fondamentale importanza che il ferro (nel suo stato di ossidazione II o III) sia presente in soluzione con concentrazione tale da permettere l'avvio dei meccanismi catalitici radicalici tipici del processo. Il suo dosaggio ottimale è una peculiarità del processo Fenton e tale determinazione varia al variare della tipologia del refluo da trattare.

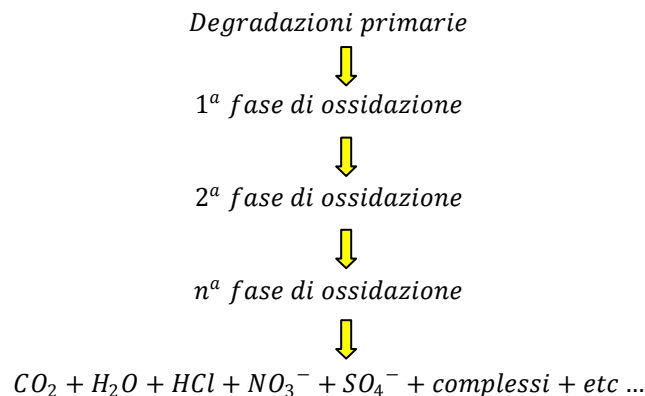
Bisogna tenere in considerazione che:

- La dose da aggiungere dipende dalla quantità di substrato organico (RH) presente nella miscela acquosa.
- Dosi minime (indicative) di 2-20 mgFe/l permettono al sistema Fenton di procedere indipendentemente dal carico organico presente.
- Concentrazioni di ferro minori di 25-50 mgFe/l possono richiedere tempi di reazione lunghi per avere un effetto depurativo rilevante.
- Un rapporto Fe/RH (indicativo) di 1:10-1:50 produce un buon effetto di ossidazione.
- Le dosi di ferro devono essere ragguagliate alle proprietà chelanti della miscela refluo-reattivo.

Tipicamente i sali di ferro aggiunti sono FeSO_4 o FeCl_2 (danno in soluzione Fe^{II}) e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ o FeCl_3 (danno in soluzione Fe^{III}).

4.4.2 Concentrazione di H₂O₂

I radicali ·OH che provengono dalla reazione Fenton (equazione 4.4) non consentono di definire un andamento di degradazione ben definito, però s'ipotizza che sia del tipo:



Per alcuni intermedi si richiedono notevoli concentrazioni di H₂O₂ per spingere la reazione verso degradazioni ottimali. Le concentrazioni di acqua ossigenata che si usano nel processo Fenton sono molto varie, indicativamente di 100-10000 mg H₂O₂/l.

4.4.3 Rapporto Fe^{II}/H₂O₂

La velocità di reazione del processo Fenton cresce aumentando la concentrazione di H₂O₂. Però, come appena visto, il radicale idrossile non ossida solo l'inquinante voluto ma partecipa a varie reazioni di degradazione. Quindi il giusto rapporto tra le concentrazioni di ferro e perossido d'idrogeno è fondamentale per avere la quantità ideale di radicali in soluzione.

[Fe^{II}]/[H₂O₂] elevato (≥ 2)

- Assenza di organici: In questo caso la velocità di consumo del Fe^{II} rispetto all'H₂O₂ diventa circa 2 e le reazioni a catena radicaliche finiscono presto (esaurimento del Fe^{II} visto che $k_4 \cong 10k_3$).
- Presenza di organici: In questo caso la competizione per gli ·OH tra Fe^{II} e RH fa sì che il Fe^{II} sia utilizzato fondamentalmente come principale reattivo nella reazione 3.9 e non come catalizzatore nella reazione Fenton (reazione 4.4).

[Fe^{II}]/[H₂O₂] medio (≅ 1)

- Assenza di organici: In questo caso prima l'H₂O₂ converte rapidamente il Fe^{II} in Fe^{III} (reazione 3.6), in seguito si ha una continua diminuzione dell'H₂O₂ con il Fe^{III} che si riduce a Fe^{II} attraverso la lenta reazione radicalica 4.5.
- Presenza di organici: Si possono verificare due casi:
 - Dopo il consumo iniziale di H₂O₂ non avviene altro consumo fino a quando inizia la reazione di RH con gli ·OH (reazione 4.12) che sovrachia l'azione radicalica di ·OH su H₂O₂ (reazione 4.6).
 - Un eccesso di RH può ostacolare la reazione tra ·OH e Fe^{II}.

$[Fe^{II}]/[H_2O_2]$ basso ($\ll 1$)

- Assenza di organici: A una prima rapida diminuzione dell' H_2O_2 segue una lenta decrescita causata dalle reazioni radicaliche con il Fe^{III} .
- Presenza di organici: La presenza di RH ferma la fase lenta della diminuzione (ferrica) dell' H_2O_2 , ma visto il rapporto $[Fe^{II}]/[H_2O_2]$ basso l' $\cdot OH$ reagisce nella reazione 4.6 formando l' $HO_2\cdot$ che attiva le reazioni radicaliche di formazione di Fe^{II} (reazione 4.8).

In linea di massima comunque, un rapporto in peso Fe/H_2O_2 tipico, usato nelle reazioni Fenton, è di 1:5-1:25.

4.4.4 pH

La velocità di reazione del processo Fenton omogeneo è massima intorno a pH 3-4 e decresce all'aumentare di quest'ultimo. Nel processo photo-Fenton modificato con l'aggiunta di ossalato come legante, si hanno buoni rendimenti anche fino a pH 6. Durante le reazioni il pH può cambiare perciò è necessaria una sua regolazione, oltre che all'inizio, anche in tutte le fasi del processo.

Nei processi Fenton eterogenei, la sensibilità alle variazioni del pH è minore, rendendo quindi questa tecnica più appetibile da questo punto di vista.

4.4.5 Temperatura

L'aumento della temperatura comporta maggiori velocità di reazione nel processo Fenton, con l'effetto che si fa più marcato a temperature superiori di 20 °C.

Nel processo omogeneo, sopra i 40-50 °C l'aumento della velocità di reazione non riesce a compensare la diminuzione dell'efficienza di utilizzo dell' H_2O_2 .

Infatti, in queste condizioni, avviene con più facilità la reazione di decomposizione che rende meno disponibile l'acqua ossigenata nella miscela:



Quindi le applicazioni comuni del processo Fenton vengono effettuate a temperature nel range 20-40 °C. Col processo eterogeneo invece per ottenere trattamenti migliori si opera con temperature maggiori.

4.4.6 Concentrazione di O_2

Sono stati condotti degli esperimenti per studiare il ruolo dell' O_2 nel processo Fenton saturando il refluo trattato con aria sintetica (in modo da mantenere costante la concentrazione di ossigeno disciolto tipica delle acque naturali). Si è visto che una certa quantità di ossigeno può sostituirsi al perossido d'idrogeno nel ruolo di ossidante però, per contro, l'ossigeno limita il grado di degradazione dei composti organici [34].

4.4.7 Concentrazione di anioni inorganici

La velocità di reazione del processo Fenton può diminuire a causa della presenza di alcuni tipi di anioni che, o esercitano un'azione segregante nei confronti dei radicali $\cdot\text{OH}$, o formano complessi non reattivi con Fe^{III} .

In uno studio sulla degradazione dell'acido 2,4-diclorofenossiacetico si è concluso che i leganti a base di solfato riducono la reattività di Fe^{III} mentre il cloro è responsabile della segregazione del radicale idrossile [34].

4.4.8 Presenza di leganti

In diversi studi in cui sono stati valutati diversi agenti chelanti sulla base della loro capacità complessante e della loro attività catalitica, si sono dimostrati i più attivi l'acido picolinico, l'acido gallico, l'acido rodizonico, l'acido nitrilotriacetico (NTA), l'acido idrossietiliminodiacetico (HEIDA) e l'esacetocicloesano (HKCH).

In alcuni casi la determinazione del legante migliore non è univoca ma può dipendere dal tipo di composto da degradare o da altre condizioni operative, come il pH: la scelta va quindi fatta volta per volta.

Nella maggior parte delle applicazioni l'uso di un legante è auspicabile perché comporta il vantaggio di mantenere il ferro disciolto e cataliticamente attivo per un intervallo di tempo necessario a raggiungere il grado di degradazione desiderato [34].

4.4.9 Durata della reazione

La durata ottimale del processo Fenton dipende dal tipo di refluo da trattare e, ovviamente, dalla concentrazione dei vari reagenti. I tempi di reazione possono andare da una alle svariate ore.

Osservando le variazioni di colore della miscela sottoposta a trattamento, si può valutare il progredire della reazione; infatti, se il processo avanza positivamente, il colore del refluo si chiarifica.

4.5 Applicazioni del trattamento Fenton

Il processo Fenton, rispetto agli altri tipi di Advanced Oxidation Processes, è meno costoso. Infatti, i reagenti sono relativamente economici e facili da trasportare (sali di ferro e acqua ossigenata); nel caso di processo photo-Fenton, dove si necessita di una fonte di luce, molto spesso è sufficiente la stessa radiazione solare per far procedere il trattamento.

Le applicazioni possibili sono svariate, sia per trattamenti a singolo stadio che per trattamenti combinati ad altri processi (per esempio a sistemi biologici).

4.5.1 Trattamento di reflui industriali

La prima e la più diffusa applicazione del processo Fenton è quella che riguarda il trattamento di reflui industriali liquidi che, a causa della loro tossicità e della loro resistenza all'ossidazione, non possono essere trattati con i tradizionali metodi biologici. La loro nocività porta a escludere anche tutti quei metodi, come adsorbimento e flocculazione, che consentono soltanto l'allontanamento degli inquinanti dalla matrice liquida, senza condurre a una loro totale o quanto meno parziale degradazione.

Gli effluenti che più si addicono all'ossidazione chimica sono quelli provenienti dall'*industria tessile*; infatti i coloranti usati in questo tipo di manifatture sono altamente refrattari alla degradazione e recano problemi di tipo estetico visto che sono visibili nelle acque anche a basse concentrazioni. Tali caratteristiche fanno sì che sia necessaria una completa distruzione di questi inquinanti. Sottoponendo le tinture a trattamento Fenton, grazie all'azione ossidante del radicale idrossile, si raggiunge la distruzione dei cromofori⁶⁹ del refluo, con formazione di un idrossilato non colorato; spesso l'effluente così trattato viene riutilizzato nella stessa industria tessile.

Anche gli effluenti dell'*industria cartiera* presentano problemi di elevata tossicità per il loro contenuto di composti alogeni e di tipo estetico per il colore che hanno, e possono, allo stesso modo dei reflui tessili, essere trattati con successo con il metodo Fenton.

Altre applicazioni sono quelle legate al trattamento di reflui contenenti surfattanti⁷⁰, pesticidi, fenoli (anche clorofenoli e nitrofenoli) e aromatici [34-36].

⁶⁹ **Cromofori**: Si definiscono cromofori un gruppo di atomi capaci di conferire colorazione ad una sostanza. Più specificamente, un cromoforo rappresenta un gruppo la cui configurazione degli orbitali molecolari consente transizioni elettroniche dovute all'assorbimento di radiazione visibile e assorbimento nell'UV non lontano. In genere, tutti i gruppi insaturi possono definirsi cromofori (in particolare: C≡C, C=C, C=N, C=O, C=S, N=N, N=O, sistemi polienici, anelli aromatici ecc).

⁷⁰ **Surfattanti** (o tensioattivi): Sono sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi. In genere sono composti organici con un gruppo polare ed un gruppo non polare (ovvero sono anfifilici).

In genere una molecola di tensioattivo viene schematizzata da una testa idrofila a cui è legata una coda idrofoba.

4.5.2 Recupero di suoli e di acquiferi

Il processo Fenton-like per il trattamento di suoli contaminati da organici, generalmente prevede l'uso degli ossidi di ferro (o di altri metalli) naturalmente presenti nel terreno, anche se può essere necessaria un'aggiunta dall'esterno di catalizzatori (sali o ossidi). La quantità di perossido d'idrogeno utilizzata influenza in modo determinante il costo del processo, per cui è importante stabilirne il dosaggio corretto, che è funzione della quantità di acqua e di contaminante presenti nel sito e del grado di rimozione voluto. Inevitabilmente l'efficienza del processo tende a essere ridotta rispetto a quella ottenuta nei sistemi acquosi per colpa delle interferenze esercitate dagli svariati composti contenuti nel terreno.

I parametri del suolo che più influenzano il trattamento sono:

- *Forma dei minerali presenti*: I suoli che contengono minerali cristallini (in particolare modo la goetite o l'ematite) catalizzano il processo meglio dei suoli contenenti minerali amorfi (argille).
- *Capacità tamponante*: Un suolo con un'elevata alcalinità tenderà a non far scendere il pH e quindi sarà necessaria una grande quantità di acido per abbassarlo; al contrario, se l'alcalinità è bassa, gli acidi organici prodotti dalla reazione saranno sufficienti per abbassare il pH al giusto livello.
- *Contenuto di materia organica*: All'aumentare della concentrazione della materia organica naturalmente presente nel terreno aumenta la quantità di radicale idrossile che viene perso per ossidarla; ciò fa sì che ci sia meno disponibilità di radicali $\cdot\text{OH}$ per la degradazione degli inquinanti d'interesse.

Questi trattamenti spesso si svolgono in situ richiedendo tempi che vanno da alcune settimane a vari mesi per essere portati a termine.

Allo stesso modo dei suoli, è possibile anche il recupero di acque di falda contaminate grazie al processo Fenton [34].

4.5.3 Pretrattamento per l'ossidazione biologica

Reflui o suoli contenenti composti tossici, recalcitranti e non biodegradabili possono essere resi assibilabili dai microrganismi presenti nei processi di ossidazione biologica grazie ad un adeguato pretrattamento di tipo Fenton.

Per rendere il più efficiente possibile questa interazione è importante stabilire il giusto rapporto tra i tempi di trattamento dei due processi. Se l'ossidazione chimica non è abbastanza spinta, l'effluente sarà ancora tossico per la biomassa biologica; però, per contro, un aumento del tempo di permanenza nel trattamento Fenton troppo marcato comporta costi maggiori.

Questa strategia sequenziale è uno dei migliori sistemi per avere un effluente che rispetti i limiti normativi per lo scarico nei corpi idrici ricettori.

4.5.4 Trattamento del percolato da discarica

Il trattamento del percolato da discarica con il metodo Fenton è l'applicazione che più ci interessa essendo l'oggetto di studio di questa tesi. In letteratura si trovano parecchi studi a riguardo, sia a scala di laboratorio che su scala pilota, secondo cui la qualità in termini di contenuto organico del percolato, il suo odore e il suo colore possono essere notevolmente migliorati con l'ossidazione chimica [37-49].

Con il processo Fenton è possibile rimuovere in modo significativo i composti recalcitranti e i composti tossici, aumentando inoltre la biodegradabilità del percolato. In varie esperienze sono state segnalate rimozioni del COD che variano dal 45 all'85%, e aumenti del rapporto BOD₅/COD (che prima del trattamento possono essere inferiori a 0.1) fino a oltre 0.6, a seconda delle caratteristiche dei percolati e del dosaggio di reagenti. Tuttavia, nonostante i radicali idrossilici abbiano forti capacità ossidanti, l'ammoniaca contenuta nel percolato resta praticamente inalterata e dovrà essere rimossa con qualche altro trattamento, o posto a monte o inserito a valle del Fenton.

Nella pratica, la scelta di un opportuno sistema di trattamento del percolato è un processo complicato che coinvolge considerazioni su numerosi fattori correlati, quali l'efficienza voluta, i capitali a disposizione e la complessità operativa.

In Figura 4.3 sono riportati diversi schemi di flusso d'impianti di trattamento del percolato che possono essere raggruppati in quattro categorie:

- Trattamento Fenton del percolato grezzo (a)
- Trattamento Fenton seguito da uno stadio biologico (b)
- Trattamento Fenton preceduto da uno stadio chimico-fisico ed eventualmente seguito da uno stadio biologico (c, d, e)
- Trattamento Fenton preceduto da uno stadio biologico ed eventualmente seguito da uno stadio chimico-fisico o da un'ulteriore stadio biologico (f, g, h)

La differenza tra il trattamento Fenton singolo (Figura 4.3 a) e il pretrattamento Fenton seguito da un processo biologico (Figura 4.3 b), è che il primo si concentra sulla rimozione del COD mentre il secondo è volto all'aumento della biodegradabilità del percolato aumentando il rapporto BOD₅/COD. Il primo schema di progettazione (Figura 4.3 a) è opportuno per i percolati maturi visto che le sostanze organiche biodegradabili contenute nei percolati giovani possono essere rimosse più economicamente dai processi biologici. Infatti, il dosaggio dei reagenti Fenton necessari per conseguire un miglioramento della biodegradabilità del percolato, è notevolmente inferiore a quello necessario per ottenere l'abbattimento del COD.

Anche se il trattamento Fenton può aumentare la biodegradabilità del percolato, spesso quest'aumento può essere insufficiente a sostenere un successivo trattamento biologico. Questa difficoltà è data dalla presenza di sostanze organiche che sono refrattarie anche alla degradazione chimica. Per ovviare a questo deficit, il percolato effluente può essere miscelato con le acque reflue comunali prima del trattamento biologico (soluzione non ottimale visto che si riduce il carico organico refrattario più per diluizione che per il trattamento).

Per ridurre il carico organico da trattare nel processo Fenton si può ricorrere a un pretrattamento chimico-fisico come la coagulazione (Figura 4.3 c, d, e); sin dal 1970, si aggiungeva calce, allume e sali di ferro per il trattamento o per il pretrattamento del percolato da discarica. Le efficienze di rimozione del COD di questi sistemi dipendono in primo luogo dalla specie del coagulante, dalla sua dose, dal pH e, come sempre, dalle caratteristiche del percolato. Come si vede nello schema (e) di Figura 4.3, una modifica di questi sistemi può

essere fatta riciclando i fanghi che si creano nella reazione Fenton nel serbatoio della coagulazione; in questo modo si aumenta l'efficienza di rimozione del COD, si riduce al minimo il consumo di coagulante e si diminuisce il costo di smaltimento dei fanghi. Infine, se l'effluente uscente dall'unità Fenton ha un contenuto di COD ancora al di sopra dei limiti allo scarico si può aggiungere in serie un postrattamento biologico (Figura 4.3 d).

Nella quarta categoria (Figura 4.3 f, g, h), a monte del Fenton, è inserita un'unità di pretrattamento biologico che può essere di tipo aerobico o anaerobico o una successione di entrambe; in questo modo, oltre a ridurre le sostanze organiche biodegradabili è possibile abbattere l'ammoniaca con un costo d'esercizio relativamente basso [37].

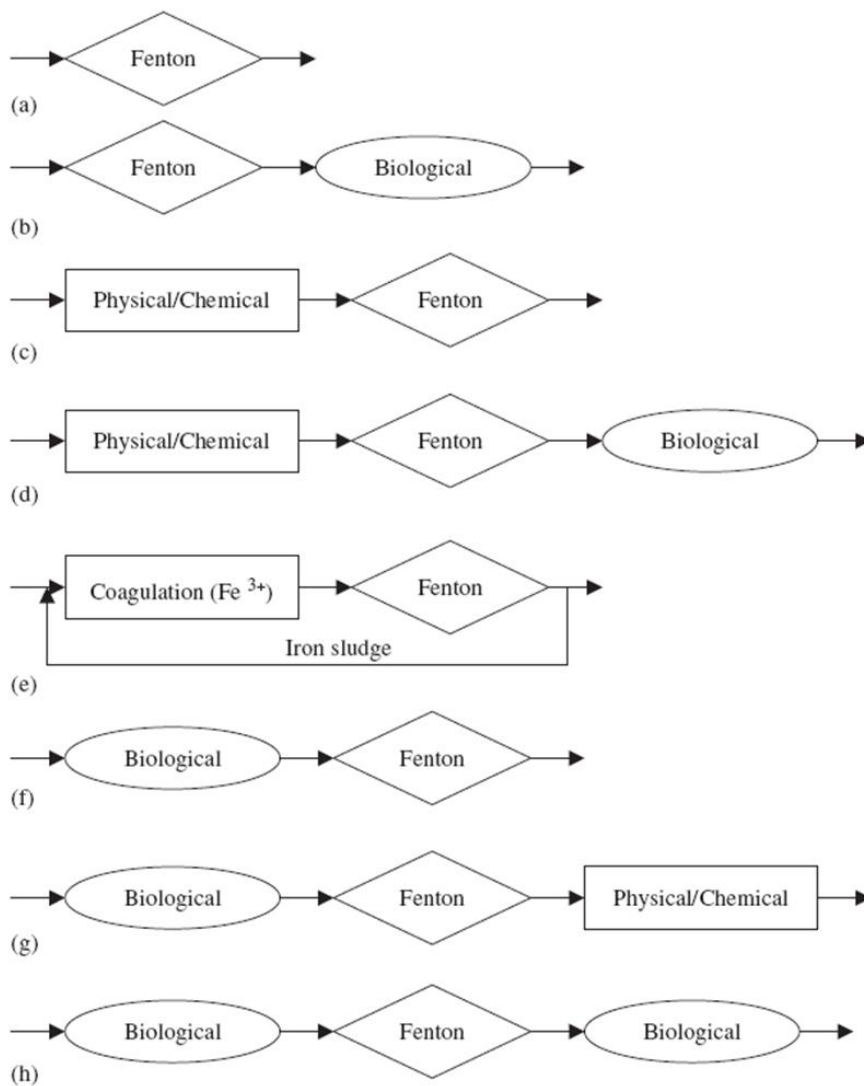


Figura 4.3 - Schemi di flusso per il trattamento del percolato con il metodo Fenton [37]

Capitolo 5 - Materiali e metodi

5. Materiali e metodi

Questo capitolo e il seguente possono essere visti come la seconda parte di questa tesi.

