

**L'IMPIEGO DEGLI UV  
NEI PROCESSI DI OSSIDAZIONE AVANZATA**

**Convegno: “L'utilizzo degli UV nel trattamento delle acque  
destinate al consumo umano**

**S. Sorlini**

Università di Brescia – Facoltà di Ingegneria

*sabrina.sorlini@ing.unibs.it*

# INDICE

## 1-GENERALITA' SUGLI AOPs

O<sub>3</sub>/UV

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

UV/TiO<sub>2</sub>

UV/Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## 2- ESPERIENZE CON AOPs NEL CAMPO DELLE ACQUE POTABILI

## 3- SPERIMENTAZIONE SULL'IMPIEGO DEGLI UV NEI TRATTAMENTI AOPs

# **1 - GENERALITA' SUGLI AOPs - TRATTAMENTI DI OSSIDAZIONE AVANZATA**

# AOPs - TRATTAMENTI DI OSSIDAZIONE AVANZATA

- distruzione chimica di agenti contaminanti
- ossidazione progressiva delle sostanze organiche (attraverso diverse forme intermedie) fino alla completa mineralizzazione
- alternativa ai processi nei quali il contaminante è trasferito dalla fase liquida a quella gassosa (es. stripping) o solida (es. adsorbimento su carbone attivo)
- maggiore rendimento in laboratorio rispetto alle applicazioni a scala reale (competizione di composti naturali e non con il microinquinante presente in tracce)
- efficaci nei confronti di molti composti refrattari ai trattamenti di ossidazione convenzionali (microinquinanti organici): pesticidi, solventi clorurati, composti odorigeni, ecc.

# AOPs - TRATTAMENTI DI OSSIDAZIONE AVANZATA

produzione di **intermediari ad alta reattività: OH•** (radicale ossidrile) a temperatura ambiente

caratteristiche dei **radicali**

- poco selettivi
- elevato potenziale di ossidazione

**uso combinato di diversi agenti ossidanti:**

- **ozono e raggi UV**
- **perossido di idrogeno e raggi UV**
- **raggi UV e TiO<sub>2</sub>**
- **raggi UV e fenton (Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**
- ozono e perossido di idrogeno
- ozono, perossido di idrogeno e raggi UV
- perossido di idrogeno e acido peracetico

Ossidanti	Potenziale di ossidazione (volt)
<b>OH°</b>	<b>2,80</b>
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,76
MnO <sub>4</sub>	1,68
HOCl	1,49
Cl <sub>2</sub>	1,36
ClO <sub>2</sub>	0,95
I <sub>2</sub>	0,54
O <sub>2</sub>	0,40

# AOP: ozono e raggi UV

ossidazione fotocatalitica (lampade a  $\lambda=254$  nm)

## reazioni

fotolisi dell'ozono:  $O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow O_2 + H_2O_2$

fotolisi o decomposizione del perossido di idrogeno  $\rightarrow$  formazione di  $OH^\bullet$

## parametri di influenza:

*dosaggio di ozono*: l'efficienza aumenta col dosaggio

*alcalinità*: minore efficienza a maggiore alcalinità

*pH*: maggiore efficienza a pH più elevati

*potenza della radiazione*: sotto il valore ottimale non si decompone tutto l'ozono; sopra il valore ottimale, l'efficienza di ossidazione è costante, ma maggiore consumo energetico

rimozione di composti disciolti: ossidazione attraverso radiazione UV o ozonizzazione o ossidazione indiretta da parte dei radicali formati

elevata efficienza per i composti organo-clorurati

# REAZIONI RADICALICHE O<sub>3</sub>/UV

(4')



La più accreditata reazione di innesco della fotolisi dell'ozono in fase acquosa è:



## Influenza dell'alcalinità dell'acqua

- *carbonati*       $\text{OH}^\circ + \text{CO}_3^{=} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\circ-}$        $K = 2 \cdot 10^8 \text{ [1/Ms]}$
- *bicarbonati*       $\text{OH}^\circ + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3^\circ$        $K = 1,5 \cdot 10^7 \text{ [1/Ms]}$

# AOP: perossido di idrogeno e radiazioni UV

fotolisi del perossido di idrogeno:  $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}\cdot$

## parametri di influenza:

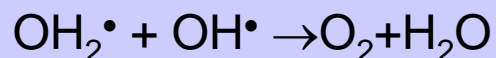
*concentrazione del perossido di idrogeno*: in genere aumentando aumenta il rendimento; tuttavia, esiste un dosaggio ottimale oltre il quale il rendimento peggiora poiché il  $\text{H}_2\text{O}_2$  funziona da scavenger nei confronti degli  $\text{OH}\cdot$  (\*)

*intensità della radiazione*: l'efficienza aumenta all'aumentare dell'intensità

*concentrazione dei bicarbonati*: minore efficienza a maggiore alcalinità

*tipo di lampada*:  $\lambda=200-280$  nm

*pH*: in genere la resa aumenta all'aumentare del pH fino a 8 (prevale la formazione dei  $\text{OH}\cdot$ ), per valori superiori diminuisce





# AOP fotocatalitici: radiazioni UV e $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  è un fotocatalizzatore che eccitato dalla radiazione UV può produrre  $\text{OH}\bullet$  attraverso i processi redox che avvengono sulla sua superficie

La coppia elettrone( $e^-$ )-vacanza( $h^+$ ) ossida l' $\text{OH}^-$  in acqua ( $h^+$ ) o riduce l' $\text{O}_2$  ( $e^-$ ) e forma i radicali  $\text{OH}\bullet$

## parametri di influenza:

*spessore  $\text{TiO}_2$* : a spessore maggiore corrispondono rendimenti maggiori

*tipo di lampada*: la lampada UV 254 nm determina i rendimenti maggiori

*intensità UV*: la resa aumenta con l'aumento dell'intensità

*velocità rotazione* (nei reattori rotanti): la resa aumenta all'aumento della velocità

*concentrazione dei bicarbonati*: minore efficienza a maggiore alcalinità

# AOP fotofenton: radiazioni UV e fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ )

Processo Fenton in presenza di radiazioni UV

-processo Fenton:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\bullet$

-processo FotoFenton:  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}\bullet$

Velocità di reazione maggiore rispetto al Fenton per maggiore formazione di  $\text{OH}\bullet$

## **2 - ESPERIENZE CON AOPs (UV) NEL CAMPO DELLE ACQUE POTABILI**

# TRATTAMENTI AOPs E APPLICAZIONI

## **O<sub>3</sub>+UV**

- Rimozione di precursori DBPs
- Rimozione di microinquinanti organici (pesticidi, carbofurano, ecc.)
- Riduzione della formazione dei bromati

## **UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

- Rimozione sostanza organica (NOM, precursori DBPs),
- Rimozione di microinquinanti organici (fenolo, 4-nitrofenolo, bisfenolo-A, MTBE, ecc.)
- Disinfezione

## **UV+TiO<sub>2</sub>**

- Rimozione di precursori DBPs
- Rimozione di metaboliti algali
- Rimozione di microinquinanti organici (MTBE, fenolo, bisfenolo, farmaci, ecc.)