Nei primi quattro capitoli dell'elaborato la trattazione è stata puramente teorica ed è servita per inquadrare cos'è il percolato, per descrivere le problematiche ambientali ad esso legate e i metodi di trattamento con cui renderlo meno tossico, con particolare riferimento al processo Fenton.

Ora invece si passerà alla presentazione dello studio sperimentale fatto sull'applicazione del metodo Fenton al trattamento del percolato da discarica. In particolare, in questo capitolo, saranno descritti i materiali usati nelle prove di laboratorio, i metodi utilizzati per caratterizzare il percolato prima e dopo essere stato trattato e l'impianto bench scale⁷¹ adoperato per effettuare i test sperimentali.

5.1 Materiali

I reagenti principali utilizzati nelle esperienze di laboratorio sono il percolato proveniente da una discarica di rifiuti solidi urbani in fase di copertura, l'acido solforico (98% vol., Carlo Erba), l'acqua ossigenata (35% vol., Aldrich), il solfato ferroso (Aldrich) e catalizzatori a base di ossido di cerio e cerio-zirconio (W.R. Gracel).

5.1.1 Percolato

Il percolato è stato prelevato da una discarica di rifiuti solidi urbani ed è stato messo in una tanica chiusa. È un percolato maturo quindi ci si aspetta già in partenza un rapporto BOD₅/COD piuttosto basso (indice di una bassa biodegradabilità) e un pH basico. Non è stato ritenuto utile conservarlo in congelatore visto che non ci sono problemi di un suo possibile deterioramento (data la sua natura parecchio refrattaria), e quindi la tanica è stata mantenuta nel laboratorio a temperatura ambiente.

Come si vede in Figura 5.1, il percolato si presenta con un colore bruno, molto scuro, e ha un odore sgradevole (definibile come "stagnante"). È fluido e non sono presenti sostanze solide sospese, quindi non è stato necessario filtrarlo prima dei trattamenti.

5.1.2 Acido solforico

Per acidificare il percolato (e renderlo quindi idoneo per la reazione Fenton) è stato utilizzato acido solforico al 98%, in modo che il pH del percolato si abbassasse con poche gocce. L'acido solforico a temperatura ambiente è un liquido oleoso, incolore e inodore, di densità

⁷¹ **Impianto bench scale:** Simulazione del processo reale a scala di laboratorio. I dati così acquisiti sono utilizzati per stabilire i parametri di processo ottimali su scala reale.

1.84 g/cm^3 ($1.84 \text{ g/cm}^3 = 1.84 \text{ g/ml}$); la sua formula chimica è H_2SO_4 . È solubile nel percolato e dà una reazione esotermica quando lo si aggiunge in quest'ultimo. In soluzione acquosa molto concentrata (>90%) è noto anche con il nome vetriolo.

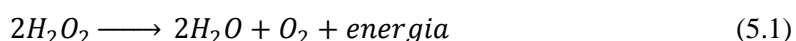


Figura 5.1 - Colore del percolato tale e quale

5.1.3 Perossido di idrogeno

Il perossido d'idrogeno, o acqua ossigenata, è il più semplice dei perossidi. Come già visto, la sua formula chimica è H_2O_2 . La sua molecola non è planare: i due legami O-H formano tra loro un angolo diedro di 111° . A temperatura ambiente è un liquido incolore, di densità 1.46 g/ml , viscoso e poco stabile, che può esplodere spontaneamente. Per questo non viene mai utilizzato puro, ma in soluzione acquosa (in percentuali mai superiori al 60%).

Il pericolo di esplosione è dovuto alla facilità con cui si decompone convertendosi in acqua e ossigeno gassoso con reazione esotermica.



L'aumento della temperatura provocato dall'emissione di energia rende il sistema ancora meno stabile, provocando un'ulteriore reazione di dissociazione a catena.

La concentrazione delle soluzioni acquose di acqua ossigenata può essere espressa in due modi diversi. In genere i fornitori per laboratori di analisi chimiche indicano la concentrazione percentuale, mentre i produttori di articoli destinati all'uso domestico indicano i volumi. Quest'ultimi sono i litri di ossigeno gassoso, a condizioni normali, che si sviluppano da un litro di soluzione. Ovviamente esistono formule di conversione per passare da una all'altra forma.

Per quanto ci riguarda, nel Fenton omogeneo verrà utilizzata l' H_2O_2 in soluzione al 30% (corrispondente a 111 volumi), mentre nel Fenton eterogeneo al 3% (10 volumi).

5.1.4 Catalizzatori

Solfato di ferro

Nel processo Fenton omogeneo la fonte di ioni ferro (Fe^{II}) in soluzione è data dall'aggiunta di solfato ferroso eptaidrato, detto anche vetriolo verde. La sua formula chimica è $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A temperatura ambiente si presenta come un solido cristallino inodore di colore verde (Figura 5.2).



Figura 5.2 - Solfato ferroso eptaidrato

Ossido di cerio

Il cerio è l'elemento chimico di numero atomico 58 e il suo simbolo è Ce. È un elemento metallico appartenente al gruppo dei lantanoidi. Fra gli elementi delle terre rare, il cerio è l'elemento più abbondante nella crosta terrestre, nella percentuale approssimativa dello 0.0046%. È contenuto in un certo numero di minerali, i più importanti dei quali sono la monazite ($(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$) e la bastnaesite (LnFCO_3). Questi minerali, che si trovano per lo più in Cina e negli Stati Uniti, contengono approssimativamente il 50% di cerio come componente appartenente al gruppo dei lantanoidi.

Per colore e lucentezza somiglia al ferro ma è più tenero, duttile e malleabile. All'aria si ossida rapidamente (fra gli elementi delle terre rare, solo l'europio è più reattivo del cerio). Viene attaccato velocemente anche da soluzioni alcaline e da acidi, sia diluiti che concentrati.

A causa della relativa vicinanza dell'orbitale 4f con gli orbitali più esterni, il cerio presenta interessanti caratteristiche chimiche. Ad esempio, variazioni di pressione o di temperatura, ne cambiano lo stato di ossidazione, che passa da tre a quattro. Nello stato di ossidazione III è denominato ceroso mentre, nello stato di ossidazione IV, è detto cerico. I sali cerici sono giallastri o rosso-arancioni mentre i sali cerosi sono normalmente bianchi.

Il cerio è impiegato in metallurgia per:

- la produzione delle leghe di alluminio e di alcuni acciai;
- ridurre solfuri ed ossidi dagli acciai e consentirne la degasazione;
- ridurre la granularità, e consentire la realizzazione di fusioni di forme complesse, delle leghe di magnesio;
- realizzare leghe per magneti permanenti.

Inoltre, trova applicazioni in altri campi:

- il cerio è utilizzato nelle lampade ad arco voltaico;
- il solfato cerico è ampiamente utilizzato come agente ossidante;
- composti di cerio sono utilizzati nella produzione del vetro, sia come componenti sia come decoloranti, e per produrre smalti colorati;
- catalisi.

L'ossido di cerio (CeO_2 , stato di ossidazione IV) è il composto, a base di Ce, più usato nella catalisi. Si presenta con la stessa configurazione della fluorite (CaF_2), ossia come un cubo in cui gli atomi di cerio, che sono collegati a quelli di ossigeno, formano una struttura tetraedrica (Figura 5.3).

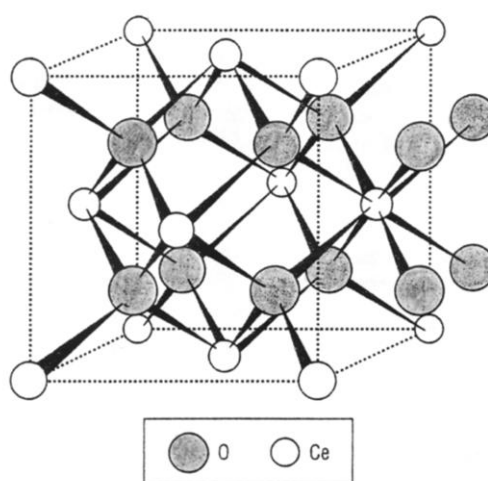


Figura 5.3 - Struttura dell'ossido di cerio [50]

Quando è trattato ad alta temperatura, in un'atmosfera riducente, si forma un deficit di ossigeno che porta alla formazione di un ossido non stechiometrico CeO_{2-x} (dove $0 < x < 0.5$). In particolare, quando il CeO_2 ha perso una quantità considerevole di O, forma le cosiddette vacanze di ossigeno, continuando comunque a conservare la stessa struttura cristallina. Se sottoposto ad un ambiente ossidante, il CeO_{2-x} , ritorna rapidamente nella forma stechiometrica (CeO_2) [50].

L'abilità del cerio di passare da Ce^{IV} a Ce^{III} , è una delle proprietà per cui viene usato in campo automobilistico, per il trattamento dei gas esausti, come componente nei catalizzatori a tre vie⁷². Infatti riesce a mutare dalla forma CeO_2 (in ambiente ossidante) a Ce_2O_3 (in ambiente riducente), e viceversa.

Il basso potenziale redox della coppia $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{-Ce}^{\text{III}}$ permette di rilasciare ossigeno in condizioni di eccesso di idrocarburi e monossido di carbonio nei gas di scarico esausti (condizioni ricche) e di assorbirlo in presenza di un difetto di quest'ultimi (condizioni povere) (Figura 5.4).

⁷² I catalizzatori usati nelle marmitte delle automobili sono formati da metalli nobili (generalmente platino e rodio) dispersi su un supporto ceramico, formato da ossido di cerio e ossido di zirconio. Promuovono la contemporanea ossidazione del carburante incombusto e del monossido di carbonio ad anidride carbonica e acqua, e la riduzione degli ossidi di azoto ad azoto e acqua. Data la contemporanea attività su tre reazioni, sono detti catalizzatori a tre vie (TWC=Three way catalysts).

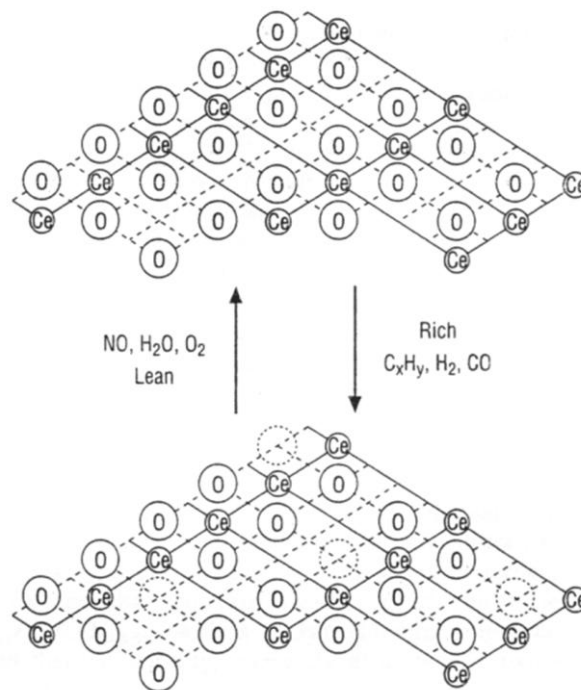
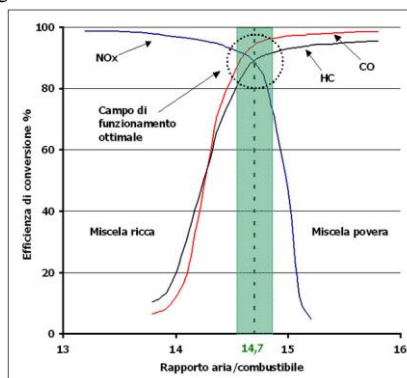


Figura 5.4 - Rappresentazione schematica della capacità dell'ossido di cerio di immagazzinare e rilasciare ossigeno, rispettivamente in condizioni povere e ricche [50]

Questa capacità d'immagazzinare e rilasciare l'ossigeno aumenta l'intervallo del rapporto aria/combustibile⁷³ in cui il TWC può operare efficacemente.

Un'altra caratteristica che deve possedere il CeO₂ per essere funzionale nei TWC è la resistenza termica; infatti nelle condizioni operative si raggiungono, e anche si superano, i

⁷³ Il **rapporto aria/combustibile** è il rapporto in peso fra la massa d'aria e la massa di combustibile con cui un motore viene alimentato, il cui valore ottimale, per i motori a benzina, vale 14.7 (cioè servono 14.7 kg di aria per bruciare un kg di benzina). I TWC possono svolgere correttamente la loro funzione trivalente solo in una 'finestra' di rapporti aria/benzina molto prossimi al valore stechiometrico. La motivazione di ciò è illustrata nel grafico che segue, che rappresenta l'efficienza di conversione di una marmitta catalitica: sull'asse orizzontale troviamo il rapporto aria/combustibile (spostandoci verso sinistra abbiamo una miscela ricca cioè con eccesso di combustibile, mentre verso destra una miscela povera, con eccesso d'aria), mentre nell'asse verticale è rappresentata l'efficacia di conversione degli ossidi d'azoto, degli idrocarburi e del monossido di carbonio.



La banda verticale evidenziata rappresenta la zona in cui il rapporto aria/benzina è prossimo al valore stechiometrico e si può osservare che in tale fascia la marmitta catalitica converte efficacemente e contemporaneamente, oltre l'80% degli inquinanti, mentre se lavorasse sulla sinistra del grafico (cioè con miscele povere di ossigeno) riuscirebbe solo a ridurre gli NO_x, se lavorasse verso destra (cioè con eccesso di ossigeno) riuscirebbe solo ad ossidare gli HC e la CO [52].

1000 °C. Per dare maggiore stabilità termica all'ossido di cerio, si aggiunge a quest'ultimo ossido di zirconio (ZrO_2)⁷⁴. Il composto che si ottiene, oltre ad avere una maggiore stabilità termica, ha una più grande area superficiale e una migliore capacità di immagazzinamento e rilascio dell'ossigeno [51].

La sintesi dell'ossido di cerio avviene tramite l'aggiunta di silicato di sodio ad una soluzione acquosa di cloruro di cerio. La soluzione risultante viene agitata per 15 minuti, dopodiché si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione acquosa di ammoniaca (al 25%) finché il pH diventa pari a 11.5. La miscela così ottenuta viene agitata per altri 60 minuti e poi posta in un bagno termostatico mantenuto alla temperatura di 90 °C per 24 ore, sempre sotto continua agitazione. Dopo 24 ore la miscela viene portata a temperatura ambiente, viene filtrata e lavata ripetutamente, e il solido che si ottiene viene essiccato a 60 °C per 24 ore. Come ultima operazione, il materiale viene calcinato in flusso d'aria a 450°C per due ore.

Così facendo, l'ossido di cerio mostra un'elevata resistenza ai trattamenti termici e presenta un'area superficiale pari a 150 m²/g [29].

Per quanto ci riguarda, nel processo Fenton eterogeneo saranno sperimentati quattro catalizzatori differenti:

- a) Ossido di cerio (vedi Figura 5.5).
- b) Soluzione solida di cerio-zirconio (CZ44): la sigla sta ad indicare che il catalizzatore è composto dal 44% di cerio e 56% di zirconio. La geometria solida rimane la stessa di quella in Figura 5.3, con l'unica variante che alcuni atomi di Ce saranno sostituiti da atomi di Zr.
- c) Soluzione solida di cerio-ferro (Ce15Fe): in questo caso il catalizzatore presenta una percentuale del 15% di ferro nella sua struttura.
- d) Soluzione solida ternaria cerio-zirconio-ferro (CZ15Fe): l'ossido sarà composto dal 44% di cerio, 41% di zirconio e 15% di ferro.

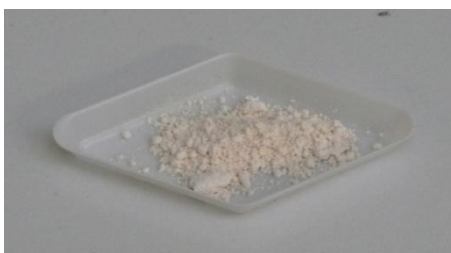


Figura 5.5 - Ossido di cerio

⁷⁴ L'ossido di zirconio, conosciuto anche con il nome di zirconia, è una sostanza cristallina polimorfa e, a temperatura ambiente, si presenta come un polvere bianca inodore. Una delle sue maggiori applicazioni, visto il suo elevato grado di biocompatibilità e leggerezza, è la realizzazione di restauri dentali di alta qualità.

5.2 Metodi

Per caratterizzare il percolato tale e quale e postrattamento sono state impiegate diverse strumentazioni. Per misurare il COD, i nitrati, i solfati, gli ortofosfati, l'azoto ammoniacale, il ferro totale e il colore del percolato è stato utilizzato uno spettrofotometro, i cloruri sono stati misurati per titolazione, il pH con un pHmetro, la domanda biochimica d'ossigeno è stata quantificata con il test del BOD₅, la biodegradabilità del percolato è stata identificata con test respirometrici. Infine sono stati anche rilevati i valori di TOC e TN del percolato.

5.2.1 Misura dei nitrati, dei solfati, degli ortofosfati, dell'azoto ammoniacale, del ferro totale e del colore

Per quantificare la presenza di nitrati, solfati, ortofosfati, azoto ammoniacale, ferro totale e per identificare il colore del percolato è stato utilizzato uno spettrofotometro.

In fisica il termine spettrofotometria designa lo studio degli spettri elettromagnetici. Si tratta di una parte specifica della spettroscopia elettromagnetica, in quanto la spettrofotometria si occupa solamente di luce visibile, dal vicino ultravioletto al vicino infrarosso. La spettrofotometria richiede appunto l'uso di spettrofotometri.

Di quest'ultimi, ne sono disponibili molti generi. Tra le distinzioni più importanti adottate per classificarli vi sono gli intervalli di lunghezze d'onda nei quali operano, le tecniche di misurazione che adottano, le modalità secondo le quali acquisiscono uno spettro e le sorgenti dell'intensità luminosa variabile per la cui misura sono stati progettati. In particolare si possono distinguere gli spettrofotometri a fascio singolo da quelli a fascio doppio. Uno spettrofotometro a *fascio doppio* misura il rapporto dell'intensità luminosa di due diversi percorsi della luce, mentre uno spettrofotometro a *fascio singolo* misura un'intensità luminosa assoluta. Sebbene le misure di rapporti siano più facili, e in genere più stabili, gli strumenti a fascio singolo presentano dei vantaggi come, ad esempio, avere degli intervalli dinamici più estesi.

Per effettuare *analisi qualitative* si fa uso di raggi policromatici a spettro continuo, poi separati tramite monocromatori nelle varie componenti (radiazioni monocromatiche). In pratica le singole radiazioni monocromatiche di tale raggio si fanno passare, una alla volta, attraverso la sostanza in esame, la quale assorbirà in modo diverso, cioè con diversa intensità, le diverse radiazioni. Riportando perciò i valori registrati in un grafico lunghezza d'onda-assorbimento, si ottiene lo spettro di assorbimento della sostanza esaminata.