# O<sub>3</sub>/UV (1)

## PRECURSORI DBPs (Chin e Berubé et al., 2006)

- Lampada UV b.p., intensità  $9,69 \cdot 10^{-3}$  W/cm<sup>2</sup>
- Generatore O<sub>3</sub>: (aria) Q=0,29 L/min
- Prove e condizioni operative:
  - Solo O<sub>3</sub>: 3 ÷ 24 mg/L (da 5 a 60')
  - UV+O<sub>3</sub>: 4 ÷ 62 mg/L O<sub>3</sub>; dose UV=0,13 ÷ 1,61 Ws/cm<sup>2</sup>
- TOC: rimozione trascurabile con solo O<sub>3</sub> o UV ed è del 50% con O<sub>3</sub>+UV a t<sub>c</sub>=60'
- THMFP: non varia con UV; rimozione del 50% con O<sub>3</sub> (60') e dell'85% con O<sub>3</sub>+UV (60')
- HAAFP: rimozione del 15% con UV, del 40% con O<sub>3</sub> e dell'80% con O<sub>3</sub>+UV (stesse condizioni di prima)

## MICROINQUINANTI ORGANICI (Guzzella et al., 2002)

- Trattamenti: filtro GAC (Ceca 1240); resine (XAD-4 e A-563); AOPs: O<sub>3</sub>+UV, O<sub>3</sub>+UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Lampada UV b.p. ( $\lambda=185-254$  nm), O<sub>3</sub>=0,4 mg/L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=2 mL/min
- TOC: rimozione del 90% con GAC, 35 e 73% con resine, 0% con O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV, 40-70% con O<sub>3</sub>+UV+GAC e 70% con O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV+GAC
- Dopo tutti gli AOPs si ha un incremento dell'effetto mutageno e dell'effetto tossico (nei campioni con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Solo con l'aggiunta del GAC questi effetti vengono eliminati

## O<sub>3</sub>/UV (2)

### RIMOZIONE PESTICIDI (atrazina, simazina, molinate, bentazone) (Nurizzo et al., 1995)

- Lampada UV b.p. ( $\lambda=254$  nm), 4 W
- Generatore O<sub>3</sub> ad aria; Concentrazioni  $\underline{O}_3$ : 1,6-2,5 mg/L;  $t_c=4$  e 15 min
- Concentrazione di ozono disciolto è fondamentale per regolare la resa in tutti i processi ( $O_3$  min=1 mg/L)
- Il tempo di contatto è significativo nel trattamento solo a O<sub>3</sub>; negli AOP già a 4' vengono ottenute rese molto alte
- Le rese variano:  $O_3 < O_3 + UV < O_3 + H_2O_2$
- Rendimenti ( $O_3=1,5$  mg/L): 50% con solo O<sub>3</sub> a 15', 60% con O<sub>3</sub>+UV a 4' e 70% con O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 4'

### RIMOZIONE BROMATI (Siddiqui et al., 1996)

- Lampada UV b.p. ( $\lambda=254$  nm)
- Generatore O<sub>3</sub>
- Riduzione dei bromati all'aumentare della dose UV: da 5-7% con 600 J/m<sup>2</sup> a 50% con 6000 J/m<sup>2</sup>
- Lampada a bassa pressione molto più efficace di quella a media pressione
- La dose necessaria per ridurre i bromati del 50% con una lampada b.p. è di 2500 J/m<sup>2</sup>

# UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1)

## PRECURSORI DBPs (Sarathy et al., 2006)

- Lampada UV b.p. ( $\lambda=254$  nm), dose 0-1500 mJ/cm<sup>2</sup>
- Dosaggio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=20 mg/L
- Elevata rimozione del SUVA (A254nm/TOC) quindi delle molecole organiche ad elevato p.m.
- Rendimento migliora con l'aumento della dose UV (fino a 1500 mJ/cm<sup>2</sup>)
- Il BDOC aumenta dal 5 al 20 % del DOC all'aumentare della dose UV
- Il THMFP rimane invariato mentre il HAAFP aumenta dopo l'AOP

## PRECURSORI DBPs (Wang et al., 2000)

- Lampada UV a.p. (40W)
- Dosaggio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variabile: dosaggio ottimale=0,01% (per valori maggiori la resa diminuisce)
- Rimozione dell'acido umico del 90% con  $t_c=1$  h
- Gli ioni CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> riducono la resa (effetto scavenger)

## PRECURSORI DBPs (Kleiser e Frimmel., 2000)

- Lampada UV b.p. ( $\lambda=254$  nm), (15W)
- Dosaggio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=8 mg/L
- THMFP e AOXFP aumentano a valori bassi del  $t_c$  e della dose UV irradiata mentre si riducono del 25-30 % in corrispondenza del massimo tempo (300')

# UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2)

## MTBE e IDROCARBURI (Mascolo et al., 2006)

- AOP: UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV+TiO<sub>2</sub>
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,13 ÷ 2 g/L
- TiO<sub>2</sub>=0,02 ÷ 0,2 g/L
- Per tutti i composti analizzati (4) le rese sono: UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>UV+TiO<sub>2</sub>>UV
- UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: unico trattamento in grado di rimuovere il 100% di MTBE in 30'
- Risultato in disaccordo con letteratura per cui UV/TiO<sub>2</sub> migliore
- Dosaggio TiO<sub>2</sub>: non influenza il rendimento

## BISFENOLO-A (Chen et al., 2006)

- AOP: UV e UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=10 ÷ 50 g/L
- Lampada UV b.p. ( $\lambda=254\text{nm}$ ), dose=0 ÷ 5000 mJ/cm<sup>2</sup>
- UV: nessuna rimozione fino alla dose max applicata
- UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: il rendimento aumenta all'aumentare di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e in corrispondenza della max dose UV si hanno i seguenti rendimenti: 65%, 90% e 100% rispettivamente con 10-25 e 50 mg/L di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

# UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3)

## DISINFEZIONE (Mamane et al., 2006)

- Lampada UV b.p. ( $\lambda=200-280$  nm)
- Dosaggio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0-25 mg/L
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: nessuna inattivazione dei microorganismi fino a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=2=25 mg/L e t<sub>c</sub>=25'
- UV: 4-log rimozione di E.Coli nei primi 5'
- UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: l'aggiunta di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (con 10 e 25 mg/L) non migliora la resa