Per eseguire *analisi quantitative* invece si fa uso di raggi monocromatici, cioè costituiti da radiazioni di una sola frequenza. In pratica, date le difficoltà di avere raggi dotati di questa proprietà, si impiegano fasci di radiazioni comprendenti una banda molto ristretta dello spettro, ossia fasci quasi monocromatici. Le determinazioni quantitative sono basate sul fatto che, quando una radiazione attraversa una soluzione, viene assorbita più o meno intensamente a seconda della concentrazione; in altre parole l'assorbimento dipende dalla concentrazione [53]. A noi interessa quest'ultimo tipo di analisi. Quindi lo spettrofotometro misurerà la frazione di luce che attraversa una determinata soluzione di cui vogliamo determinare la concentrazione. La luce proveniente da una lampada verrà guidata attraverso un monocromatore che separa dallo spettro complessivo la radiazione di una particolare lunghezza d'onda. Questa luce passerà attraverso il campione e verrà assorbita in modo proporzionale alla concentrazione

della sostanza presente in esso. L'intensità rimanente della radiazione verrà misurata mediante un rivelatore costituito da un fotodiode; ciò consentirà di calcolare la trasmittanza della lunghezza d'onda in esame (che è appunto il rapporto tra luce incidente sul campione e la luce trasmessa dallo stesso) e in base a quest'ultima lo spettrofotometro si ricaverà la concentrazione voluta⁷⁵.

Uno schema costruttivo comune agli spettrofotometri è rappresentato nel diagramma a blocchi in Figura 5.6.

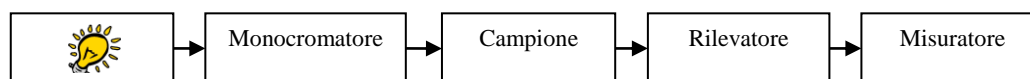


Figura 5.6 - Schema funzionale di uno spettrofotometro

Lo spettrofotometro usato è un dispositivo portatile della Hach, modello DR/2010 (Figura 5.7). È uno spettrofotometro quantitativo monoraggio, controllato da un microprocessore, che permette di ottenere delle determinazioni colorimetriche sia in laboratorio che in loco. L'apparecchio è precalibrato per oltre 120 diversi tipi di misure colorimetriche fornendo i risultati in percentuale di trasmissione, di assorbimento o di concentrazione. Lavora nell'intervallo di lunghezza d'onda che va da 400 a 900 nm, selezionabile manualmente. La fonte di luce è una lampada alogena al tungsteno e il rivelatore è costituito da un fotodiode al silicio.

La prassi da seguire per compiere una misurazione è semplice:

- 1) Accendere l'apparecchio e selezionare il programma specifico per il tipo di misurazione che si vuole fare.
- 2) Regolare la lunghezza d'onda mediante la manopola presente sulla parte destra dell'apparecchio.
- 3) Inserire il campione bianco⁷⁶ nel vano cuvette e premere il tasto ZERO.

⁷⁵ La legge dell'assorbimento, nota anche come **legge di Lambert-Beer**, è la seguente: $A = \epsilon \cdot b \cdot C$. A è l'assorbanza (non ha unità di misura), ϵ è il coefficiente di assorbimento molare caratteristico della sostanza ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b è il cammino ottico cioè lo spessore della soluzione (cm) e C è la concentrazione molare della sostanza (mol/l). La proporzionalità diretta tra assorbimento e concentrazione permette di effettuare analisi quantitative. Questa legge descrive i fenomeni di assorbimento di radiazioni elettromagnetiche ed è valida per radiazioni monocromatiche e soluzioni diluite. Infatti al crescere della concentrazione del soluto si verificano deviazioni notevoli dalla legge descritta con conseguente scarsa attendibilità del dato analitico. Circa le cause che provocano queste deviazioni, l'ipotesi più corretta è quella che all'aumentare della concentrazione aumenta il numero di particelle in soluzione ed aumenta anche il numero di urti fra queste; le forze interioniche e/o intermolecolari aumentano e possono formarsi molecole o aggregati di particelle più complesse, diverse per struttura da quelle in esame, per cui si potrà avere uno spostamento del massimo di assorbimento. Per questo motivo, le condizioni di lavoro usuali prevedono che le soluzioni siano sempre diluite al massimo, compatibilmente con la sensibilità dello strumento, per avere dei valori accettabili di assorbimento. L'altra condizione di validità della legge di Lambert-Beer è che le radiazioni luminose che devono attraversare la soluzione in esame siano monocromatiche. In realtà le radiazioni impiegate non sono mai rigorosamente monocromatiche a causa, soprattutto, di difficoltà strumentali. È comunque sufficiente, per ottenere risultati corretti, che la banda continua di radiazioni, centrata attorno ad un valore nominale, sia il più possibile ristretta.

⁷⁶ Prima di misurare l'assorbanza del campione in esame, la si azzerava introducendo il **bianco**, cioè una celletta identica a quella del campione, che contiene una soluzione il più possibile simile a quella di quest'ultimo, ma in cui è assente la sostanza in esame. Si fa questo perché quando il raggio di luce monocromatica investe la celletta contenente il campione, avvengono diversi fenomeni: riflessione, rifrazione, assorbimento da parte delle pareti della celletta, del solvente e di tutti i reattivi aggiunti per formare il composto colorato, e ovviamente della sostanza in

- 4) Inserire il campione preparato nel vano cuvette e premere READ.

L'analisi può essere condotta direttamente sulla soluzione della sostanza solo se questa presenta il massimo di assorbimento nell'intervallo delle lunghezze d'onda dello strumento, altrimenti si ricorre ad opportune reazioni chimiche tra la sostanza in esame e adeguati reagenti che portano alla formazione di composti con massimi di assorbimento nell'intervallo di lunghezze d'onda richiesto. Si deve tener conto dei seguenti requisiti:

- L'assorbimento ottenuto in seguito all'uso di un reattivo deve essere caratteristico della sostanza oggetto di esame, pertanto dovranno essere assenti altri elementi in grado di formare, con quel reattivo, composti con assorbimenti analoghi.
- Il reattivo "colorante" deve reagire con tutta la sostanza da determinare formando con essa un composto ben definito (in altri termini deve essere nota la stechiometria della reazione).
- Il composto che si forma deve essere stabile, almeno per il tempo necessario per la misura (che è di qualche minuto).
- L'intensità di assorbimento del composto che si forma deve essere la più alta possibile, a beneficio della sensibilità del metodo.
- Il composto che si forma, e quindi l'assorbimento collegato, non deve risentire di piccole variazioni di pH e di temperatura.

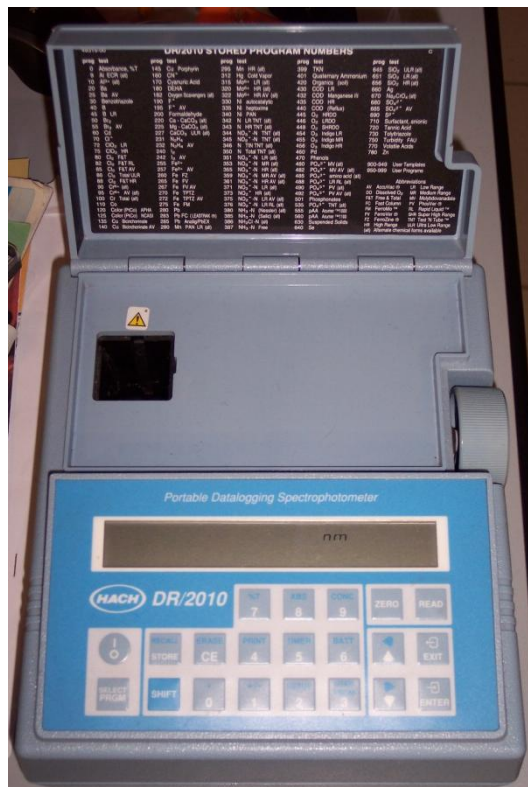


Figura 5.7 - Spettrofotometro Hach DR/2010

esame. Quindi l'assorbanza effettivamente misurata risentirebbe di numerosi fattori non legati alla concentrazione della sostanza in esame, portando perciò ad errori nella determinazione della concentrazione di quest'ultima.

Come è stato detto all'inizio del paragrafo, con il metodo spettrofotometrico sono stati misurati i seguenti parametri del percolato:

- *Nitrati*: Metodo 8039, range di misura 5-40 mg/l di NO₃.
- *Solfati*: Metodo 8051, range di misura 0-70 mg/l di SO₄²⁻.
- *Ortofosfati*: Metodo 8048, range di misura 0-2.50 mg/l di PO₄³⁻.
- *Azoto ammoniacale*: Metodo 8038, range di misura 0-2.50 mg/l di NH₄⁺.
- *Ferro totale*: Metodo 8008, range di misura 0-3 mg/l di Fe.
- *Colore*: Metodo 8025, range di misura 0-500 unità PtCo⁷⁷.

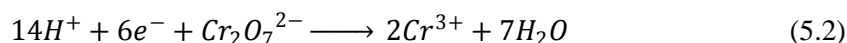
5.2.2 Misura del COD

Anche per la misura del COD è stato utilizzato lo spettrofotometro; però, in questo caso, è necessario un procedimento preparativo del campione prima della lettura colorimetrica nello strumento.

Come già sappiamo, COD è l'acronimo di Chemical Oxygen Demand (Domanda Chimica di Ossigeno) e il suo valore, espresso in milligrammi di ossigeno per litro, rappresenta appunto la quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione dei composti organici ed inorganici presenti in un campione di acqua (nel nostro caso di percolato). Quindi non individua solo le sostanze organiche ossidabili biologicamente, ma anche le sostanze organiche (e inorganiche) non biodegradabili ossidabili solo chimicamente. Questo parametro perciò è molto importante perché ci dà un'indicazione quantitativa del carico organico del percolato.

La misura del COD viene descritta nel metodo ufficiale IRSA-CNR numero 5130. Sulla base di questo criterio sono stati successivamente messi a punto procedimenti simili, semiautomatici, in cui i reattivi si trovano già predosati in fiale cui va aggiunto il campione da analizzare, e quest'ultimo è il sistema da noi utilizzato.

Infatti, con il metodo adottato, si ottiene l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche, presenti nel percolato, inserendo un certo quantitativo di quest'ultimo in una fiala contenente una soluzione di dicromato di potassio (K₂Cr₂O₇), acido solforico concentrato e solfato di argento (Ag₂SO₄, funge da catalizzatore dell'ossidazione). Il dicromato di potassio dissociandosi rilascia lo ione dicromato (Cr₂O₇²⁻) che è un forte ossidante. Quest'ultimo ossida tutto ciò che è ossidabile riducendosi secondo la reazione 4.2.



Affinché la reazione proceda è necessario un ambiente acido (per questo motivo nella soluzione presente nella fiala c'è l'acido solforico) e un'alta temperatura che si ottiene inserendo le fiale in un forno a grafite mantenuto a 150°C (Figura 5.8).

L'ossidazione dura due ore; al termine della reazione si mettono a raffreddare per alcuni minuti le fiale (in modo che siano accessibili al tatto) e quindi si può procedere alla misura spettrofotometrica del COD (Figura 5.9).

⁷⁷ **Unità PtCo** (Platino-Cobalto): Viene definita come unità PtCo, o unità Hazen, il colore prodotto da una soluzione contenente 1 mg/l di platino (cloroplatinato di potassio) in presenza di 2 mg/l di cobalto (cloruro di cobalto esaidrato). Per la misura del colore si confronta la cuvetta del bianco (contenente acqua distillata) con la cuvetta del campione opportunamente diluito.

È da precisare che ha disposizione si hanno tre diversi tipi di fiale (compatibili con la lettura nello spettrofotometro Hach):

- 1) *Low range*: misurano campioni aventi il COD compreso nel range 0-150 mg/l.
- 2) *Medium range*: misurano campioni aventi il COD compreso nel range 0-1500 mg/l.
- 3) *High range*: misurano campioni aventi il COD compreso nel range 0-15000 mg/l.

Nei primi due casi bisogna inserire nella fiala 2 ml di campione, nel terzo bastano 0.2 ml. Nelle nostre prove è stato utilizzato il range medio e i campioni di percolato sono stati diluiti di tre o quattro volte in modo d'avere un risultato centrato nel range di misura, quindi più preciso. Per la misura spettrofotometrica, come detto prima, serve anche il bianco che in questo caso si ottiene inserendo 2 ml di acqua deionizzata in una fiala, che verrà fatta reagire nel forno per due ore insieme alle altre fiale contenenti i campioni di percolato.

Il programma dello spettrofotometro per la misura del COD nel range 0-1500 mg/l è il 435. Inserendo prima il bianco e poi il campione, seguendo la procedura descritta nel paragrafo precedente, apparirà sul display il risultato espresso in mg di COD per litro (il valore è proporzionale alla quantità di dicromato di potassio consumata nell'ossidazione).



Figura 5.8 - Digestione delle fiale per la misura del COD nel fornello a grafite

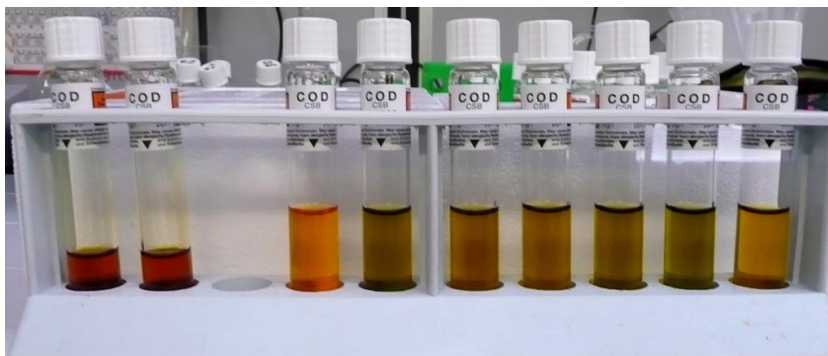


Figura 5.9 - Fiale per la misura del COD prima dell'inserimento dei 2 ml di percolato e della digestione a 150 °C (le prime due a partire da sinistra), e a reazione avvenuta (la terza fiala a partire da sinistra è il bianco, le altre contengono campioni di percolato sottoposti a trattamenti diversi)

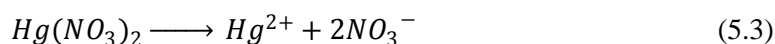
5.2.3 Misura dei cloruri

Il metodo adottato per determinare la quantità dei cloruri nel percolato è stato quello della titolazione. La concentrazione dei cloruri non è un parametro fondamentale nella caratterizzazione del percolato ma, visto che valori elevati di quest'ultimi possono creare problemi nel test di misura del COD, si vuole avere un'idea di quanti ce ne sono.

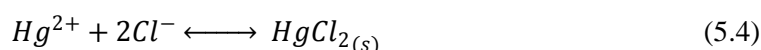
La titolazione è un sistema di analisi chimica utilizzato per misurare la concentrazione di una data soluzione. Il procedimento consiste nell'aggiungere una quantità nota del campione da analizzare in un opportuno solvente che può essere acqua o altro (etanolo, acetone o acido acetico per citarne alcuni). A questa soluzione viene quindi aggiunto gradualmente un secondo reagente (detto *titolante*), anch'esso in forma di soluzione a concentrazione nota, fino a quando la reazione tra i due è completa. Conoscendo la stechiometria della reazione chimica tra il campione e il titolante è possibile risalire alla concentrazione del campione conoscendo il volume di titolante consumato (il titolante viene generalmente dosato tramite una buretta⁷⁸, in modo tale che sia noto il volume aggiunto). La completezza della reazione può essere rilevata in vari modi. Spesso si ricorre ad un *indicatore* (sostanza che cambia colore in funzione dell'ambiente chimico in cui si trova), ma si può anche fare uso di un *elettrodo* (negli strumenti che eseguono titolazioni in modo automatico o semiautomatico). Non tutte le reazioni sono adatte per poter essere impiegate in una titolazione. Infatti devono essere reazioni veloci, complete, la loro stechiometria deve essere esattamente nota e devono far variare un parametro che sia rilevabile (pH, potenziale elettrochimico, etc.).

Nel nostro caso, il livello di cloruri viene determinato titolando con mercurio nitrato ($Hg(NO_3)_2$) una soluzione acquosa di percolato (opportunamente diluito) nella quale è stato aggiunto l'indicatore difenilcarbazono.

Il nitrato mercurico, in acqua, si dissocia completamente secondo la reazione che segue.



La reazione di titolazione è:



Il cloruro mercurico è un sale molto poco solubile per cui l'equilibrio 5.4 si può ritenere completamente spostato verso destra.

Il difenilcarbazono è l'indicatore che segnala il punto finale della titolazione. Infatti, questo composto è in grado di combinarsi con gli ioni mercurici originando una colorazione violetta molto intensa. Perciò, il primo eccesso di ioni Hg^{2+} ,⁷⁹ determina il *viraggio* (termine che indica la variazione di colore) della soluzione che assume una tonalità porpora. Il cambiamento di colore individua il punto di fine della titolazione.

⁷⁸ **Buretta:** È uno strumento costituito da un tubo di vetro graduato utilizzato nei laboratori chimici per la misura di volumi liquidi. Agendo sul rubinetto posto sul fondo della buretta, una volta che la si è riempita, si può dosare esattamente il volume di soluzione che si desidera.

⁷⁹ L'eccesso lo si ha quando tutti gli ioni cloruro presenti hanno reagito con gli ioni mercurio formando cloruro mercurico e quindi, ad una ulteriore aggiunta di nitrato mercurico, gli ioni Hg^{2+} restano liberi in soluzione.

Sapendo quindi che la concentrazione di cloruri è proporzionale al titolante che si è aggiunto alla soluzione, con delle semplici espressioni analitiche è possibile ricavare i mg/l di Cl^- presenti nel percolato [54].

5.2.4 Misura del pH

Il pH è una scala di misura dell'acidità. Viene definito come:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (5.5)$$

La concentrazione degli ioni H^+ deve essere espressa in moli/litro. La scala del pH assume valori compresi tra 0 e 14. Per valori di pH inferiori a 7 le soluzioni sono definite *acide*, per valori superiori a 7 sono definite *basiche* e per valori pari a 7 si parla di soluzioni *neutre* (come ad esempio l'acqua distillata).

Il pH può essere misurato per via elettrica tramite pHmetro, sfruttando il potenziale creato dalla differenza di concentrazione di ioni idrogeno su due lati di una membrana di vetro, o per via chimica, sfruttando la capacità di alcuni indicatori di modificare il loro colore in funzione del pH dell'ambiente in cui si trovano.

Per quanto ci riguarda, è stato utilizzato un conduttimetro della Hach (Figura 5.10). Il suo funzionamento è semplice: si inserisce la sonda (elettrodo a vetro) nella soluzione di cui si vuole conoscere il pH, e questa misura la differenza di potenziale elettrico su due lati di una sottile membrana di vetro (posta all'estremità dell'elettrodo) che è legata alla differenza tra le concentrazioni degli ioni idrogeno all'interno e all'esterno della membrana; la sonda è collegata al conduttimetro (che in questo caso funge da pHmetro) che mostra nel suo display i risultati in scala di unità di pH.



Figura 5.10 - Misura del pH

5.2.5 Misura del BOD₅

Il BOD è la domanda biochimica di ossigeno (Biochemical Oxygen Demand), e rappresenta una misura indiretta del contenuto di materia organica biodegradabile presente in un campione. Nella pratica, per valutare il BOD, si misura la quantità di consumo di ossigeno da parte dei microrganismi, a una temperatura fissata e in un periodo di tempo determinato. Il test può avere differenti durate, ma comunemente il periodo d'analisi è di cinque giorni (da cui deriva il pedice 5).

Per valutare quantitativamente il BOD₅ del percolato, innanzitutto lo si diluisce opportunamente⁸⁰ e poi lo si inserisce in una bottiglietta di vetro (Figura 5.11). Prima di sigillarla con un apposito tappo (per impedire che altro ossigeno passi in soluzione) e porla in un frigotermostato, dove dovrà rimanere per 5 giorni, alla temperatura di 20 °C e al buio (al buio per impedire che si sviluppino processi fotosintetici generanti ossigeno), si misura con un ossimetro l'ossigeno disciolto (OD_{iniziale}). Passati 5 giorni si rileva, sempre con l'ossimetro, l'ossigeno disciolto residuo rimasto all'interno della bottiglia (OD_{finale}).

Il valore del BOD₅, espresso in mg/l di ossigeno sarà determinato come differenza tra i contenuti di O₂ prima e dopo il periodo di incubazione, moltiplicata per il fattore di diluizione FD.

$$BOD_5 = (OD_{iniziale} - OD_{finale})FD \quad (5.6)$$

L'ossimetro è lo stesso strumento utilizzato per la misura del pH (il conduttimetro), al quale però, questa volta, viene collegata una sonda adatta al rilevamento dell'ossigeno disciolto; sul display appare direttamente il valore, in milligrammi al litro, dell'O₂ presente in soluzione (Figura 5.11).



Figura 5.11 - Misura dell'ossigeno disciolto

⁸⁰ Diluizione 1 a 10, in modo che la sonda per la lettura dell'ossigeno disciolto dell'ossimetro non sia disturbata dal colore scuro del percolato.

Il BOD, come parametro, è simile al COD, poiché entrambi valutano la quantità di composti organici disciolti in un campione. Però, siccome il COD misura tutto quello che può essere ossidato chimicamente (piuttosto che il livello di sostanza organica biologicamente degradabile), il suo valore è sempre superiore, o al limite uguale, a quello del BOD.

Per quanto ci riguarda, avendo a che fare con un percolato vecchio, ci si dovrà aspettare un valore di BOD₅ molto basso e quindi un rapporto BOD₅/COD tendente a zero.

5.2.6 Misura del TOC e del TN

La sigla TOC sta per Carbonio Organico Totale (Total Organic Carbon) ed è una misura di tutto il carbonio, presente nei composti organici, di un campione. È spesso utilizzato come indicatore della qualità delle acque o nell'analisi di fumi (risultanti da processi di combustione) come indice del livello di completezza della combustione stessa.

Nell'acqua, o in altri reflui, il carbonio è solitamente presente sia sotto forma di composti inorganici (carbonati, bicarbonati e anidride carbonica) che di composti organici in fase disciolta e/o sospesa. Per differenziare le diverse frazioni di carbonio sono stati definiti tre parametri:

- **TIC:** *Carbonio Inorganico Totale*
- **TOC:** *Carbonio Organico Totale*, che a sua volta si può dividere in due differenti fasi:
 - **DOC:** *Carbonio organico disciolto*: frazione organica di carbonio che passa attraverso una membrana filtrante da 0.45 µm.
 - **POC:** *Carbonio organico particolato*: frazione organica di carbonio trattenuta da una membrana filtrante da 0.45 µm.
- **TC:** *Carbonio Totale* (somma di TIC e TOC)

Pertanto, per operare una corretta misura del TOC, occorre tener conto del carbonio inorganico presente nel campione. Si può procedere in due modi:

- Sottraendo il valore del TIC al valore del carbonio totale ottenuto nell'analisi, ottenendo così il TOC.
- Rimuovendo la porzione di carbonio inorganico prima dell'analisi mediante acidificazione del campione, permettendo così lo strippaggio della CO₂ in soluzione, in modo che il risultato dell'analisi sia proprio il TOC.

Comunemente, l'analisi del TOC viene fatta misurando la quantità di CO₂ prodotta dall'ossidazione del carbonio organico. L'ossidazione può essere svolta in due modi:

- *Combustione termica*: In un sistema che utilizza questo metodo, metà del campione viene prima mandato in una camera dove viene acidificato per trasformare tutto il carbonio inorganico in CO₂⁸¹, e quindi in un analizzatore per la misurazione dell'anidride carbonica formatasi (generalmente per via spettrofotometrica).



⁸¹ Dall'equilibrio di dissociazione dell'anidride carbonica in acqua (reazione 5.7) si vede che, in condizioni acide, la reazione è spostata verso sinistra, quindi gli ioni disciolti carbonato (HCO₃⁻) e bicarbonato (CO₃²⁻), eventualmente presenti, passano nella forma gassosa (CO₂).

L'altra metà del campione viene iniettata in una camera di combustione (a temperatura di 600-700 °C) dove tutto il carbonio viene combusto formando anidride carbonica, che verrà, ancora una volta, misurata dall'analizzatore di CO₂. Il TOC verrà determinato sottraendo al carbonio totale (ricavato dal campione sottoposto a combustione) il carbonio inorganico totale (ricavato dal campione acidificato).

- *Ossidazione a umido*: Negli analizzatori che usano questo metodo, il campione viene iniettato in una camera di reazione e separato in due frazioni. Sulla prima viene misurata la frazione di carbonio inorganico con lo stesso metodo degli analizzatori a combustione. L'altra metà del campione viene invece inviata in una camera di ossidazione dove si promuove la formazione di radicali liberi (ad esempio radicali idrossilici) che reagiscono con il carbonio presente ossidandolo ad anidride carbonica. Come prima, i composti organici totali verranno determinati per differenza tra TC e TIC.

Il TN invece è una misura dell'azoto totale (Total Nitrogen). È dato dalla somma dell'azoto organico (presente nei composti organici) ed inorganico (presenti nei composti di ammonio, nitrato e nitrito). Si ricorda che le 5 forme dell'azoto sono quelle riportate nel ciclo dell'N₂ in Figura 5.12⁸².

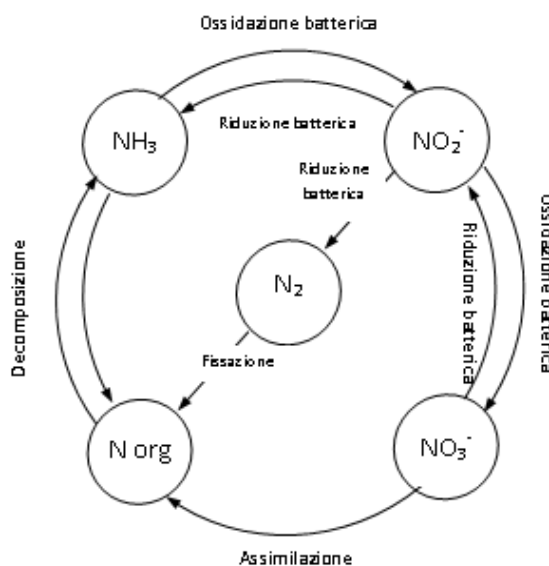


Figura 5.12 - Ciclo dell'azoto [26]

⁸² Il **ciclo dell'azoto** è un ciclo biogeochimico con il quale l'N₂ si muove principalmente tra l'atmosfera, il terreno e gli esseri viventi. Viene definito un ciclo gassoso poiché il *pool di riserva* (cioè il serbatoio di questo elemento chimico), è appunto l'atmosfera, dove l'azoto occupa circa il 78 % del volume totale. L'importanza del ciclo per gli organismi viventi è dovuta alla loro necessità di assimilare azoto per la formazione di composti organici vitali, quali le proteine e gli acidi nucleici, ma, ad eccezione di particolari batteri azotofissatori (N₂ → N_{org}), l'azoto atmosferico non può essere direttamente assorbito dagli organismi. Le piante, però, possono assimilare l'azoto tramite l'assorbimento di alcuni composti azotati (nitriti, nitrati e sali d'ammonio) che, disciolti nell'acqua, giungono fino alle loro radici. L'azoto, organico dalle piante (NH₃, NO₂⁻, NO₃⁻ → N_{org}), viene quindi trasferito agli organismi eterotrofi, come gli animali, mediante la catena alimentare. La decomposizione dei resti organici (N_{org} → NH₃ → NO₂⁻) restituisce al terreno l'elemento, che può ritornare nell'atmosfera grazie all'azione di alcuni batteri specializzati (NO₂⁻ → N₂).

Le quattro forme che interessano i reflui sono l'azoto organico, l'azoto ammoniacale, l'azoto nitroso e l'azoto nitrico. Le ultime due forme sono riscontrabili più che altro nei reflui industriali, mentre per le acque reflue civili sono significative le prime due.

Per quanto riguarda il percolato, generalmente non sono presenti le forme ossidate dell'azoto. I componenti azotati non ossidati vengono determinati sperimentalmente attraverso il Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) test (azoto organico + azoto ammoniacale) ed il test per l'azoto ammoniacale (ammoniaca libera + ione ammonio).

Con la misura del TN si ha quindi un'indicazione quantitativa dell'azoto totale presente nel percolato come somma del TKN e dell' $N_{\text{inorganico}}$ (Figura 5.13). Generalmente la si fa valutando i nitrati (per via spettrofotometrica) dopo ossidazione completa del campione d'analizzare.

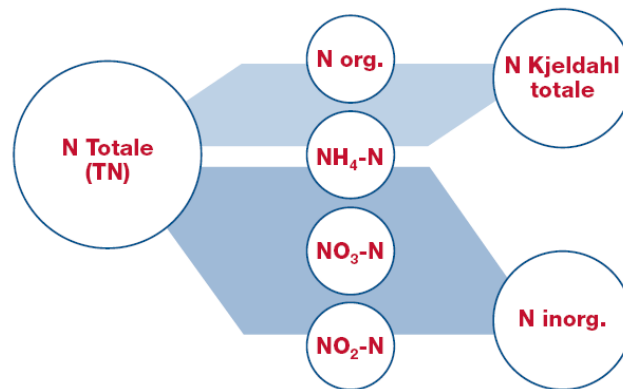


Figura 5.13 - Composizione dell'azoto totale [55]

Il TOC e il TN sono stati valutati da un'apparecchiatura (TOC- V_{CPN} , Shimadzu) che, inserito un campione di refluo (diluito opportunamente per ottenere una risposta centrata sul range di misura dello strumento), fornisce i valori di entrambi i parametri. In particolare, per ogni misura, si acidifica il campione con acido cloridrico (in modo che il carbonio inorganico, presente sotto forma di carbonato, si trasformi in anidride carbonica), si lascia degasare, e quindi lo si diluisce di quaranta volte prima di effettuare la lettura.

5.2.7 Respirimetria

La respirometria si fonda sulla misurazione e sull'interpretazione del tasso di consumo dell'ossigeno in fase liquida (OUR, Oxygen Uptake Rate), operato da un sistema biologico (fango attivo), capace di degradare e rimuovere un substrato, che può essere rappresentato da uno o più composti ben definiti o da acque reflue civili e industriali, di ben maggiore complessità compositiva [26].

L'utilizzazione dell'ossigeno da parte della biomassa dei fanghi attivi è essenzialmente dovuta a due contributi:

- 1) La *respirazione endogena* (OUR_{endogeno}), che rappresenta il consumo d'ossigeno manifestato dal fango attivo in assenza di substrato esterno. Questo consumo d'ossigeno è legato sia al mantenimento delle funzioni vitali della biomassa sia alla degradazione (idrolisi + utilizzazione del substrato biodegradabile idrolizzato) dei

substrati lentamente biodegradabili prodotti dalla lisi cellulare conseguente alla morte dei batteri.

- 2) La *respirazione esogena* (OUR_{esogeno}), che rappresenta invece il consumo d'ossigeno per degradare i substrati aggiunti al fango attivo (ossidazione della materia organica e dei composti azotati presenti nel refluo, al fine di sintetizzare nuovo materiale cellulare).

La misura del BOD_5 , parametro che, quando rapportato al relativo COD, viene tradizionalmente utilizzato per esprimere in modo qualitativo la biodegradabilità di un refluo, non permette di valutare il tempo necessario alla sua degradazione e di discriminare tra substrati rapidamente biodegradabili e substrati lentamente biodegradabili. Inoltre, il tempo di riferimento per la valutazione della biodegradabilità è legato al tempo di ritenzione dei substrati all'interno del reattore a fanghi attivi (ore), che è molto diverso dalla durata del test del BOD_5 (5 giorni).

Proprio per questi motivi si sono sviluppate le misure respirometriche che, grazie a diverse tipologie di test, diventano strumento per la quantificazione di un vasto insieme di parametri e grandezze su cui si basa la modellazione del processo depurativo biologico (che servirà sia per fini progettuali che per scopi gestionali).

Per effettuare misure respirometriche ci si avvale di respirometri. Si possono distinguere tre tipi di respirometri in funzione del loro principio di funzionamento [26]:

- *Respirometri manometrici*: Si misura la differenza di pressione dal consumo di ossigeno di un sistema chiuso a volume e temperatura costante (generalmente 20° C). Il campione è mantenuto in continua agitazione in modo da consentire la diffusione dell'ossigeno presente in soluzione nella porzione d'aria sovrastante. La quantità di ossigeno disciolto consumata è determinata sulla base della diminuzione di pressione del sistema indotta dall'assorbimento della CO_2 (che è prodotta in quantità equimolare all'ossigeno consumato) mediante soluzione alcalina.
- *Respirometri elettrolitici*: L'ossigeno consumato, che produce una riduzione della pressione nel reattore in seguito alla CO_2 equimolare assorbita, viene reintegrato da una cella elettrolitica che produce ossigeno puro fino a bilanciare tale variazione di pressione. La quantità di ossigeno desunta dal funzionamento della cella elettrolitica viene continuamente registrata e cumulata nel tempo.
- *Respirometri elettrochimici*: La concentrazione di ossigeno in acqua viene continuamente misurata da un sensore costituito da elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica, separata dal campione da analizzare da una membrana semipermeabile. Le molecole di ossigeno disciolto diffondono attraverso la membrana con velocità proporzionale alla concentrazione di ossigeno presente nel campione e vengono poi ridotte su uno degli elettrodi che funge da catodo. La corrente elettrica che così si genera è proporzionale alla velocità di diffusione delle molecole di ossigeno attraverso la membrana e quindi è funzione della concentrazione di ossigeno presente in acqua.

Per verificare quale sia l'attitudine del nostro percolato ad essere biodegradato dalla biomassa di un sistema a fanghi attivi, e in particolar modo per vedere se dopo il trattamento Fenton, al quale viene sottoposto, la sua biodegradabilità aumenta o meno, utilizzeremo un sistema elettrochimico (rappresentato schematicamente in Figura 5.14). L'apparecchiatura è costituita da un reattore (capacità 1 litro) chiuso da un coperchio dotato di aperture per l'introduzione

della sonda ossimetrica⁸³ (grazie alla quale si determina la concentrazione di ossigeno disciolto), dei reagenti e del tubo per la diffusione dell'aria (collegato ad un piccolo compressore, garantisce l'ossigenazione del fango attraverso un microdiffusore poroso). Il reattore è posto sopra un agitatore magnetico con cui, grazie ad un'ancoretta magnetica, è possibile miscelare in continuo il fango attivo.

In Figura 5.15, sulla sinistra, è riportata un'immagine degli elementi costituenti il respirometro utilizzato mentre, sulla destra, c'è una fotografia del respirometro durante una prova.

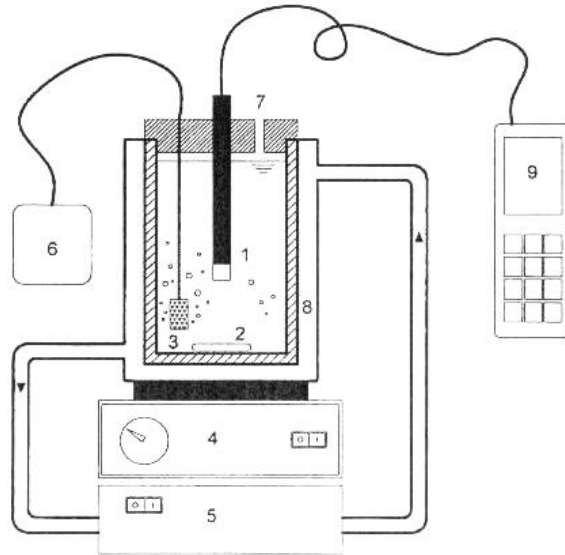


Figura 5.14 - Rappresentazione schematica di un respirometro elettrochimico [26]

1) Sonda per la misura dell'ossigeno disciolto, 2) Ancoretta magnetica, 3) Diffusore poroso d'aria, 4) Agitatore magnetico, 5) Termostato (non presente nella nostra prova), 6) Aeratore, 7) Coperchio ermetico con apertura per l'introduzione dei reagenti, 8) Intercapedine di termostatazione (non presente nella nostra prova), 9) Ossimetro.

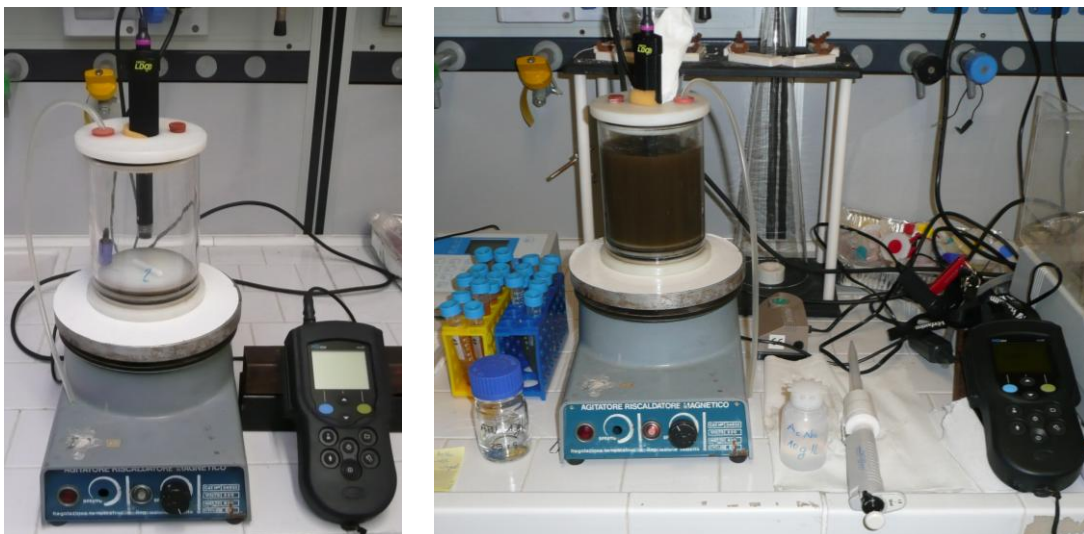


Figura 5.15 - Respirometro (a sinistra) e prova respirometrica (a destra)

⁸³ Il sistema per la determinazione dell'ossigeno disciolto è lo stesso di quello descritto nella misura del BOD.

Esecuzione dei test respirometrici

Per l'esecuzione dei test respirometrici si deve disporre di una certa quantità di fango attivo che quindi dovrà essere prelevato da qualche impianto di ossidazione biologica (per le nostre prove è stata usata una biomassa proveniente dall'impianto di depurazione dei reflui civili di Udine).

Il fango prelevato va mantenuto aerato per almeno 12 ore, al fine di dar luogo a pressoché completa degradazione del COD e dell'azoto ammoniacale eventualmente ancora disciolti in esso (raggiungendo così la fase di metabolismo endogeno dei batteri). Visto che solitamente i fanghi attivi degli impianti di depurazione contengono 4-5 g/l di solidi sospesi totali (SST), devono essere diluiti, in modo che nel respirometro la loro concentrazione sia di circa 2-3 g/l (una concentrazione maggiore interferisce nella lettura dell'OD da parte della sonda ossimetrica, mentre una concentrazione inferiore ridurrebbe di molto l'attività respiratoria globale creando un lentissimo consumo endogeno di ossigeno).

Se si vuole valutare solamente l'attività dei batteri eterotrofi (oppure per la caratterizzazione dei substrati carboniosi) deve essere inibita l'attività dei batteri autotrofi⁸⁴. L'inibizione viene conseguita aggiungendo al fango l'alliltiurea (ATU, prodotto in grado di inibire l'attività dei batteri nitrosanti responsabili del primo stadio della nitrificazione); il dosaggio ottimale di ATU è di 20-30 mg/l. Se invece si vuole valutare la sola attività respirometrica dei batteri autotrofi non occorre aggiungere un inibitore specifico per i batteri eterotrofi, ma serve controllare il valore del pH (range ottimale 7-8) per non avere impedimenti dell'attività nitrificante.

Per determinare l'OUR si possono fare due diverse prove a seconda del tipo di aerazione:

- *Areazione continua*: Questo test si realizza in condizioni che approssimano quelle di un impianto reale di trattamento. All'aggiunta di substrato, l'andamento della concentrazione di ossigeno disciolto segue la tipica curva 'a sacco', come indicato in Figura 5.16. Il consumo netto di ossigeno è calcolato sulla base dell'area colorata, tenendo conto della cinetica di riossigenazione del sistema.
- *Areazione discontinua*: Controllando l'insufflazione d'aria, si vuole mantenere la concentrazione di OD tra una soglia superiore ed una inferiore (quest'ultima superiore alla concentrazione di OD limitante indicativamente pari a 2 mg/l O₂). Come si può vedere nella Figura 5.17, i tratti crescenti rappresentano le fasi di aerazione, mentre i tratti decrescenti rappresentano il consumo di ossigeno ad aerazione spenta. L'OUR si calcola sulla base delle pendenze dei tratti decrescenti. Questa applicazione è più semplice della precedente, in quanto non richiede di conoscere la cinetica di riossigenazione del reattore, ed è quella da noi adottata (con la sola differenza che non lavoriamo con le due soglie, massima e minima, ma si studia l'andamento di un unico tratto discendente).