## MICROCISTINA-RR (Qiao et al., 2005)

- Lampada UV b.p. ( $\lambda=254$  nm)
- Dosaggio ottimale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1 mmole/L
- Rimozione del 95% a 60' con intensità UV=3,66 mW/cm<sup>2</sup>
- pH: il rendimento migliora per aumenti di pH fino a 8, valore oltre il quale  $\eta$ diminuisce
- Intensità UV: valore ottimale UV=3,66 mW/cm<sup>2</sup>
- Concentrazione iniziale MC: al suo aumento, il rendimento diminuisce



# UV/TiO<sub>2</sub> (1)

## PRECURSORI DBPs (Rizzo et al., 2006)

- Fotoreattore con supporto di polimetilmetacrilato su cui è fissato il TiO<sub>2</sub>
- Lampada UV ( $\lambda=335$  nm), intensità 3-11 mW/cm<sup>2</sup>
- Rimozione assorbanza UV<sub>254 nm</sub> del 20% e 50% rispettivamente dopo 1h e 3h
- Rendimento migliora con lo spessore di TiO<sub>2</sub>
- Rendimento peggiore su acqua reale

## METABOLITI ALGALI (Hee-Jong Son et al., 2006)

- Rimozione di geosmina, MC-LR e MC-RR
- Reattore 1 (RPODisk reactor): dischi rotanti (asse orizzontale, 24-260 rpm) in vetro con rivestimento TiO<sub>2</sub> + 2 lampade UV (254 nm)
- Reattore 2: TiO<sub>2</sub> in sospensione (50 mg/L e 100 mg/L) e agitazione magnetica + UV

### *Geosmina:*

- Rendimento migliora con  $t_c$
- Rendimento dopo 1h: solo UV: 5 % < UV+TiO<sub>2</sub>(50 mg/L): 88% < RPODisk reactor: 90% < UV+TiO<sub>2</sub>(100 mg/L): 95%
- Rendimento 100% dopo 2h per tutti i trattamenti

### *MC:*

Rendimento RPODisk reactor: 100% dopo 120' per MC-LR e dopo 90' per MC-RR

# UV + TiO<sub>2</sub> (2)

## FENOLO (Tryba et al., 2006)

- TiO<sub>2</sub> in sospensione (0,2 g/L)
- Lampade UV: 1)  $\lambda=310-400$  nm, intensità 2,4 mW/cm<sup>2</sup>; 2)  $\lambda=360-470$  nm, intensità 0,19 mW/cm<sup>2</sup>
- Eventuale aggiunta di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- UV+TiO<sub>2</sub>: la rimozione varia dal 10 all'80% (per campione TiO<sub>2</sub> migliore) dopo t<sub>c</sub>=4h
- UV+TiO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: la rimozione varia dal 5 al 100% dopo tc=4h, quindi l'aggiunta di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> migliora la resa

## FENOLO (Kartal et al., 2006)

- TiO<sub>2</sub> in sospensione (SS=50 m<sup>2</sup>/g, 2 g/L)
- Lampada UV
- Solo TiO<sub>2</sub> o solo UV: resa nulla
- UV+TiO<sub>2</sub>:
  - Resa migliora in condizioni acide
  - Resa de 95% dopo 40'
  - Resa non influenzata dalla [TiO<sub>2</sub>] che varia da 1 a 3 g/L

# UV/TiO<sub>2</sub> (3)

## COMPOSTO FARMACEUTICO (Diclofenac) (Elgendirger et al., 2006)

- TiO<sub>2</sub> fissato su una superficie minerale di argilla
- Lampada UV-A (5x 20 W)
- UV+TiO<sub>2</sub>: la rimozione dopo 90' è del 60%, superiore a quella con solo UV (trascurabile) e a quella con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (del 35%)

## BISFENOLO-A (Sang-Su Nam al., 2006)

- Reattore 1 (RPOD reactor): dischi rotanti (asse orizzontale) in vetro con rivestimento TiO<sub>2</sub> + 2 lampade UV (254 nm e 360 nm)
- Rendimento è influenzato da:
  - Spessore TiO<sub>2</sub>: rimozione del 14% solo con UV, del 22% con UV+TiO<sub>2</sub> (5 rivestimenti) e del 52% con UV+TiO<sub>2</sub> (10 rivestimenti)
  - Tipo di lampada: il sistema UV+TiO<sub>2</sub> (10 rivestimenti) offre una resa del 50% con UV 360 nm e del 73% con UV 254 nm
  - Intensità UV: la resa aumenta dopo 90' da 70% per 2 W/L a 97% con 6 W/L
  - Velocità rotazione: la resa varia dopo 30' da 50% con 30 rpm a 100% con 240 rpm (per velocità superiori non cambia)

**3-SPERIMENTAZIONE SULL'IMPIEGO DI O<sub>3</sub>/UV  
PER LA RIMOZIONE DI PESTICIDI E COMPOSTI  
ODORIGENI**

## Materiali e metodi: *acqua grezza*

➤ Acqua grezza dal fiume Secchia (Reggio Emilia, nord Italia)

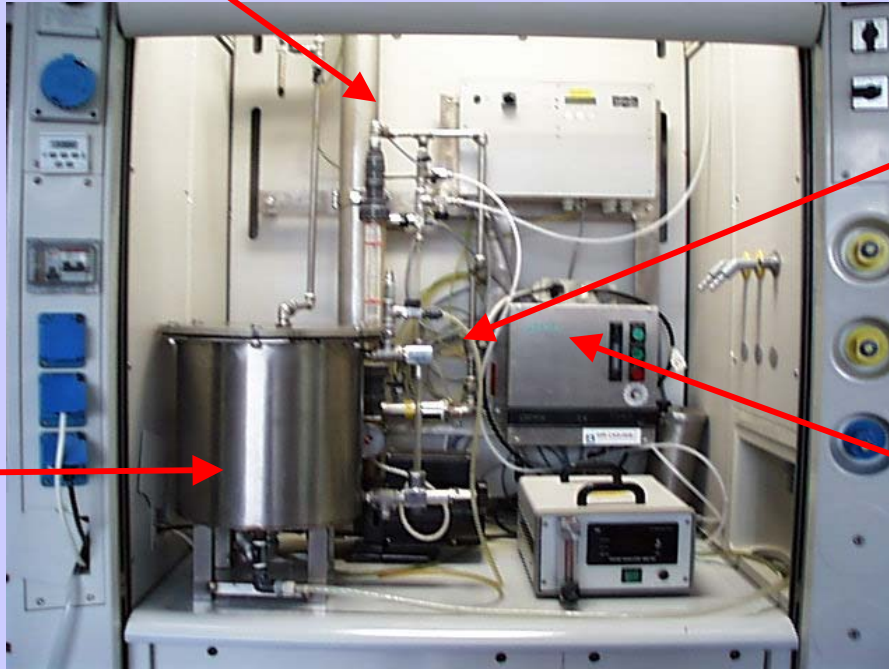
Parametro		Medio	Massimo	Minimo
pH	(pH unit)	8,0	8,3	7,6
Alcalinità	(mgHCO <sub>3</sub> /L)	173,9	263,2	136,4
Torbidità	(NTU)	7,9	38,8	1,7
TOC	(mg/L)	1,8	3,4	0,6
UV Abs. 254 nm	(1/cm)	0,360	0,900	0,058
Trasmittanza	(%)	63,0	51,0	83,0
THMFP	(µg/L)	76,0	124,5	18,0
Bromuro	(µg/L)	32,9	91,0	5,0
Ammonio	(mgNH <sub>4</sub> /L)	0,050	0,140	<0,005

➤ Contaminazione artificiale dell'acqua con:

- 0,5 µg/L **geosmin** (*trans*-1,10-dimethyl-*trans*-9-decalol)
- 0,2-0,4 µg/L **MIB** (2-methylisoborneol)
- 7-10 µg/L **metolachlor** [2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamide]

Lampada UV

## IMPIANTO PILOTA IN BATCH



Reattore di  
ossidazione  
V=20 l

Miscelazione  
O<sub>3</sub>/acqua

- Portata: 10 L/1'
- Produzione O<sub>3</sub>=8 gO<sub>3</sub>/h (da O<sub>2</sub>)
- Lampada UV b.p. con  $\lambda=254$  nm e 185 nm; Intensità 25 W/m<sup>2</sup> (modello TR-65)
- Generatore O<sub>3</sub> (Ozonia Triogen Compact Ozone Generator-Model TOGC2)

### PARAMETRI analizzati

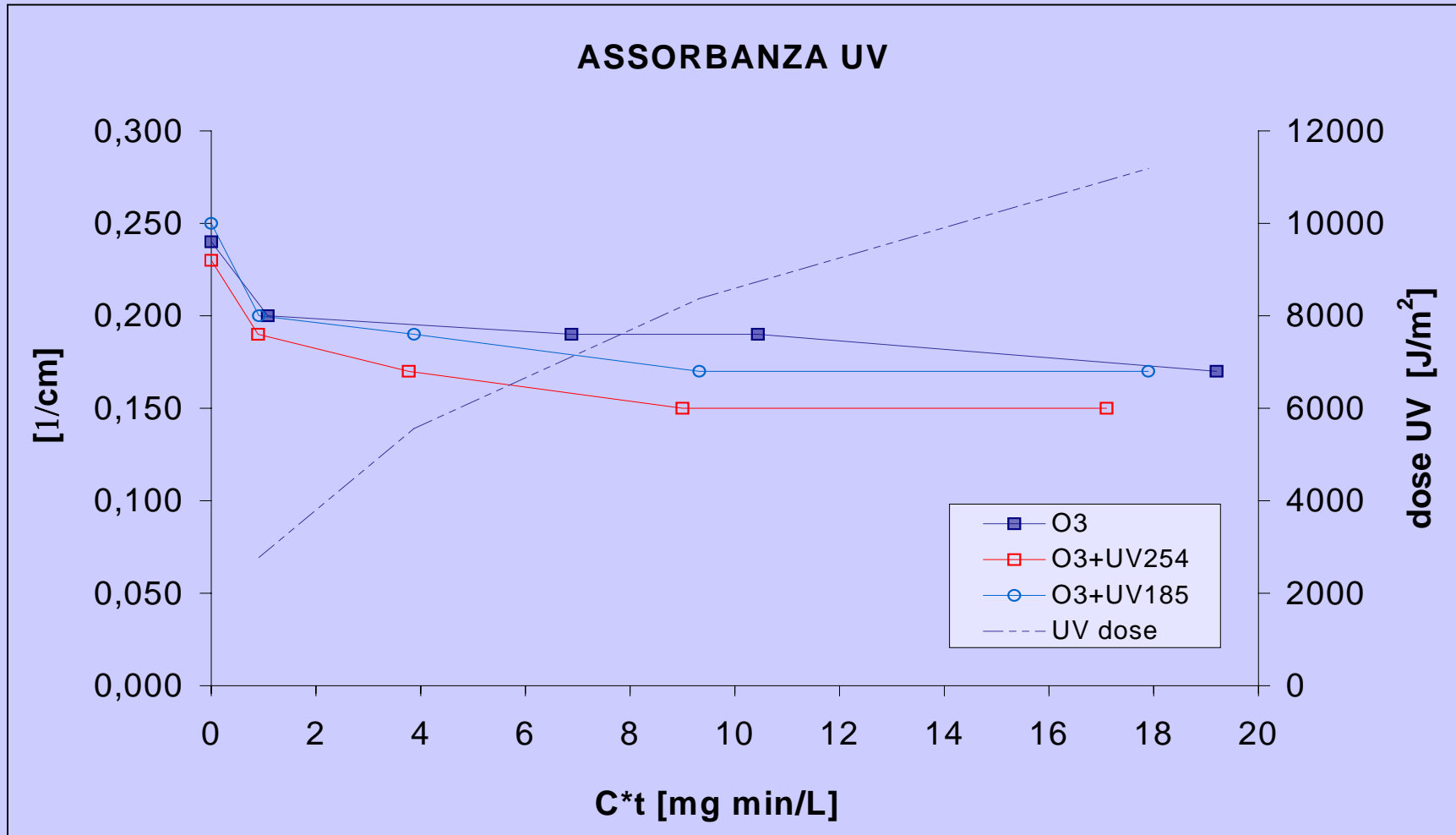
- Q=10 L/min
- T, pH, potenziale redox, alcalinità
- Torbidità, **TOC**, **AbsUV**,
- **THMFP**, **bromuro**, **bromati**
- Composti specifici: geosmina, MIB

# MATERIALI E METODI: Condizioni sperimentali

- **O<sub>3</sub>**: concentrazione=0-15 mg/L
- **t<sub>c</sub>**: tempo di contatto=0-17 min
- **UV dose**=0-14,000 J/m<sup>2</sup>
- I campioni di acqua sono stati prelevati in uscita dalla camera UV dopo 2, 4, 6, 8, 10, 14 fino a 17 minuti dall'inizio del test (il valore dell'HRT nell'intero impianto è di 2 min)