Quindi, per iniziare la prova, si riempie il respirometro con 700 ml di fanghi attivi, si dosa l'alliltiurea (7 ml) e si porta la concentrazione dell'ossigeno disciolto del fango a livelli di

⁸⁴ Un organismo **eterotrofo** è tale se non è in grado di sintetizzare il proprio nutrimento autonomamente a partire da sostanze inorganiche. Per la sopravvivenza esso deve quindi far riferimento a composti organici presintetizzati da altri organismi, che sono invece detti **autotrofi**. Sono eterotrofi tutti gli animali (pluricellulari eterotrofi), i protozoi, i funghi e quasi tutti i batteri. I batteri responsabili della nitrificazione sono invece autotrofi.

saturazione (*tratto 1-2* di Figura 5.18); la registrazione dei valori di concentrazione dell'OD durante il test avviene ogni 30 secondi.

Dopo aver mantenuto per qualche minuto l'ossigeno disciolto al valore di saturazione, l'aerazione viene interrotta; in assenza di substrato esterno, ovvero in condizioni endogene, la

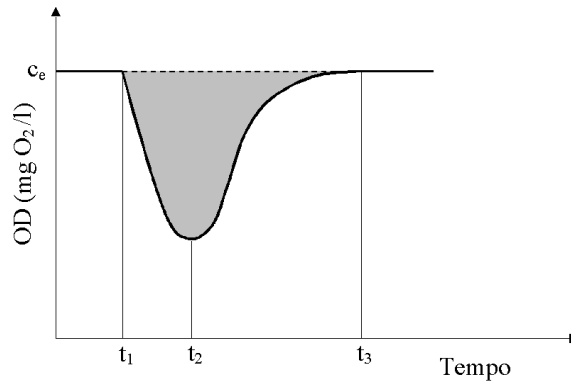


Figura 5.16 - Test respirometrico ad aerazione continua [26]

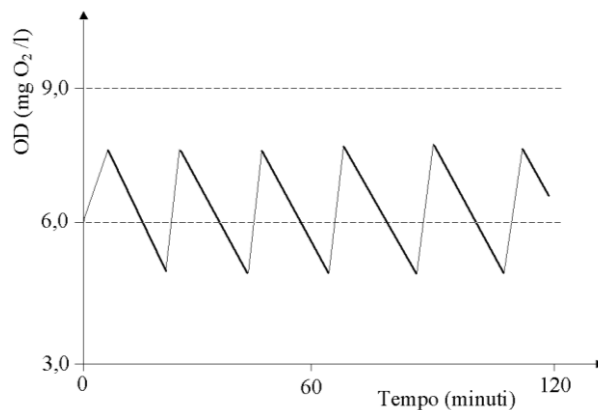


Figura 5.17 - Test respirometrico ad aerazione discontinua [26]

respirazione della biomassa comporta l'utilizzo dell'ossigeno presente in soluzione ad una velocità pressoché costante, rappresentata dalla pendenza uniforme del *tratto 2-3* di Figura 5.18 (indicata con OUR_{end}).

Al tempo 3, dopo 8-15 minuti di fase endogena, si aggiunge del substrato in quantità tale da averne 15 mg/l (espresso come COD). Ovviamente, più biodegradabile è il substrato inserito nel respirometro, maggiore sarà la richiesta di ossigeno da parte della biomassa e più pendente il *tratto 3-4* di Figura 5.18. L'ossidazione di substrati lentamente biodegradabili comporta una velocità di consumo di ossigeno bassa, talvolta di poco superiore a quella endogena. Per avere più dati su cui fare delle considerazioni, sono state fatte due prove: con un substrato rapidamente biodegradabile (acetato di sodio) e con il percolato.

Quando tutto il substrato è stato totalmente degradato, la situazione all'interno del sistema si riporta alle condizioni endogene iniziali (*tratto 4-5* di Figura 5.18) e si ristabilisce una pendenza simile a quella originaria (OUR_{end}).

Finita la prova, si può calcolare il consumo di ossigeno relativo alla fase esogena (ΔOD) per paragonare la biodegradabilità del percolato tale e quale con quella del percolato trattato e

verificare se c'è, o meno, un miglioramento (maggiore è il valore trovato, maggiore è la biodegradabilità del campione). Lo si ricava facilmente dal grafico ottenuto, una volta stimate le pendenze dei due tratti (2-3 e 3-4) con il metodo dei minimi quadrati.

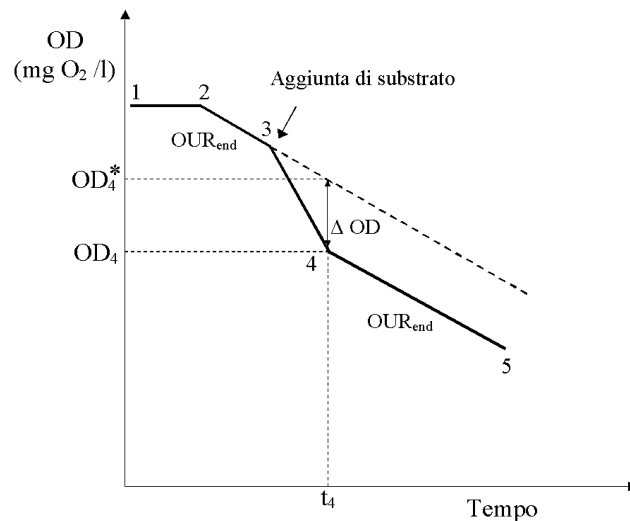


Figura 5.18 - Esecuzione del test con aerazione discontinua [26]

È meglio precisare che in realtà, nei test respirometrici in cui si dosa un refluo (come può essere il percolato) anziché un substrato puro, dopo la sua aggiunta, non si ottiene un tratto lineare, ma una curva che rappresenta la somma delle diverse velocità alle quali vengono ossidati i molteplici composti presenti nel campione (Figura 5.19). Infatti, dopo un decremento iniziale marcato dell'ossigeno disciolto segue una graduale variazione con valori di velocità di respirazione minori (la biomassa degrada subito la parte di substrato facilmente biodegradabile lasciando alla fine quella più refrattaria all'ossidazione biologica). Nel tratto finale si ritornerà ad una pendenza costante, sebbene in questi casi difficilmente verrà ripristinata la pendenza endogena iniziale (OUR_{end}), a causa della presenza residua di substrati di tipo lentamente biodegradabile.

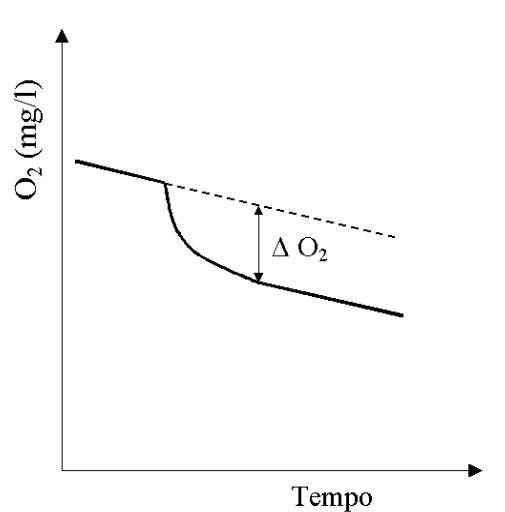


Figura 5.19 - Comportamento di un refluo reale nel test respirometrico

5.3 Fenton omogeneo e Fenton eterogeneo

Il percolato è stato sottoposto a due trattamenti differenti. Inizialmente la sperimentazione è cominciata cercando le condizioni ideali di reazione del Fenton tradizionale (per condizioni ideali di reazione s'intende cercare la quantità di reagenti ottimale da dosare nel processo per avere una rimozione del carico inquinante migliore possibile). Fatto ciò, si è passati allo studio del Fenton eterogeneo in autoclave e, ancora una volta, si è cercato di ottimizzare il trattamento.

5.3.1 Fenton omogeneo

Come ormai ben sappiamo, quando tutti i reagenti sono presenti in soluzione, il processo viene detto omogeneo. Per realizzarlo, a scala di laboratorio, è stato utilizzato un sistema molto semplice (Figura 5.20). La reazione, infatti, è stata fatta avvenire in un bicchiere di vetro in cui, ad ogni prova, sono stati inseriti 200 ml di percolato, la fonte di ioni ferrosi ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e l'acqua ossigenata. Prima dell'inserimento del solfato ferroso e dell' H_2O_2 , il percolato è stato di volta in volta acidificato tramite l'aggiunta di alcune gocce di acido solforico.

Per trovare le condizioni ottimali di reazione sono state fatte diverse prove, variando il pH di partenza (pH 3, pH 4 e pH 5) e cambiando la quantità inserita di solfato di ferro e di acqua ossigenata (in modo da far variare il rapporto $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Si è sempre lavorato a pressione atmosferica e a temperatura ambiente; grazie ad un agitatore magnetico e ad una ancoretta inserita nel bicchiere di vetro, la soluzione è stata mantenuta sempre ben miscelata durante tutta la durata della reazione (1 h).



Figura 5.20 - Fenton omogeneo

5.3.2 Fenton eterogeneo

Nel trattamento Fenton eterogeneo, il nucleo dell'impianto bench scale è l'autoclave⁸⁵. Quindi il processo sarà, come nel Fenton tradizionale, di tipo discontinuo (si inseriscono i reagenti, si chiude il reattore, si fa avvenire la reazione e poi si estraggono i prodotti).

L'autoclave usata è di acciaio inossidabile e ha una capienza di 450 ml; per la miscelazione dei reagenti si utilizza un motore ad aria compressa che aziona un agitatore (tipo turbina a quattro pale) posto al suo interno. La gestione della temperatura avviene tramite una camicia esterna che avvolge l'autoclave (per il riscaldamento), una termocoppia (per il rilevamento della temperatura della soluzione) e un circuito di raffreddamento ad acqua (la termocoppia e il circuito di raffreddamento sono all'interno dell'autoclave). In Figura 5.21 è rappresentata una sezione dell'autoclave in cui è anche possibile notare il meccanismo di chiusura, costituito da un doppio anello con viti e da una fascia di ritenzione.

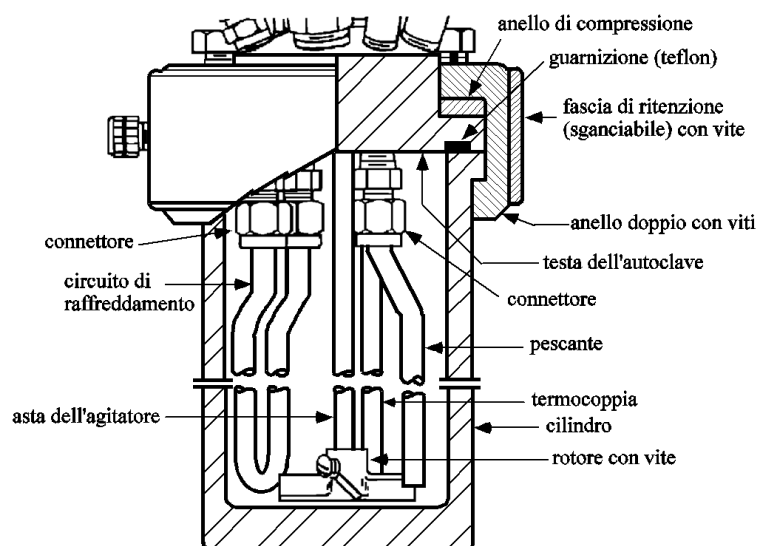


Figura 5.21 - Sezione dell'autoclave [29]

L'autoclave è collegata ad un pannello di controllo nel quale vengono evidenziati, istante per istante, la pressione (misurata da un manometro), la temperatura (misurata dalla termocoppia) e il numero di giri dell'agitatore. Inoltre, sempre dal pannello di controllo, si può impostare la temperatura di processo desiderata.

Il percolato viene aggiunto nello stesso bicchiere di vetro visto nel paragrafo precedente (solo che ora la reazione viene fatta con 100 ml di percolato, non più 200), viene acidificato (sempre con acido solforico) e quindi si immette il catalizzatore eterogeneo e l'acqua ossigenata.

⁸⁵ **Autoclave:** È un contenitore a chiusura ermetica. Il termine stesso (clave in latino significa chiusura) indica un tipo di chiusura ermetica (che può essere a piastra o a portello) in cui la differenza di pressione positiva tra l'interno e l'esterno del recipiente agevola la tenuta. Infatti, è progettata in modo che, quando all'interno del recipiente si sviluppa una pressione, la piastra o il portello di chiusura esercitano una tenuta pari alla stessa forza di pressione moltiplicata per la superficie dell'apertura. Per questo motivo il sistema è usato in processi dove si devono contenere liquidi a pressioni elevate. All'interno dell'autoclave, per garantire il contatto tra i reagenti, è presente un sistema di miscelazione che può essere di tipo meccanico oppure, dove è possibile, mediante insufflamento di un reattivo gassoso.

Dopodiché si inserisce il bicchiere all'interno dell'autoclave, si imposta la temperatura voluta sul pannello di controllo, si fa partire l'agitazione e si fa avvenire la reazione per due ore. Al termine delle due ore, si ferma l'agitazione, si blocca il riscaldamento e si procede con l'estrazione del bicchiere di vetro dall'autoclave.

Anche in questo caso sono state fatte diverse prove, variando il pH di partenza (pH 3, pH 5, pH 7 e pH tale e quale), la temperatura di processo (60, 70, 80, 90 °C), cambiando il tipo di catalizzatore (CeO_2 , CZ44, Ce15Fe e CZ15Fe) e modificando la quantità di acqua ossigenata (5, 10, 15, 30 ml).

Nelle immagini che seguono sono riportate due foto dell'impianto; in Figura 5.22 si può vedere come è fatta l'autoclave, in Figura 5.23, invece, è illustrato l'impianto bench scale durante il trattamento Fenton eterogeneo.



Figura 5.22 - Autoclave



Figura 5.23 - Fenton eterogeneo

Capitolo 6 - Risultati delle prove sperimentali

6. Risultati delle prove sperimentali

In quest'ultimo capitolo saranno presentati i risultati delle prove sperimentali relative agli effetti del trattamento Fenton omogeneo ed eterogeneo. I parametri che sono stati scelti come rappresentativi per confrontare il percolato tale e quale con quello trattato sono stati principalmente il COD e il TOC, ma sono state fatte anche altre valutazioni come, ad esempio, sulla biodegradabilità.

6.1 Caratterizzazione chimico-fisica del percolato

Come abbiamo visto nel secondo capitolo, la composizione del percolato varia in maniera significativa principalmente in funzione della composizione dei rifiuti e dell'età della discarica. Il percolato da noi usato, proveniente da una discarica di rifiuti solidi urbani in fase di copertura, si trova nello stadio metanigeno.

La quantificazione dei nitrati, dei solfati, degli ortofosfati, dell'azoto ammoniacale, del ferro totale, del COD e l'identificazione del colore del percolato sono state effettuate per via spettrofotometrica. Questo tipo di misure non sono molto precise (l'errore strumentale può essere anche del 20%), ma risultano lo stesso utili perché ci danno un'indicazione di massima, in modo facile e veloce, sui valori d'interesse. Invece i parametri TOC e TN, calcolati con un'apparecchiatura più sofisticata, hanno una minore dipendenza da errori strumentali o interferenze di vario tipo, e quindi risultano più precisi.

I valori misurati e/o calcolati per il percolato tale e quale sono riportati in Tabella 6.1.

I valori presenti nella tabella fanno notare subito che il percolato è stato prelevato da una discarica in fase metanigena; infatti il pH è basico (9.5), la concentrazione di azoto ammoniacale è parecchio elevata (2150 mg/l) e il rapporto BOD₅/COD (indice della sostanza organica biodegradabile sulla totale) è molto vicino allo zero (0.024). Quest'ultimo rapporto è così basso perché il BOD₅ (60 mg/l) è quasi trascurabile se paragonato al COD (2500 mg/l).

Il TOC rappresenta un altro importante parametro per la valutazione del carico organico del percolato. Nel nostro caso, il percolato tale e quale, presenta una concentrazione di 575 mg/l di carbonio organico. Questo valore non dà indicazioni sull'ossidabilità del carbonio rilevato e sul fabbisogno di ossigeno necessario per il suo abbattimento però, se associato al COD, ci fornisce un'idea dello stato di ossidazione medio (AOS = Average Oxidation State) del percolato. L'indice AOS si ottiene utilizzando la seguente relazione:

$$AOS = 4 \frac{(TOC - COD)}{TOC} \quad (6.1)$$

Tabella 6.1 - Caratterizzazione del percolato tale e quale

Parametro	Unità di misura	Valore
pH	-	9.5
BOD₅	mg O ₂ /l	60
COD	mg O ₂ /l	2500
BOD₅ /COD	-	0.024
TN	mg N/l	1860
TOC	mg C/l	575
AOS	-	-2.52
ΔOD	mg O ₂ /l	0.38
Azoto ammoniacale	mg NH ₄ ⁺ /l	2150
Cloruri	mg Cl ⁻ /l	-
Colore	unità PtCo	3600
Ferro totale	mg Fe/l	1.2
Nitrati	mg NO ₃ ⁻ /l	-
Ortofosfati	mg PO ₄ ³⁻ /l	60
Solfati	mg SO ₄ ²⁻ /l	-

Nella 6.1 il TOC e il COD devono essere espressi, rispettivamente, in mol C/l e mol O₂/l. Teoricamente, usando questa relazione, i valori di AOS saranno compresi nell'intervallo +4 (valore che si ottiene con la CO₂, ossia lo stato più ossidato del carbonio) e -4 (valore che si ottiene con il CH₄, ossia lo stato più ridotto del carbonio). L'AOS, quindi, è un indice che stima il grado di ossidazione medio di un refluo ma, indirettamente fornisce anche informazioni sulla sua probabilità di biodegradazione (da questo punto di vista è simile al rapporto BOD₅/COD). L'AOS del percolato tale e quale vale -2.52.

Il ΔOD, come spiegato nel capitolo precedente, è un altro indice di biodegradabilità (è il consumo di ossigeno relativo alla fase esogena nella prova respirometrica); per il percolato tale e quale il suo valore è basso, pari a 0.38 mg/l. Ciò conferma ancora una volta che il percolato è vecchio e quindi che la sostanza biodegradabile è già stata tutta degradata da processi ossidativi nel corpo della discarica.

Con il trattamento Fenton ci aspettiamo di ridurre il carico inquinante del percolato (abbattimento di COD e TOC) e ci auguriamo che quest'ultimo possa acquisire una maggiore biodegradabilità (aumento dell'indice ΔOD) in modo che, in un'ottica d'impianto reale, l'effluente in uscita dal reattore di ossidazione chimica possa essere ulteriormente affinato in una tradizionale vasca a fanghi attivi e, quindi, essere riversato senza problemi in un corpo idrico ricettore.

Sempre per quanto riguarda la caratterizzazione del percolato tale e quale, si può aggiungere che la concentrazione di cloruri, di nitrati e di solfati è così bassa che non è stata rilevabile dalla strumentazione utilizzata, mentre c'è una presenza rilevante di ortofosfati (60 mg/l).

Il TN, indice che quantifica l'azoto totale, vale 1860 mg/l; nel percolato ci si aspetta che l'azoto sia per lo più nella forma ammoniacale e in forma organica, infatti, come appena detto, non sono presenti nitrati. Se si paragona questo valore a quello dell'azoto ammoniacale si vede che sono molto simili (l'azoto ammoniacale rilevato spettrofotometricamente è 2150 mg/l, ed è un controsenso che sia maggiore del TN, ma ciò è giustificabile per il fatto che la misura spettrofotometrica dell'azoto ammoniacale risente di errori maggiori di quella del TN e che,

per necessità di lettura strumentale, si è dovuto lavorare con una diluizione di 1 a 1000), quindi si può concludere che anche l'azoto organico non è presente in concentrazione elevata e praticamente tutto l'azoto nel percolato è nella forma NH_4^+ .

È stato misurato anche il ferro totale per vedere se ce ne fosse e in che quantità; la presenza nel percolato di quest'ultimo, può far sì che il processo Fenton venga influenzato poiché potrebbe andare a sommarsi al quantitativo di ferro inserito come reagente all'inizio del trattamento; il problema comunque non dovrebbe porsi visto che la sua concentrazione è bassa (1.2 mg/l). Infine, il colore del percolato, misurato spettrofotometricamente, ha dato un valore di 3600 unità al platino-cobalto.