<b>Acqua</b>	<b>Ozono</b>	<b>Ozono+ UV 254 nm</b>	<b>Ozono+ UV 185 nm</b>
Acqua grezza+ <b>GEOSMIN</b>	O <sub>3</sub> =0-15 mg/L tc=0-17 min	O <sub>3</sub> =0-9,7 mg/L tc=0-14 min UV=0-14.000 J/m <sup>2</sup>	O <sub>3</sub> =0-5,7 mg/L tc=0-10 min UV=0-14.000 J/m <sup>2</sup>
Acqua grezza+ <b>MIB</b>	O <sub>3</sub> =0-2,4 mg/L tc=0-8 min	O <sub>3</sub> =0-2,7 mg/L tc=0-8 min UV=0-12.000 J/m <sup>2</sup>	O <sub>3</sub> =0-2,6 mg/L tc=0-8 min UV=0-12.000 J/m <sup>2</sup>
Acqua grezza+ <b>METOLACHLOR</b>	O <sub>3</sub> =0-1,6 mg/L tc=0-8 min	O <sub>3</sub> =0-1,9 mg/L tc=0-8 min UV=0-11.600 J/m <sup>2</sup>	O <sub>3</sub> =0-2,1 mg/L tc=0-8 min UV=0-11.600 J/m <sup>2</sup>

# PARAMETRI ORGANICI: assorbanza UV 254 nm

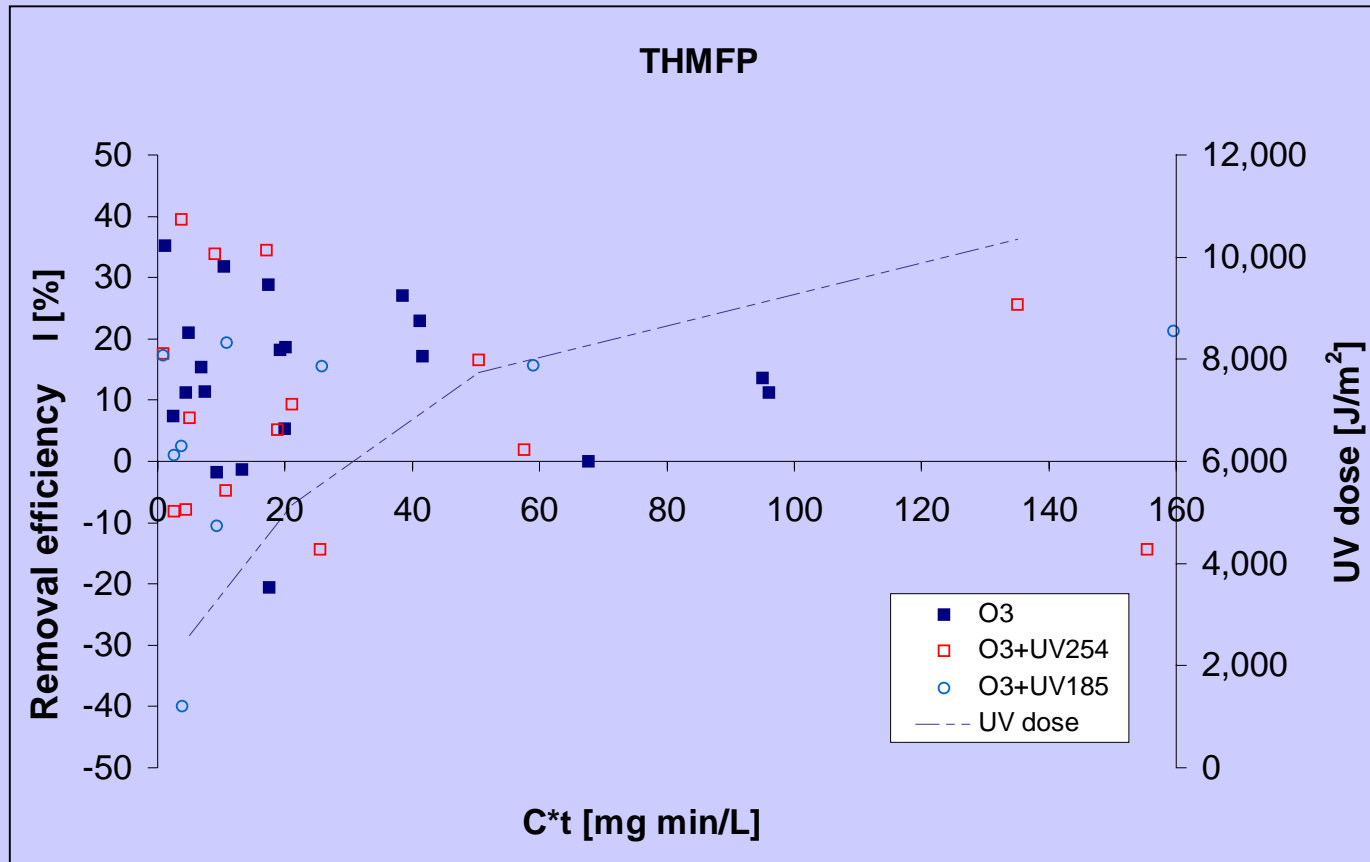


Rimozione variabile dal 10% ( $O_3$ +UV 185 nm) al 20% ( $O_3$ +UV 254 nm)

$O_3$  e  $OH^\circ$  trasformano la NOM da alto a basso p.m. (rottura dei doppi legami)

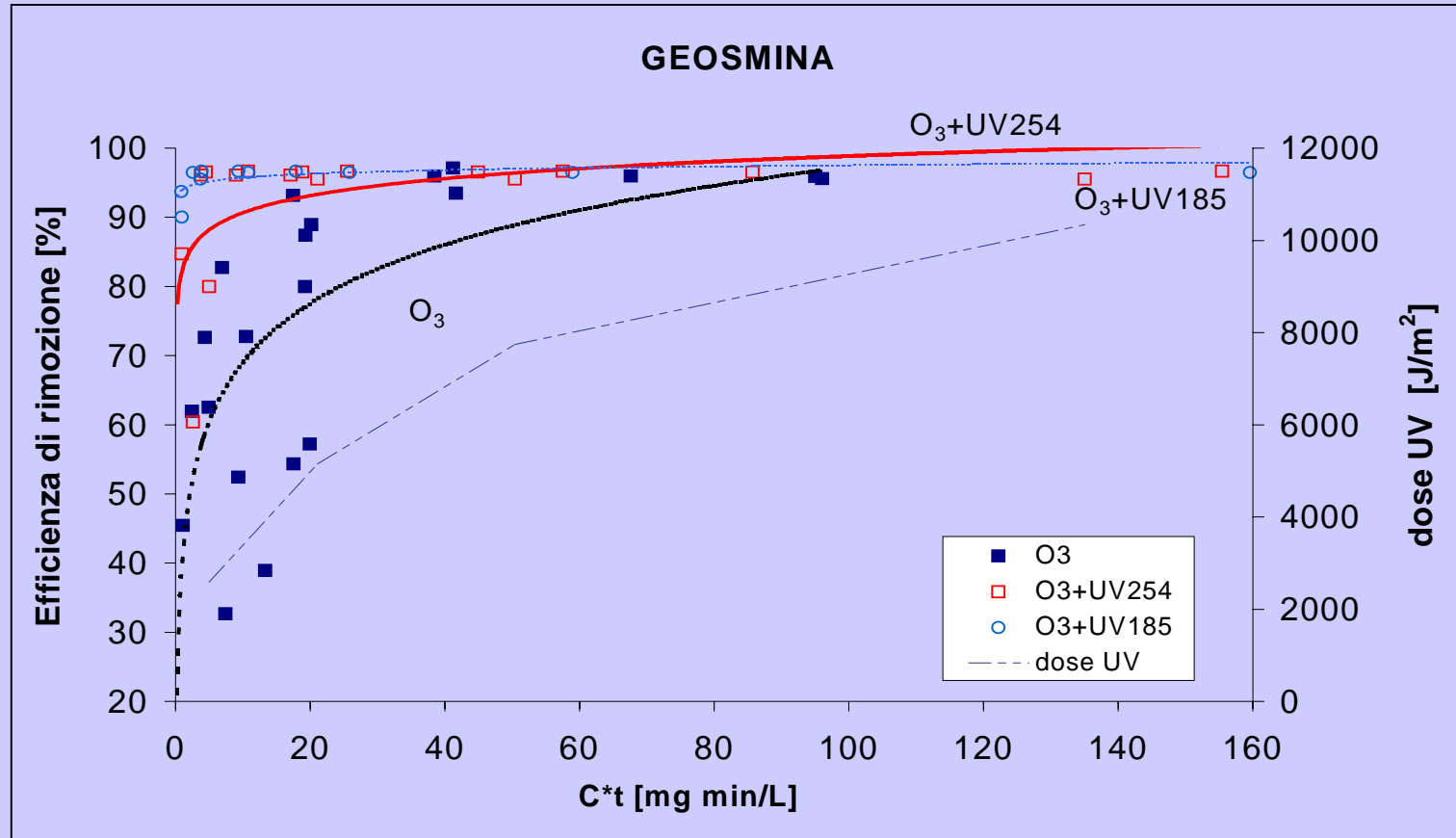


# PARAMETRI ORGANICI: influenza sul THMFP



- La rimozione dei precursori dei THM con O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV è molto diversa (da 0 a 40%) e non migliora con l'aumento dell'O<sub>3</sub>, dell'UV e del tempo di contatto
- La riduzione del THMFP è riportato in letteratura come conseguenza della trasformazione delle sostanze umiche in composti a basso peso molecolare meno reattivi con il cloro
- La combinazione dell'O<sub>3</sub> con UV non migliora la rimozione dei THMFP rispetto alla semplice ossidazione con O<sub>3</sub>

# COMPOSTI ODORIGENI: geosmina



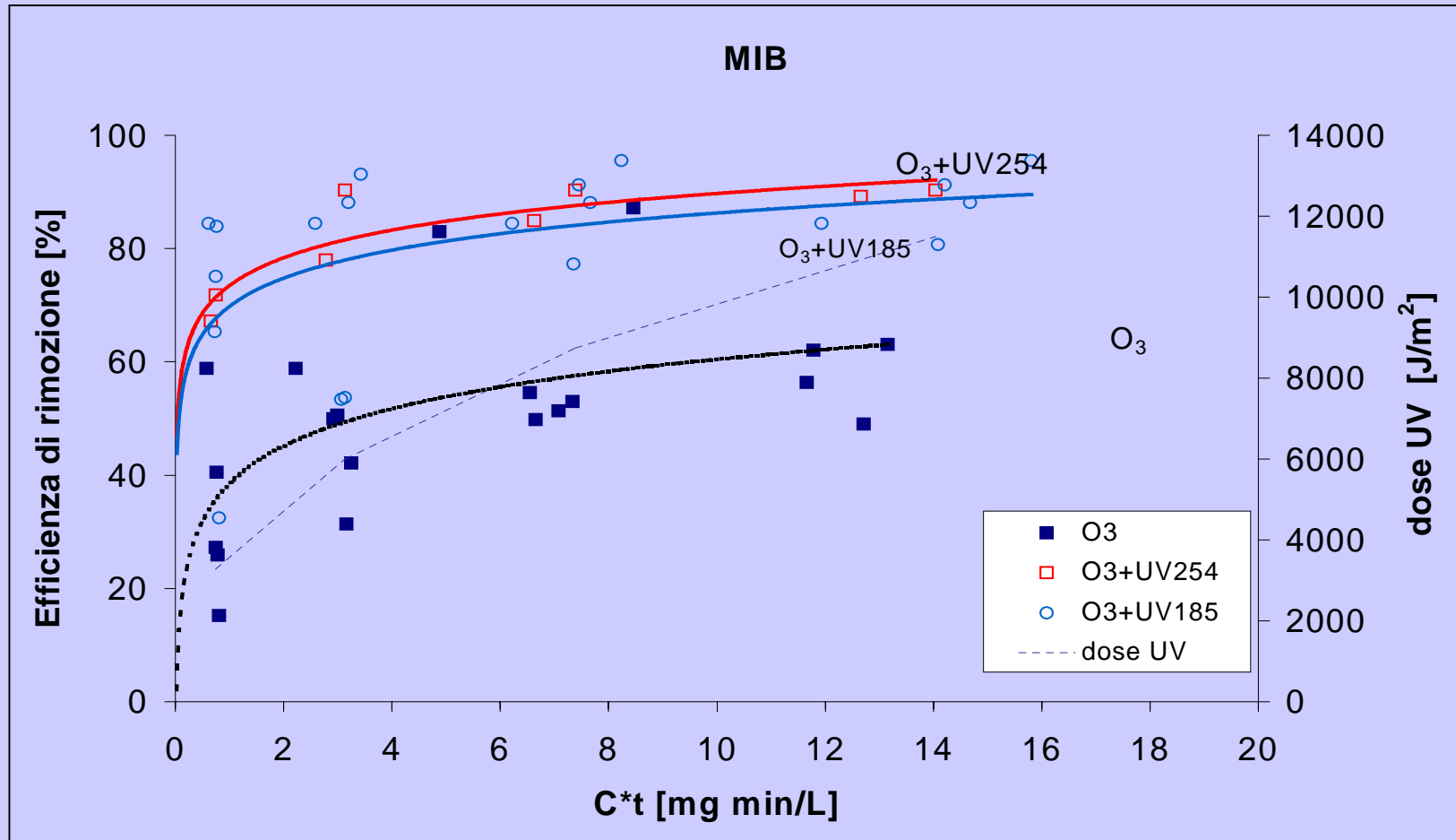
## O<sub>3</sub>

⇒ Rimozione dal 40-50% (80%) con C\*t=10-20 mg min/L al 95% con C\*t=40-50 mg min/L (O<sub>3</sub>=4-5 mg/L e t<sub>c</sub>=10 min)