6.2 Fenton omogeneo

Il trattamento omogeneo, come descritto nel capitolo precedente, è stato condotto, di volta in volta, su un volume di 200 ml di percolato, a temperatura ambiente. Nelle diverse prove realizzate sono state fatte variare le quantità di solfato ferroso eptaidrato (fonte di ioni ferrosi) e di perossido d'idrogeno (in soluzione al 30%) aggiunte al percolato (variando così il rapporto Fe/H₂O₂), e il pH della soluzione. In Tabella 6.2 sono elencate le concentrazioni dei reagenti aggiunti al percolato e il pH dei vari test (ciascun test è identificato da un numero progressivo).

Tabella 6.2 - Condizioni di reazione dei trattamenti omogenei

Prova	pH	Catalizzatore (FeSO ₄ ·7H ₂ O) [mg]	H ₂ O ₂ (30%) [ml]	Rapporto Fe/H ₂ O ₂ (in peso)	Riduzione COD [%]	Riduzione TOC [%]	Riduzione TN [%]
1	3	500	1	1:10	17	65	68
2	3	500	1	1:10	22	58	59
3	3	1000	2	1:10	2	70	74
4	3	1000	1	1:5	17	67	69
5	3	1000	10	1:50	-	90	88
6	3	500	0.18	1:2	13	48	43
7	3	500	0.45	1:5	10	56	52
8	3	250	0.45	1:10	4	49	50
9	3	100	0.18	1:10	6	44	43
10	3	3610	1.3	1:2	11	69	58
11	3	300	0.05	1:1	6	48	50
13	3	500	1	1:10	9	76	70
14	3	500	0.18	1:2	18	52	49
15	3	100	0.18	1:10	13	37	41
16	3	300	0.05	1:1	14	50	51
17	3	500	0.18	1:2	19	43	45
18	4	500	0.18	1:2	40	80	65
19	3	500	0.18	1:2	14	53	50
20	5	500	0.18	1:2	50	73	43

Per valutare l'efficacia o meno delle varie reazioni sono stati paragonati i valori di COD e TOC dei campioni trattati con quelli misurati per il percolato tale e quale. La rimozione percentuale è stata calcolata come descritto nelle due relazioni che seguono.

$$\text{Rimozione COD} = \frac{COD_{\text{percolato TQ}} - COD_{\text{campione trattato}}}{COD_{\text{percolato TQ}}} \times 100 \quad (6.2)$$

$$\text{Rimozione TOC} = \frac{TOC_{\text{percolato TQ}} - TOC_{\text{campione trattato}}}{TOC_{\text{percolato TQ}}} \times 100 \quad (6.3)$$

Come si vede in Tabella 6.2 alcuni trattamenti, con le stesse condizioni di reazione, sono stati ripetuti più volte; ciò è servito per vedere se il procedimento fosse ripetibile e i risultati, sempre espressi in termini di abbattimento di COD e TOC, hanno evidenziato una buona ripetibilità del processo (errore del 10% circa).

Per verificare la corrispondenza tra le due rimozioni (quindi che ad un alto abbattimento di COD per un certo trattamento corrisponda un alto abbattimento di TOC e viceversa) sono stati rappresentati in un diagramma a dispersione i punti riferiti alle coppie rimozione COD/rimozione TOC di ogni test. Il risultato è quello rappresentato in Figura 6.1.

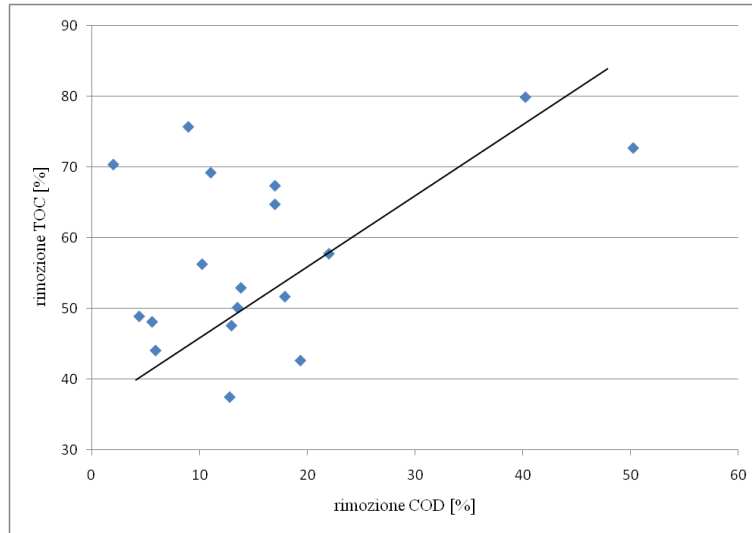


Figura 6.1 - Correlazione tra la rimozione di COD e la rimozione di TOC (Fenton omogeneo)

I punti che si discostano di più dall'andamento lineare medio (i punti in cui si ha una bassa rimozione di COD ed un'alta rimozione di TOC, ossia quelli nella parte alta a sinistra del grafico) sono quelli relativi ai trattamenti in cui si è inserito un più grande quantitativo di acqua ossigenata (reazioni 3, 5, 10 e 13). Il problema del basso abbattimento del COD rispetto al TOC non sta tanto nel processo in se ma si pensa sia dovuto ad un'interferenza che l' H_2O_2 , residua nel percolato al termine del trattamento, produce nella misura della domanda chimica d'ossigeno. Questo problema non è nuovo infatti, già in altre ricerche, è stato notato che il perossido di idrogeno interferisce nella misura del COD con il metodo spettrofotometrico, portando ad una sua sovrastima [35].

Nell'esecuzione delle prove omogenee innanzitutto si è partiti col cercare il rapporto ideale, tra acqua ossigenata e ferro, per ottenere un elevato abbattimento del carico inquinante del percolato. Dai risultati dei test effettuati si è constatato che si ottengono i migliori risultati di abbattimento di COD e TOC quando la quantità di ferro e di perossido d'idrogeno sono in rapporto 1 a 2 (Figura 6.2).

In particolare, il trattamento Fenton in cui si sono utilizzati 500 mg di $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 0.18 ml di H_2O_2 (al 30%) è risultato quello ottimale tra le reazioni omogenee con una riduzione del 18% di COD e del 52% di TOC.

Una volta identificato il giusto rapporto tra i reagenti che portano alla reazione per noi più redditizia, si è andati ad indagare sulla possibile dipendenza che ha il pH iniziale di reazione sull'efficienza di trattamento. Come già detto, lavorando nelle condizioni ottimali, a pH 3 si ha una riduzione di COD e TOC rispettivamente del 18 e del 52%. Facendo partire la stessa reazione a pH meno acidi l'efficienza aumenta notevolmente (a pH 5 si ottiene l'abbattimento del 50% di COD e del 73% di TOC); però, operando a pH 4 e pH 5, si è osservata una forte produzione di fango, infatti in queste condizioni si fa sentire, più che altro, l'effetto coagulativo del solfato ferroso piuttosto che il suo contributo nell'ossidazione chimica (Figura

6.3 e Figura 6.4). Quindi le condizioni ottimali restano quelle a pH 3 in cui, anche se non si ha una rimozione molto spinta del carico inquinante, non si creano grossi quantitativi di fango che comporterebbero, in un'ottica di impianto reale, dei costi di smaltimento tali da rendere il trattamento economicamente inefficiente.

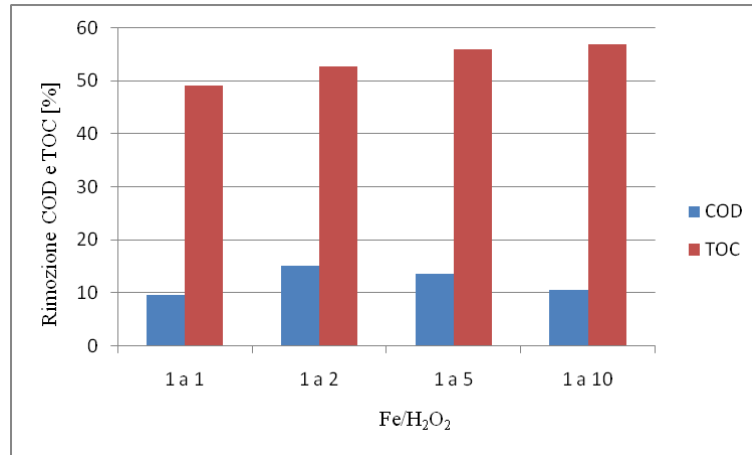


Figura 6.2 - Rimozione di COD e TOC in funzione del rapporto Fe/H₂O₂. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, pH 3

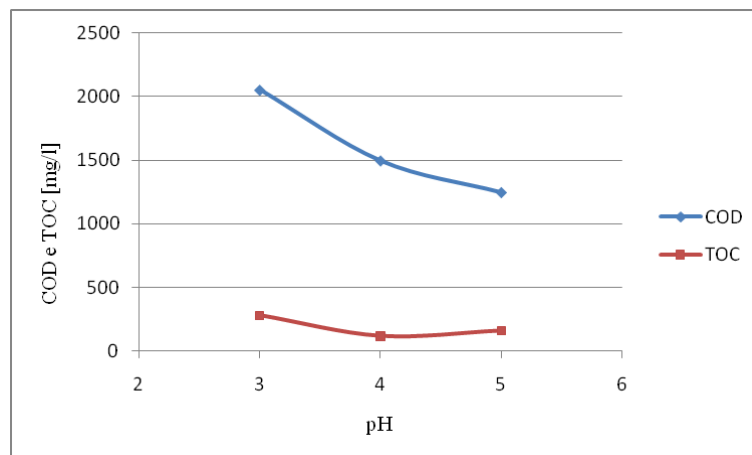


Figura 6.3 - COD e TOC del percolato trattato in funzione del pH iniziale di reazione. Condizioni di reazione: temperatura ambiente, 500 mg di FeSO₄·7H₂O, 0.18 ml di H₂O₂ al 30% (rapporto Fe/H₂O₂ in peso 1:2)

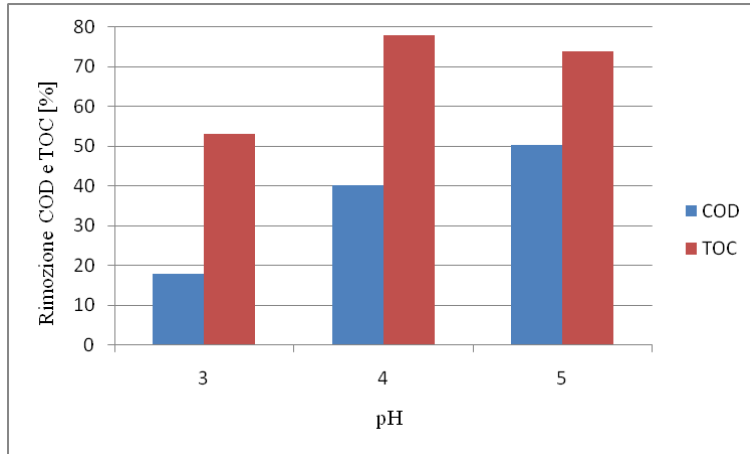


Figura 6.4 - Rimozione di COD e TOC in funzione del pH iniziale di reazione.
Condizioni di reazione: temperatura ambiente, 500 mg di $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,
0.18 ml di H_2O_2 al 30% (rapporto Fe/H_2O_2 in peso 1:2)

Considerando invece il TN, sempre per quanto riguarda il trattamento omogeneo, si ottengono delle rimozioni riportate in Figura 6.5.

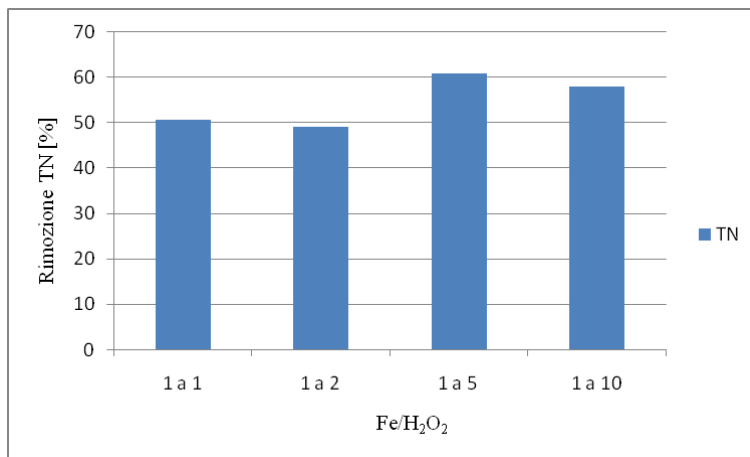


Figura 6.5 - Rimozione di TN in funzione del rapporto Fe/H_2O_2 .
Condizioni di reazione: temperatura ambiente, pH 3

Come si può vedere, a prescindere dal rapporto Fe/H_2O_2 , l'abbattimento dell'azoto totale oscilla tra il 50 e il 60%. Comunque questo risultato, anche se positivo, non è un aspetto fondamentale del trattamento (come invece è la rimozione di COD e TOC) visto che, come si vedrà nel paragrafo 6.4, la rimozione dell'azoto ammoniacale la si può ottenere, con altrettanto successo, in un comune sistema di ossidazione biologica a fanghi attivi.

Per quanto riguarda l'indice AOS si nota che questo subisce una diminuzione in seguito al trattamento Fenton omogeneo. Infatti rispetto al valore di -2.52 (prima colonna in Figura 6.6) del percolato tale e quale si passa a termini negativi che in valore assoluto sono più grandi. Mediamente, trascurando le reazioni 3, 5, 10 e 13 (per il problema dell'interferenza dell'acqua ossigenata descritto prima), l'AOS oscilla tra -6 e -10.

Nonostante i valori escano dal range teorico che l'AOS dovrebbe avere (da -4 a +4), questo risultato evidenzia che il trattamento ha portato ad un aumento del rapporto COD/TOC, e quindi che l'ossidazione ha degradato maggiormente la frazione di carbonio organico presente nel percolato (TOC) rispetto al quantitativo di sostanza organica (e inorganica) totale (COD).

Ciò ci può far pensare che la biodegradabilità non sia migliorata, e di questo si avrà conferma in seguito (paragrafo 6.4).

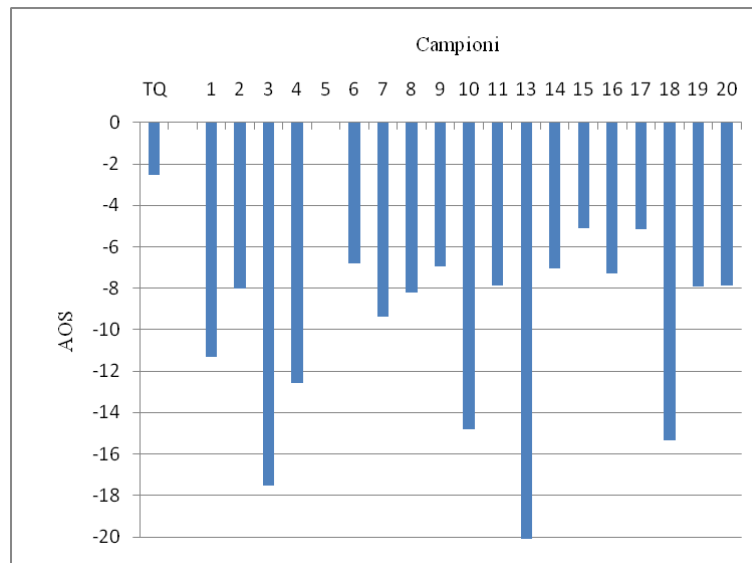


Figura 6.6 - AOS nel Fenton omogeneo

6.3 Fenton eterogeneo

Il trattamento eterogeneo avviene su un volume di 100 ml di percolato. Anche in questo caso sono stati eseguiti diversi test, variando il pH, la temperatura, il tipo e la quantità di catalizzatore e la quantità di acqua ossigenata. Le condizioni di reazione sono riportate in Tabella 6.3 (la numerazione delle prove è progressiva a quella dei trattamenti omogenei).

Tabella 6.3 - Condizioni di reazione dei trattamenti eterogenei

Prova	pH	Temperatura [°C]	Catalizzatore [mg]/Tipo	H ₂ O ₂ (3%) [ml]	Riduzione COD [%]	Riduzione TOC [%]	Riduzione TN [%]
21	5	70	-	-	9	36	37
22	5	70	10/CeO ₂	-	13	34	39
23	5	70	-	5	20	46	37
24	TQ	70	10/CeO ₂	5	7	1	22
25	TQ	70	10/CZ44	5	6	29	28
26	TQ	70	10/Ce15Fe	5	4	30	30
27	TQ	70	10/CZ15Fe	5	1	49	40
28	3	70	10/CeO ₂	5	10	42	39
29	5	70	10/CeO ₂	5	43	68	53
30	TQ	70	10/CeO ₂	10	11	40	40
31	5	70	10/CZ15Fe	5	12	57	50
32	5	70	30/CeO ₂	15	-	65	60
33	5	70	30/CeO ₂	30	-	62	64
34	5	70	10/CeO ₂	5	36	61	36
35	5	70	10/CeO ₂	5	29	57	45
36	7	70	10/CeO ₂	5	10	60	41
37	5	60	10/CeO ₂	5	14	30	17
38	5	80	10/CeO ₂	5	40	47	35
39	5	90	10/CeO ₂	5	39	66	53
40	5	70	10/CeO ₂	5	36	61	54
41	5	70	Recuperato da 40	5	25	50	48
42	5	70	Recuperato da 41	5	18	63	63

Come per il Fenton omogeneo, anche per valutare l'efficacia del trattamento eterogeneo in autoclave, sono stati confrontati i valori di COD e TOC dei campioni trattati con quelli misurati per il percolato tale e quale. Per verificare che i risultati ottenuti avessero una certa ripetibilità si sono ripetuti alcuni trattamenti con le stesse condizioni di reazione e, ancora una volta, il risultato è stato soddisfacente (il trattamento è riproducibile, errore del 15% circa).

Innanzitutto, sono state eseguite delle prove con solo percolato, solo catalizzatore e solo H₂O₂, in modo tale da valutare la capacità ossidativa di ciascun reagente. Questi test preliminari hanno messo in evidenza come, per ottenere un buon abbattimento, sia necessaria l'azione sinergica di acqua ossigenata e catalizzatore. I risultati sono stati rappresentati in Figura 6.7.

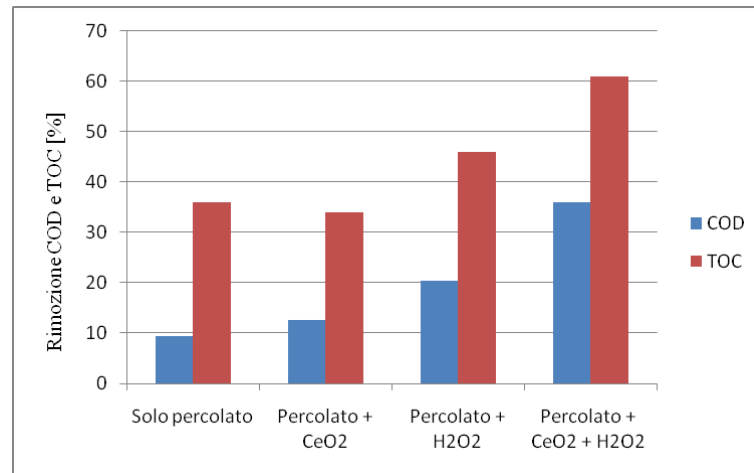


Figura 6.7 - Rimozione di COD e TOC ottenuta con il trattamento in autoclave a 70 °C eseguito sul solo percolato, sul percolato con l'ossido di cerio e sul percolato con l'acqua ossigenata.
Condizioni di reazione: temperatura 70 °C, pH 5

Queste prove hanno evidenziato che un discreto abbattimento di COD e TOC (rispettivamente del 9 e del 36%) lo si ottiene anche solamente per effetto termico, trattando il percolato in autoclave a 70 °C; più o meno la stessa efficienza (rimozione del 13% di COD e del 34% di TOC) è stata riscontrata nella reazione percolato + ossido di cerio e quindi, quest'ultimo, senza l'acqua ossigenata, non porta alcun beneficio rispetto al solo trattamento termico. Rendimenti più alti, invece, sono stati registrati nella reazione percolato + perossido d'idrogeno (rimozione del 20% di COD e del 46% di TOC) è ciò ha perfettamente senso visto che l'H₂O₂ è un agente ossidante e quindi ha la capacità di degradare i composti inquinanti del percolato; inoltre, il ferro presente nel percolato (ce n'è poco ma potrebbe lo stesso influire), può interagire con l'acqua ossigenata dando radicali idrossilici proprio secondo la reazione Fenton.