## O<sub>3</sub>+UV

⇒ Rimozione del 98% a partire da C\*t=5-10 mg min/L con dose UV=3.000-4.000 J/m<sup>2</sup>  
⇒ Rendimento leggermente migliore per O<sub>3</sub>+UV254 nm e O<sub>3</sub>+UV185nm

# COMPOSTI ODORIGENI: MIB



## O<sub>3</sub>

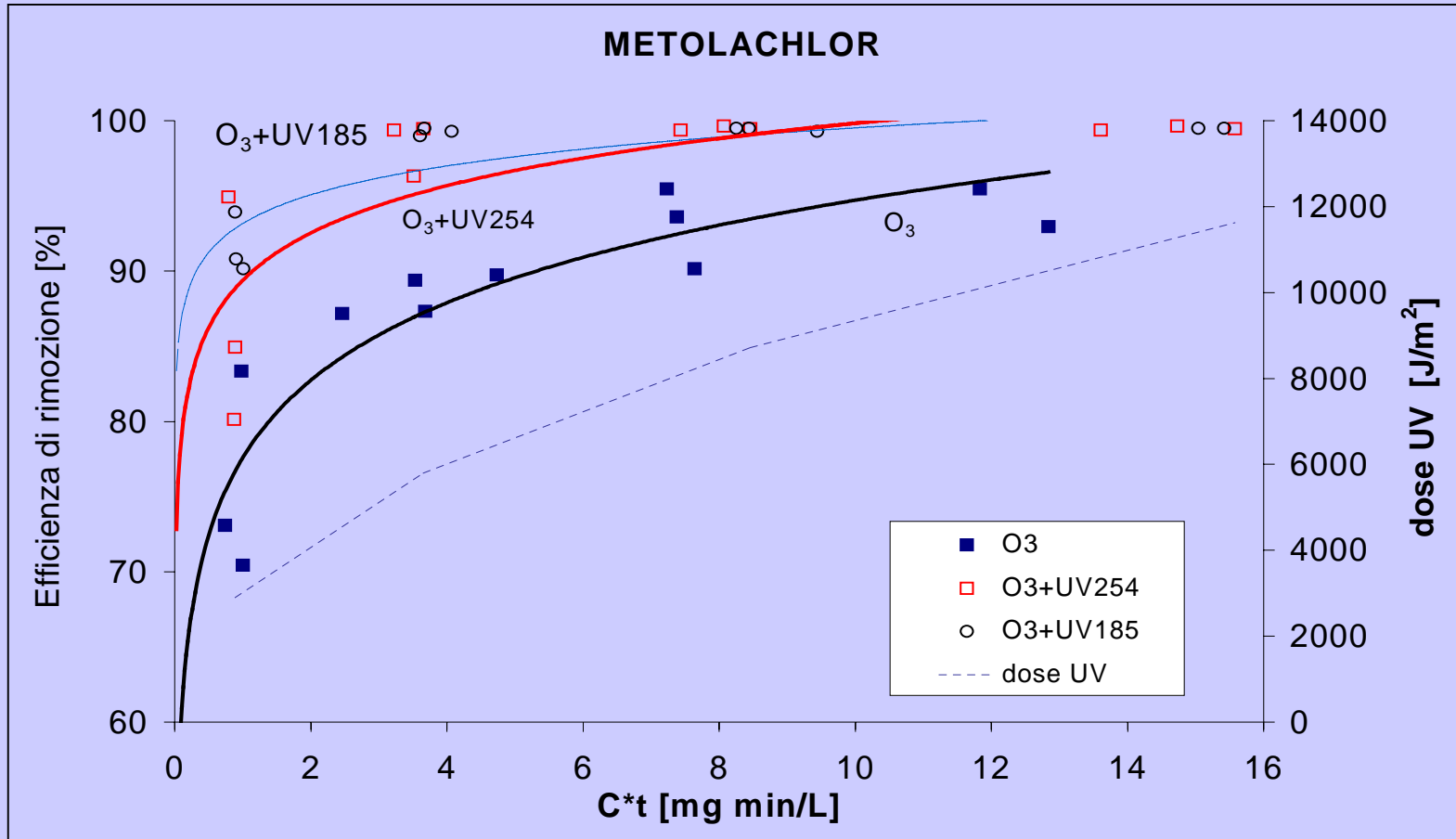
⇒ Rimozione dal **20%** con C\*t=1 mg min/L al **60%** con C\*t=15 mg min/L (O<sub>3</sub>=4-5 mg/L e tc=4 min)

## O<sub>3</sub>+UV

⇒ Rimozione dell'**80-90%** a partire da C\*t=5 mg min/L con dose UV=6.000 J/m<sup>2</sup>