L'azione simultanea di perossido di idrogeno e catalizzatore (CeO₂) porta ad un abbattimento considerevolmente più elevato di COD e TOC (rispettivamente 36% e 61%) rendendo quindi il processo Fenton eterogeneo un sistema efficiente e molto interessante da investigare.

L'interazione del ferro presente nel percolato con l'H₂O₂ è senz'altro un aspetto che sarebbe interessante approfondire, visto che in questo lavoro di tesi non si è potuto, per questioni di tempo, farlo.

La correlazione tra la rimozione di COD e la rimozione di TOC delle prove eterogenee è rappresentata in Figura 6.8. Si ottiene di nuovo una dispersione che ha un andamento lineare crescente; come nell'omogeneo si presentano nuovamente alcune reazioni in cui si ha una bassa rimozione di COD ed un'alta rimozione di TOC (i punti in Figura 6.8 in alto a sinistra). Non è chiaro se questo discostamento dall'andamento medio sia dovuto alle reazioni in se o a qualche errore di misura, comunque, trattandosi di casi isolati, si può comunque affermare che esiste un legame abbastanza lineare tra la rimozione di COD e la rimozione di TOC.

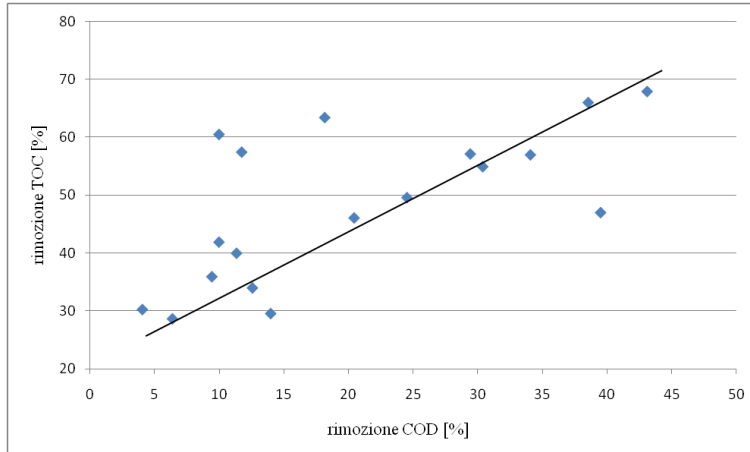


Figura 6.8 - Correlazione tra la rimozione di COD e la rimozione di TOC (Fenton eterogeneo)

Nel primo step di prove si è cercato di capire quale catalizzatore tra il CeO_2 , il CZ44 (soluzione solida di cerio-zirconio al 44% molare in cerio), il Ce15Fe (soluzione solida di cerio-ferro con un contenuto di ferro pari al 15% molare) e il CZ15Fe (soluzione solida di cerio-zirconio al 44% molare in cerio con un contenuto di ferro pari al 15% molare) producesse gli effetti migliori e, come si può notare in Figura 6.9, si è visto che l'ossido di cerio è il più attivo se si considera sia l'abbattimento percentuale di COD che quello di TOC.

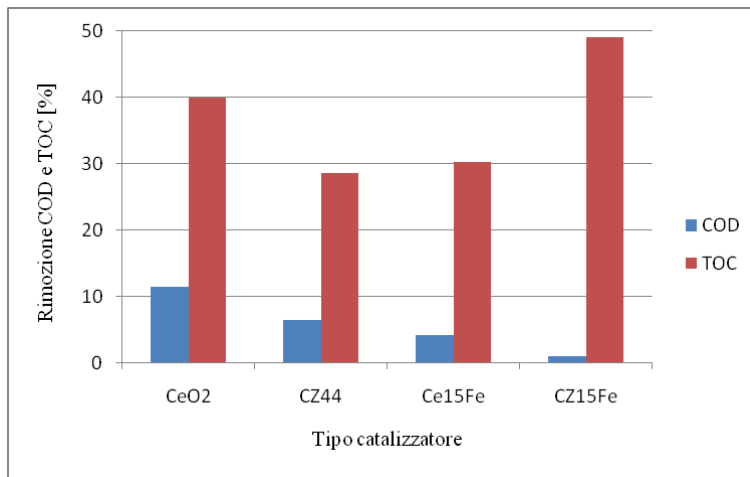


Figura 6.9 - Rimozione di COD e TOC in funzione del tipo di catalizzatore.
 Condizioni di reazione: temperatura 70 °C, pH tale e quale,
 10 mg di catalizzatore, 5 ml di H_2O_2 al 3%

Alla luce di questi risultati si è optato per proseguire la sperimentazione del Fenton eterogeneo utilizzando il solo ossido di cerio. È stato notato inoltre che, anche utilizzando un maggior quantitativo di catalizzatore e di acqua ossigenata, l'efficienza del trattamento non aumenta e perciò si è mantenuto, in tutte le prove eterogenee, lo stesso dosaggio iniziale di reagenti (10 mg di CeO_2 e 5 ml di H_2O_2 al 3%).

Per ottenere un buon abbattimento non occorre, come nel trattamento Fenton omogeneo, acidificare fino a pH 3 ma si può lavorare a pH 5 ottenendo risultati più che soddisfacenti (Figura 6.10). Una caratteristica importante del processo eterogeneo è quella che non si

formano fanghi durante il trattamento e perciò, anche lavorando a pH 5, si è tranquilli da questo punto di vista.

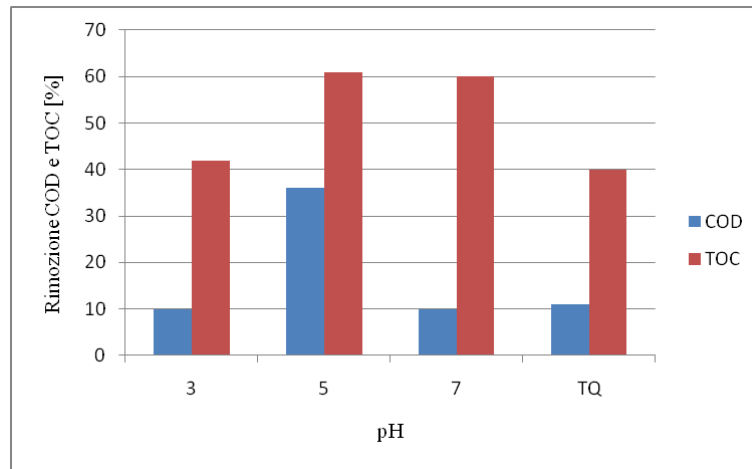


Figura 6.10 - Rimozione di COD e TOC in funzione del pH.
Condizioni di reazione: temperatura 70 °C, 10 mg di CeO₂, 5 ml di H₂O₂ al 3%

La reazione a pH 5, di durata 2 h, a 70 °C, con 10 mg di CeO₂ e 5 ml di H₂O₂ (al 3%), porta ad una riduzione del 36% di COD e del 61% di TOC ed è per noi il processo eterogeneo ottimale. Se confrontato con il trattamento omogeneo migliore (pH 3, 500 mg di FeSO₄·7H₂O e 0.18 ml di H₂O₂ al 30%), che porta ad una riduzione del 18% di COD e del 52% di TOC, si evince come quest'ultimo sia notevolmente inferiore dal punto di vista dell'efficienza. Quindi il trattamento eterogeneo è sicuramente più apprezzabile di quello omogeneo.

Visto che l'ossidazione chimica è favorita dalla temperatura, come si può vedere in Figura 6.11 e in Figura 6.12, un aumento di quest'ultima comporta una migliore efficienza. In particolar modo si può notare che il trattamento diventa particolarmente attivo se lo si fa avvenire sopra i 70 °C, temperatura in cui si cominciano ad ottenere risultati molto positivi.

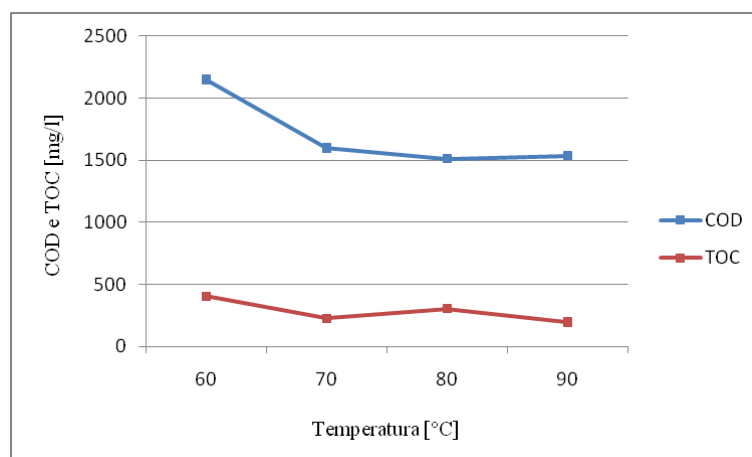


Figura 6.11 - COD e TOC del percolato trattato in funzione della temperatura di processo.
Condizioni di reazione: pH 5, 10 mg di CeO₂, 5 ml di H₂O₂ al 3%

Un ulteriore aumento della temperatura non influenza in modo significativo l'attività; infatti sopra i 70 °C si raggiunge un plateau. La temperatura quindi, risulta un parametro importante per ottenere una buona attività, ma è sufficiente raggiungere un minimo di temperatura (70 °C) per ottenere ottimi risultati di abbattimento di COD e TOC.

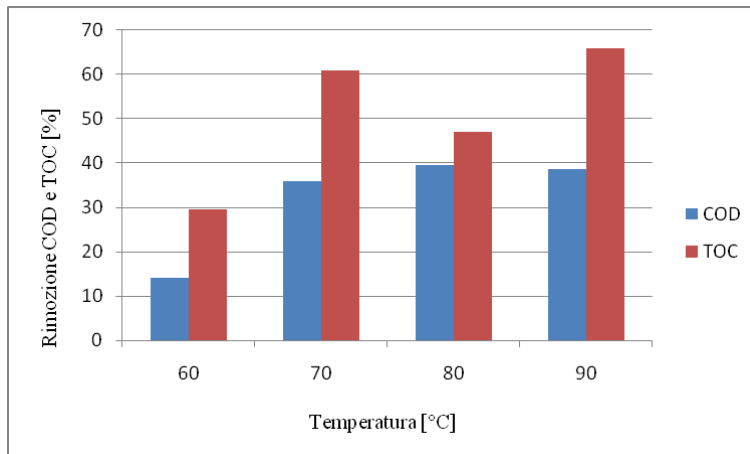


Figura 6.12 - Rimozione di COD e TOC in funzione della temperatura di processo.
Condizioni di reazione: pH 5, 10 mg di CeO₂, 5 ml di H₂O₂ al 3%

Per vedere se il catalizzatore rimane attivo per più cicli di trattamento sono state effettuate altre tre prove (tutte a pH 5, a 70 °C, con 10 mg di CeO₂ e 5 ml di H₂O₂). Nella prima prova si è inserito normalmente il catalizzatore, nella seconda si è utilizzato l'ossido di cerio recuperato per filtrazione dal percolato trattato nella prima prova e, infine, nella terza prova quello recuperato, a sua volta, dal percolato trattato nella seconda prova. Il risultato è presentato in Figura 6.13.

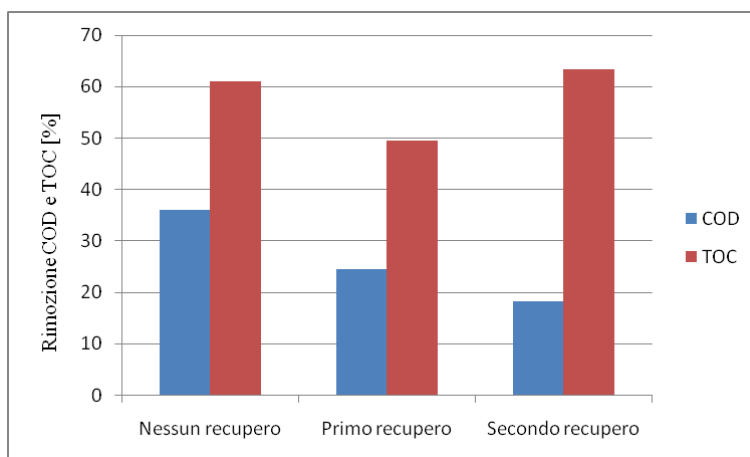


Figura 6.13 - Rimozione di COD e TOC recuperando il catalizzatore.
Condizioni di reazione: pH 5, 10 mg di CeO₂, 5 ml di H₂O₂ al 3%

L'abbattimento di COD diminuisce di recupero in recupero e ci si attende che sia lo stesso anche per l'abbattimento di TOC (il risultato riguardante il secondo recupero molto probabilmente è falsato da un errore di misura). Ciò significa che conviene, ad ogni reazione, aggiungere del nuovo ossido di cerio e non quello recuperato dalla reazione precedente se si vogliono mantenere conversioni elevate.

Per il trattamento eterogeneo vale lo stesso discorso fatto per il trattamento omogeneo nei confronti dell'abbattimento del TN. Nelle varie reazioni infatti, l'abbattimento dell'azoto totale è compreso tra il 30 e il 50% ma ciò non è di importanza primaria nella scelta del processo migliore.

Anche per quanto riguarda l'AOS le cose, nei due trattamenti, sono molto simili. In questo caso si ottiene l'andamento riportato in Figura 6.14.

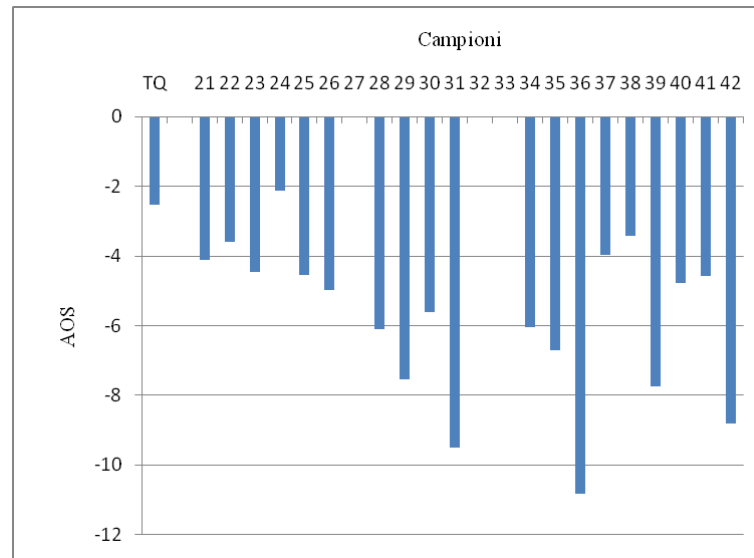


Figura 6.14 - AOS nel Fenton eterogeneo

Rispetto al valore dell'AOS del percolato tale e quale si ottengono termini negativi che in valore assoluto sono sempre più grandi, però minori rispetto a quelli ottenuti con il Fenton omogeneo. Questo perché l'aumento nella rimozione di COD passando dall'omogeneo all'eterogeneo è maggiore se paragonato all'aumento della rimozione di TOC.

Come abbiamo visto fin'ora, il trattamento eterogeneo garantisce dei buoni risultati. Un'ulteriore conferma di ciò la si può avere visivamente paragonando il percolato tale e quale con il percolato trattato come è stato fatto in Figura 6.15.

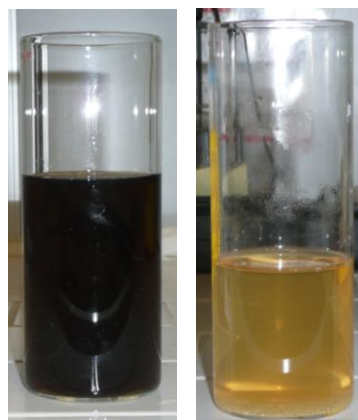


Figura 6.15 - Differenza di colore tra il percolato tale e quale e il percolato trattato con il Fenton eterogeneo

Come si può osservare in Figura 6.15, il percolato trattato con il Fenton eterogeneo (immagine nella destra di Figura 6.15) è molto più chiaro e limpido del tale e quale e non presenta alcun deposito di fango come invece succede nel trattamento omogeneo (con quest'ultimo comunque non si raggiunge una colorazione del percolato trattato così chiara).

6.4 Prove respirometriche

In primo luogo, per verificare l'effettiva capacità ossidativa dei fanghi attivi, è stata eseguita una prova respirometrica utilizzando un substrato facilmente biodegradabile, ossia l'acetato di sodio. Il fango, prelevato da un impianto di ossidazione biologica, è stato mantenuto areato per più di 12 ore in modo da fargli raggiungere la fase di metabolismo endogeno. Dopo aver inibito l'attività dei batteri autotrofi con l'inserimento nel fango dell'alliltiurea (7 ml sul volume di 700 ml di fango), si mantiene la soluzione a saturazione d'ossigeno per 5 minuti al termine dei quali si interrompe l'areazione (inizia la fase endogena). Dopo altri 10 minuti (quindi al quindicesimo minuto della prova) si inserisce il substrato (facendo quindi partire la fase esogena). Durante tutto il test, ad intervalli costanti di 30 secondi, la sonda ossimetrica rileva l'ossigeno disciolto nel reattore. La curva dell'ossigeno disciolto contro il tempo, della prova in cui è stato utilizzato come substrato l'acetato di sodio, è quella di Figura 6.16.

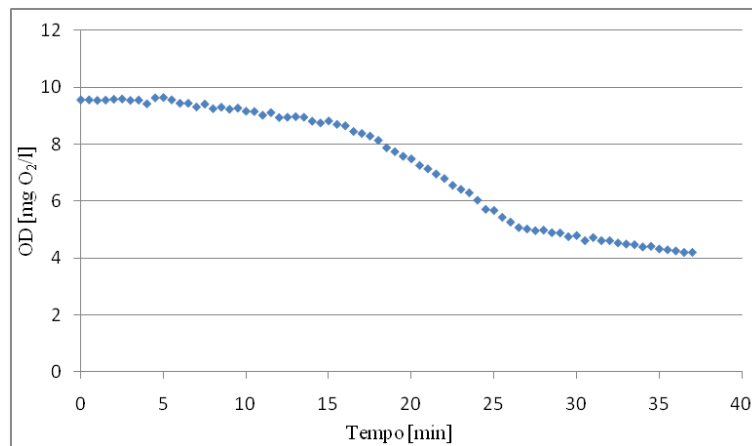


Figura 6.16 - Test respirometrico con substrato acetato di sodio

Si distingue molto bene la fase endogena (che va dal minuto 5 al minuto 15) da quella esogena (che va dal minuto 15 al minuto 26). Quindi alla mezzora circa l'acetato di sodio inserito è stato tutto degradato dalla biomassa e questa ritorna in metabolismo endogeno.

Per calcolare il ΔOD , ovvero il consumo di ossigeno relativo alla fase esogena, bisogna stimare le pendenze delle due fasi come illustrato in Figura 6.17 e Figura 6.18. Conoscendo le equazioni dei due tratti si calcola la differenza tra l'ordinata del prolungamento del tratto endogeno e l'ordinata del tratto esogeno nell'ascissa $t = 26$ min, che equivale proprio al ΔOD .

Così facendo si ricava che, nel test con substrato acetato di sodio, il ΔOD vale $2.62 \text{ mg O}_2/\text{l}$.

Ovviamente, più biodegradabile è il substrato inserito nel respirometro, maggiore sarà la richiesta di ossigeno da parte della biomassa, più pendente il tratto esogeno e, quindi, anche più grande il valore del ΔOD .

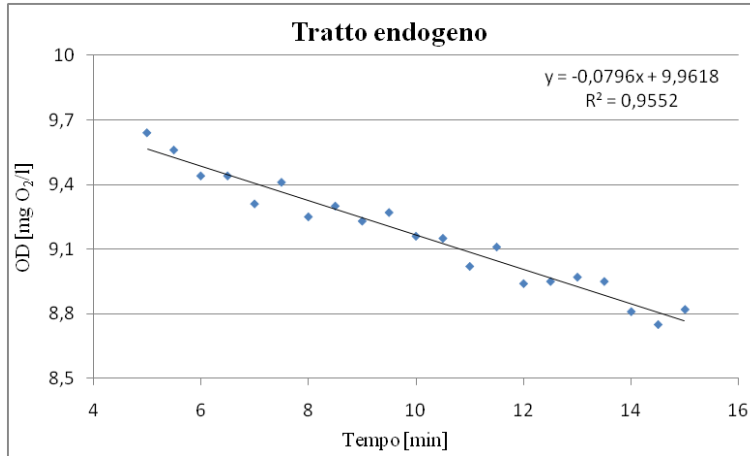


Figura 6.17 - Test respirometrico con substrato acetato di sodio (tratto endogeno)

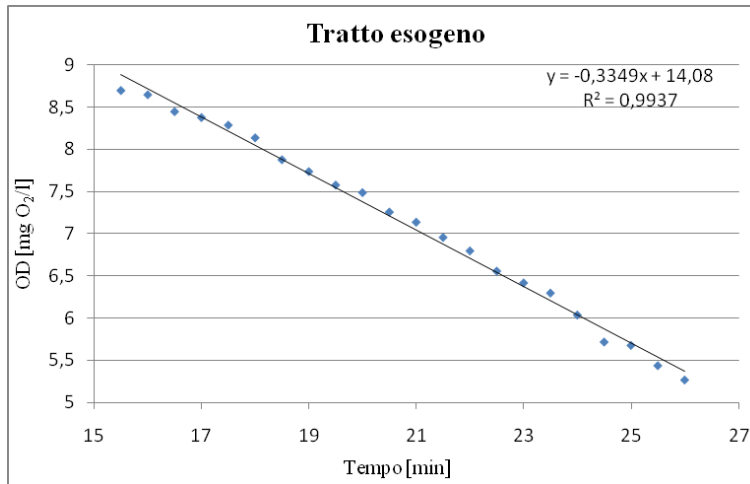


Figura 6.18 - Test respirometrico con substrato acetato di sodio (tratto esogeno)

Una volta verificata la capacità ossidativa dei fanghi è stato rifatto lo stesso test utilizzando come substrato il percolato tale e quale. La curva respirometrica così ottenuta è quella di Figura 6.19.

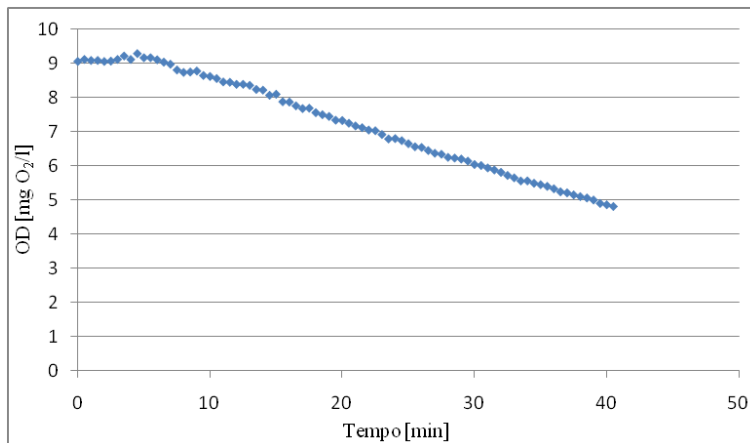


Figura 6.19 - Test respirometrico con substrato percolato tale e quale

Come si può notare dall'andamento dell'ossigeno disciolto di Figura 6.19 non è più evidente la distinzione tra tratto endogeno e quello esogeno. Infatti la differenza di pendenza è quasi impercettibile (il ΔOD risulta essere pari a $0.38 \text{ mg O}_2/\text{l}$) e ciò sottolinea nuovamente l'assenza di biodegradabilità del percolato tale e quale. Quindi, sversare un percolato maturo che non possiede più composti degradabili biologicamente, in un sistema di ossidazione a fanghi attivi per reflui civili, è una pratica sicuramente scorretta visto che il rispetto dei limiti allo scarico viene ottenuto per semplice diluizione del percolato con i reflui urbani e non per abbattimento. È interessante notare che, ripetendo il test respirometrico sul percolato tale e quale senza inserire l'ATU, perciò non inibendo l'attività dei batteri autotrofi, il risultato è quello di Figura 6.20.

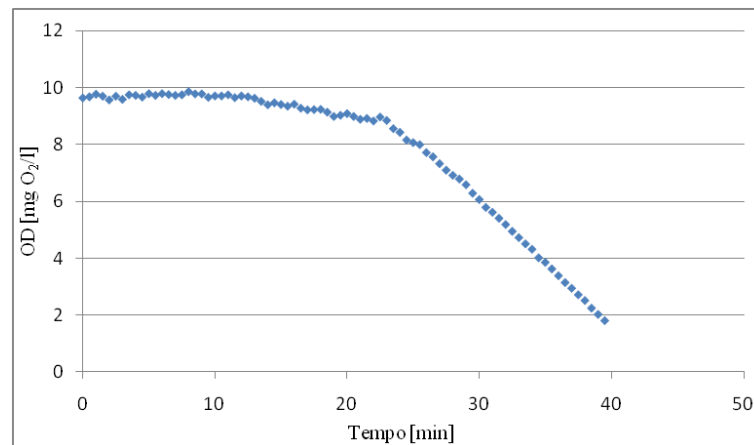


Figura 6.20 - Test respirometrico con substrato percolato tale e quale (senza ATU)

Non aggiungendo al fango l'alliltiourea, non si inibisce l'attività dei batteri nitrosanti responsabili del primo stadio della nitrificazione, e quindi quest'ultimi sono liberi di ossidare l'azoto ammoniacale presente in grande quantità nel percolato (2150 mg/l). Perciò, trattare il percolato con un sistema a fanghi attivi con comparto di nitrificazione e denitrificazione è sicuramente un buon modo per rimuoverne la componente ammoniacale.

Ora resta da verificare se, dopo il trattamento Fenton, il percolato risulta essere più biodegradabile. Quello che si osserva effettuando il test respirometrico aggiungendo come substrato il percolato trattato è riportato in Figura 6.21. Il ΔOD risulta essere pari a $0.82 \text{ mg O}_2/\text{l}$ per cui non si può dire che il trattamento abbia migliorato le caratteristiche di biodegradabilità del percolato. Infatti è immediato osservare nel grafico che non c'è praticamente differenza tra la pendenza del tratto endogeno e la pendenza del tratto esogeno.

Perciò il trattamento Fenton non reca giovamenti al percolato dal punto di vista della biodegradabilità anche se è molto efficace nella rimozione del COD e del TOC. Magari con un trattamento più spinto, quale l'ossidazione a umido, in cui si raggiungono temperature molto più elevate rispetto alla temperatura operativa di $70 \text{ }^\circ\text{C}$ da noi utilizzata, si potrebbero raggiungere miglioramenti anche in questo senso, però ciò comporterebbe senz'altro un aumento dei costi d'esercizio e della complessità dell'impianto.

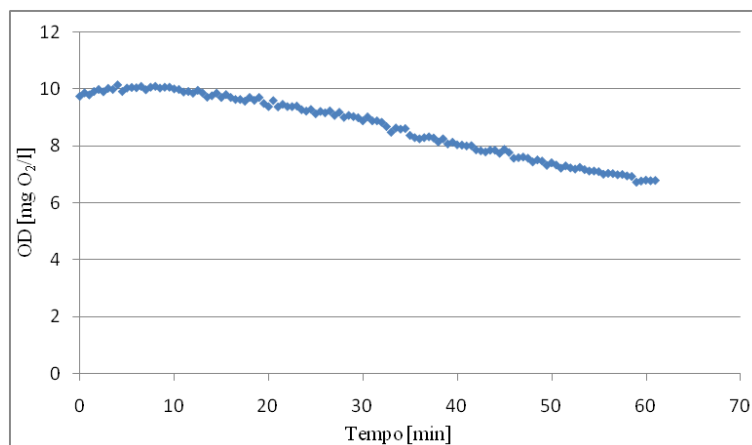


Figura 6.21 - Test respirometrico con substrato percolato trattato

Conclusioni

Conclusioni

La ricerca sperimentale svolta in questo lavoro di tesi ha avuto come scopo quello di fornire delle indicazioni sull'efficacia del metodo Fenton applicato al trattamento di un vecchio percolato da discarica di rifiuti solidi urbani in fase di copertura. Visto che il sistema discarica è tuttora il metodo di smaltimento di rifiuti maggiormente utilizzato nel nostro Paese, la ricerca di tecnologie innovative e alternative a quelle solitamente utilizzate per quanto riguarda il trattamento del percolato, è un settore di notevole interesse attuale.

All'inizio della sperimentazione ci siamo posti come obiettivo primario quello di riuscire a ridurre il carico inquinante del percolato e magari di fargli anche acquisire una maggiore biodegradabilità dato che, trattandosi di un percolato vecchio, la sostanza biodegradabile in esso presente è praticamente già stata tutta degradata da processi ossidativi nel corpo della discarica.

In primo luogo si sono cercate le condizioni di reazione ottimali del processo Fenton omogeneo, dove con condizioni di reazione ottimali s'intende quel quantitativo di reagenti aggiunti al percolato tale da garantire l'efficienza di trattamento migliore possibile. Siccome in letteratura si trovano svariate ricerche, effettuate soprattutto nell'ultima decade, riguardanti il trattamento del percolato da discarica con il Fenton omogeneo, in questa prima parte di prove si è, più che altro, cercato di riprodurre un processo che ormai risulta collaudato. Il risultato ottenuto è stato discreto visto che il percolato trattato ha raggiunto una riduzione del 18% di COD e del 52% di TOC (trattamento in cui si sono utilizzati 500 mg di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.18 ml di H_2O_2 al 30%, a pH 3). Il problema principale del processo omogeneo si è dimostrato essere il gran quantitativo di fanghi che si vengono a produrre, soprattutto lavorando in condizioni meno acide (pH 4 ÷ pH 5), e ciò lo rende, in un'ottica di trattamento a scala reale, un sistema economicamente inefficiente.

Per ovviare a questo problema, si è passati a valutare gli effetti sul percolato del trattamento Fenton eterogeneo, utilizzando un sistema ad autoclave. In letteratura, al contrario di prima, non ci sono molte pubblicazioni riguardanti trattamenti di questo tipo, e quindi, questo secondo step di prove, è sicuramente più innovativo rispetto al precedente. Sono stati utilizzati quattro diversi catalizzatori: il CeO_2 , il CZ44, il Ce15Fe e il CZ15Fe; il più attivo tra questi è risultato l'ossido di cerio. In particolare, la reazione a pH 5, di durata 2 h, a 70 °C, con 10 mg di CeO_2 e 5 ml di H_2O_2 al 3%, porta ad una riduzione del 36% di COD e del 61% di TOC rispetto ai valori registrati per il percolato tale e quale. Il trattamento eterogeneo, anche se necessita di un sistema impiantistico più complicato rispetto l'analogo omogeneo, dove si lavora semplicemente a pressione atmosferica e temperatura ambiente, garantisce un abbattimento maggiore e, come ci si aspettava, non porta alla produzione di fanghi.

Questa sperimentazione ha reso quindi evidente che il trattamento Fenton risulta essere molto efficace nell'abbattimento del carico inquinante del percolato, soddisfacendo le nostre attese. Da questo punto di vista si è dimostrato senz'altro un trattamento competitivo con l'ossidazione a umido che, come documentato da parecchie ricerche presenti in letteratura, presenta efficienze di rimozione di COD e TOC simili ma che, per contro, necessita di condizioni operative molto più critiche (temperature di 150-360 °C e pressioni di 30-250 bar).

Grazie a tutte le prove effettuate, possiamo giungere alla considerazione finale che il metodo Fenton, soprattutto nella sua variante eterogenea, risulta essere una buona strada per il trattamento dei percolati da discarica di rifiuti solidi urbani.

Bibliografia

Bibliografia

- [1] Rapporto rifiuti 2008, all'URL: <http://www.apat.gov.it/>.
- [2] Sito web dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), all'URL: <http://www.isprambiente.it/>.
- [3] Nardin G., Simeoni P., (2005), "*Dispensa del corso Impianti ecologici*", Università degli Studi di Udine, Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria dell'Ambiente e delle Risorse.
- [4] Sito web dell'Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia Romagna (ARPA), all'URL: <http://www.arpa.emr.it/>.
- [5] Gervasoni S., (2000), "*Discariche controllate*", Editore Hoepli.
- [6] Carnevale E., (2006), "*Lucidi del corso Impianti di trattamento dei rifiuti solidi*", Università degli Studi di Firenze, Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria per la Tutela dell'Ambiente e del Territorio.
- [7] Cervelli M., (2006), "*La discarica controllata di Buriano – Studio dell'interazione geochimica tra il percolato e la formazione di contenimento*", Tesi di Laurea in Scienze Ambientali, Università degli Studi di Pisa.
- [8] Damiani A., Gandolla M., (1992), "*Gestione del biogas da discariche controllate*", Istituto per l'Ambiente.
- [9] U.S. Environmental Protection Agency, (1991), "*Air Emissions from Municipal Solid Waste Landfills - Background Information for Proposed Standards and Guidelines*", Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, North Carolina.
- [10] Bergonzoni M., Bonori B., Pasquali G., (2001), "*Landfill gas production valued with a mathematical method*", CISA, Cagliari.
- [11] Sito web "Accettabilitàsociale.com", all'URL: <http://www.accettabilitasociale.com/pagine/biomassa-gas/>.
- [12] ENEA, (1999), "*Libro Bianco per la valorizzazione energetica delle fonti rinnovabili*", Roma.
- [13] Energia alternativa e rinnovabile, all'URL: <http://www.energia-alternativa-rinnovabile.it/>.
- [14] Sito web del Ministero dell'Ambiente, all'URL: <http://www.minambiente.it/>.
- [15] Christensen T.H., Cossu R., Stegmann R., (1997), "*Landfilling of waste: leachate*", E & FN Spon, London.
- [16] Frederick G.P., (1989), "*Leachate recirculation for accelerated landfill stabilization*", Sardinia, cap. XXX.
- [17] Andreottola G., Cannas P., Cossu R., Stegmann R., (1989), "*Overview on biological treatment of leachate*", CISA, Cagliari.
- [18] Ehring H.J., (1983), "*Quality and quantity of sanitary landfill leachate*", Water Research, pag. 1-53.

- [19] Canziani R., Cossu R., (1985), “*Valutazione della quantità di percolato prodotta in uno scarico controllato*”, *Ingegneria Ambientale*, Volume 14, n. 3-4.
- [20] Gray D., Koerner R., Xuende Q., (2002), “*Geotechnical aspects of landfill design and construction*”, Prentice Hall.
- [21] Sito web dell’Amministrazione Provinciale di Belluno, all’URL: <http://archivio.provincia.belluno.it/Natura/Studi/WCRSA/>.
- [22] Andreottola G., Cemin A., (1996), “*Problematiche di trattamento del percolato da discariche da RSU e processi applicabili*”, *RS-Rifiuti Solidi*, vol. X, n. 3, pag. 183-198.
- [23] Bianchi A., (2006), “*Studio di un processo di stabilizzazione del percolato da discarica: aspetti chimici, chimico-fisici e biologici*”, Tesi di Laurea in Scienze e Tecnologie per l’Ambiente e il Territorio, Università degli Studi di Pisa.
- [24] Biquillon R., Efremenko B., Poitrenaud M., Robustelli M., (2005), “*Characterisation and treatment of composting leachate*”, *Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*.
- [25] Collivignarelli C., (1995), “*Il trattamento del percolato da discarica RSU: situazioni e prospettive*”, C.I.P.A. S.r.l, Milano.
- [26] Cimarosti I., Rossi G., (2008), “*Lucidi del corso Principi di ingegneria biochimica e depurazione biologica*”, Università degli Studi di Udine, Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria dell’Ambiente e delle Risorse.
- [27] Chiang W., Qasim S.R., (1994), “*Sanitary Landfill Leachate – Generation, Control and Treatment*”, Technomic Publishing Company, Pennsylvania.
- [28] Goi D., (2009), “*Lucidi del corso Ingegneria per il trattamento delle acque reflue*”, Università degli Studi di Udine, Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria dell’Ambiente e delle Risorse.
- [29] Pascolo F., (2004), “*Ossidazione a umido di percolato*”, Tesi di Laurea in Ingegneria Civile, Università degli Studi di Udine.
- [30] Sito web dell’IRIDRA, all’URL: <http://www.igidra.com/>.
- [31] Baeyens J., Neyens E., (2003), “*A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique*”, *Journal of Hazardous Materials B98*, pag. 33-50.
- [32] MacKay A., Oliveros E., Pignatello J.J., (2006), “*Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1, pag. 1-84.
- [33] Bottega P., (2009), “*Trattamento di matrici acquose con tecnologie ossidative CWAO e processi di perossidazione catalitici*”, Tesi di Laurea in Ingegneria dell’Ambiente e delle Risorse, Università degli Studi di Udine.
- [34] Parsons S., (2004), “*Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*”, IWA Publishing, capitolo 5, pag. 111-136.
- [35] Botas J.A., Martinez F., Melero J.A., Molina R., Pariente M.I., (2009), “*Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater*”, *Water Research* 43, pag. 4010-4018.

- [36] Goi A., Kulik N., Munter R., Trapido M., Veressinia Y., (2009), “*Fenton treatment efficacy for the purification of different kinds of wastewater*”, *Water Science & Technology*, 60.7 pag. 1795-1801.
- [37] Deng Y., Englehardt J.D., (2006), “*Treatment of landfill leachate by the Fenton process*”, *Water Research* 40, pag. 3683-3694.
- [38] Batarseh E.S.; Reinhart D.R.; Daly L., (2007), “*Liquid Sodium Ferrate and Fenton’s Reagent for Treatment of Mature Landfill Leachate*”, *Journal of Environmental Engineering*, November, pag. 1042-1060.
- [39] Calli B., Inanc B., Mertoglu B., (2005), “*Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives*”, *Chemosphere* 59, pag. 819-829.
- [40] Chen S., Gu X., Wanga K., Wanga X., (2009), “*Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter process*”, *Waste Management* 29, pag. 1354-1358.
- [41] Choi H.J., Huangb C.P., Zhang H., (2005), “*Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate*”, *Journal of Hazardous Materials*, B125 pag. 166-174.
- [42] Choi H.J., Huangb C.P., Zhang H., (2006), “*Treatment of landfill leachate by Fenton’s reagent in a continuous stirred tank reactor*”, *Journal of Hazardous Materials* B136, pag. 618-623.
- [43] Cortijo M., Hermosilla D., Huang C.P., (2009), “*Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes*”, *Science of the Total Environment* 407, pag. 3473-3481.
- [44] Di Iaconi C., Lopez A., Ramadori R., (2006), “*Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate*”, *Biochemical Engineering Journal* 31, pag. 118-124.
- [45] Di Pinto A.P., Lopez A., Pagano M., Volpe A., (2004), “*Fenton’s pre-treatment of mature landfill leachate*”, *Chemosphere* 54, pag. 1005-1010.
- [46] Feng J., Li X., Sun J., Tian X., (2009), “*Oxone/Co²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate*”, *Water Research* 43, pag. 4363-4369.
- [47] Font X., Sanchez A., Trujillo D., (2006), “*Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes*”, *Journal of Hazardous Materials* B138, pag. 201-204.
- [48] Gotvajna A.Z., Koncan J.Z., Tisler T., (2009), “*Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate*”, *Journal of Hazardous Materials* 162, pag. 1446-1456.
- [49] Kochanya J., Lipczynska-Kochanyb E., (2009), “*Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation - A comparative study*”, *Journal of Hazardous Materials* 166, pag. 248-254.
- [50] Dolcetti G., de Leitenburg C., Trovarelli A., (1997), “*Design better cerium-based oxidation catalysts*”, *Chemtech* June, pag. 32-37.

[51] Fornasiero P., Graziani M., Kaspar J., (1999), “*Use of CeO₂-based oxides in three-way catalysis*”, *Catalysis Today* 50, pag. 285-298.

[52] Sito web dell’OmniAuto, all’URL: <http://www.omniauto.it/>.

[53] Fabbri N., Robino P., Simonelli G., (2004), “*Quaderni di analisi chimica strumentale - Spettrofotometria*”, Pisa.

[54] “*Ioni cloruro*”, all’URL: http://www.ica-net.it/Pascal/Sangone/files/ioni_cloruro.htm/.

[55] “*Hach Lange*”, all’URL: <http://www.hach-lange.com/>.

Ringraziamenti

Ritengo doveroso ringraziare l'Ing. Daniele Goi che mi ha dato la possibilità di sviluppare un tema così attuale e interessante, la Dott.sa Eleonora Aneggi per il suo costante aiuto sia nelle fasi di ricerca che nella stesura della tesi, l'Ing. Michela Simonetti e la Dott.sa Giada Rossi sempre disponibili a supportarmi in laboratorio.

Inoltre, il mio più sentito grazie va a tutta la mia famiglia, che mi ha sempre sostenuto, rendendo possibile tutto questo.