⇒ **Rendimento simile per O<sub>3</sub>+UV254 nm e O<sub>3</sub>+UV185nm**

# PESTICIDA: Metolachlor



## $\text{O}_3$

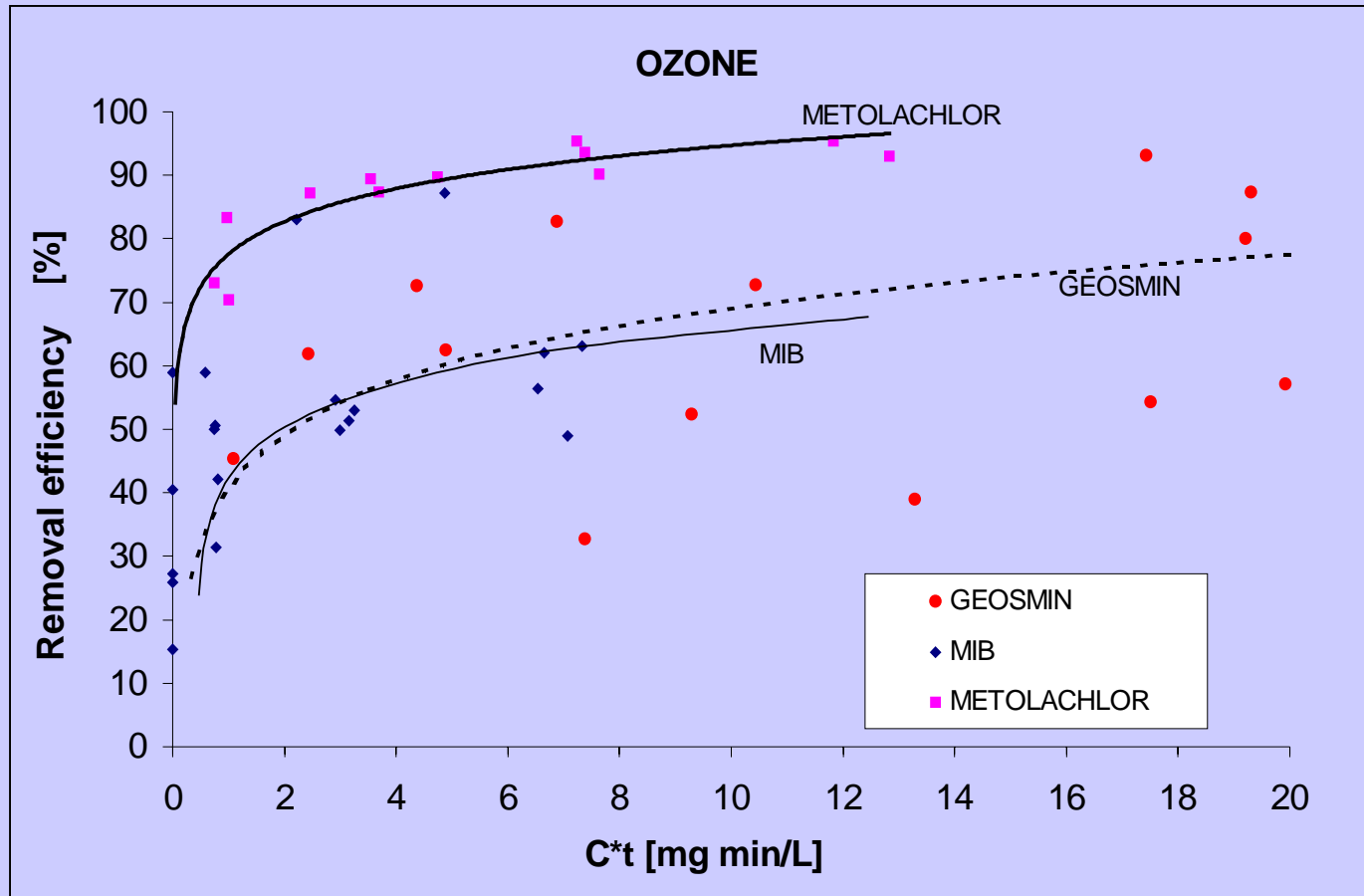
⇒ Buona rimozione: da **70-80%** con  $C^*t=1$   $\text{mg min/L}$  a **95%** con  $C^*t=10-12$   $\text{mg min/L}$

## $\text{O}_3+\text{UV}$

⇒ Completa rimozione con  $C^*t=8$   $\text{mg min/L}$  e dose  $\text{UV}=6.000$   $\text{J/m}^2$

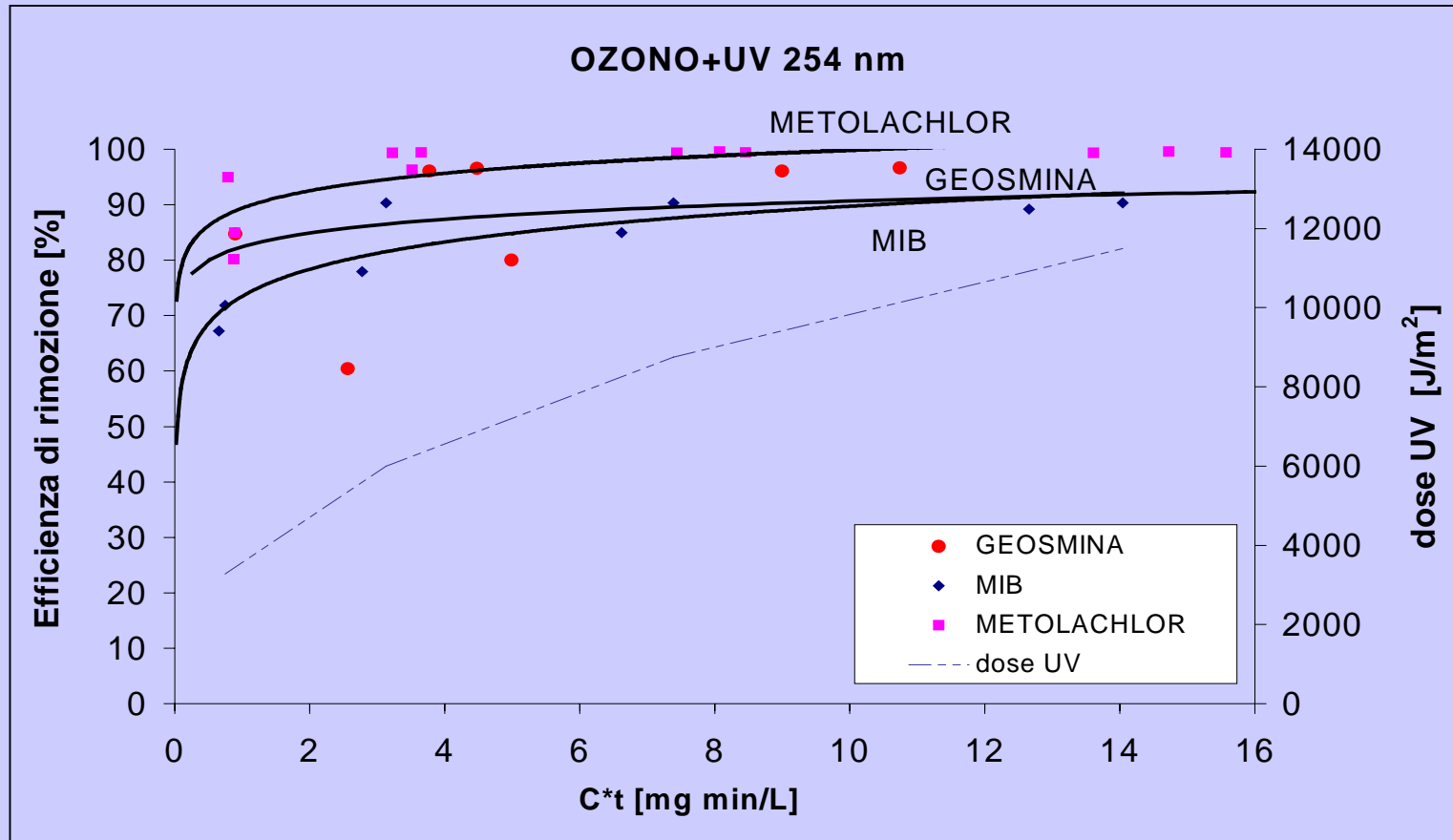
⇒ **Rendimento simile per  $\text{O}_3+\text{UV}254$  nm e  $\text{O}_3+\text{UV}185$ nm**

# CONFRONTO O<sub>3</sub>



- **Metolachlor** può essere efficacemente rimosso con ozono con  $C^*t = 8-10$  mg min/L (concentrazione=1 mg/L e tempo di contatto 8-10 min)
- Minori rimozioni per **MIB e geosmina**

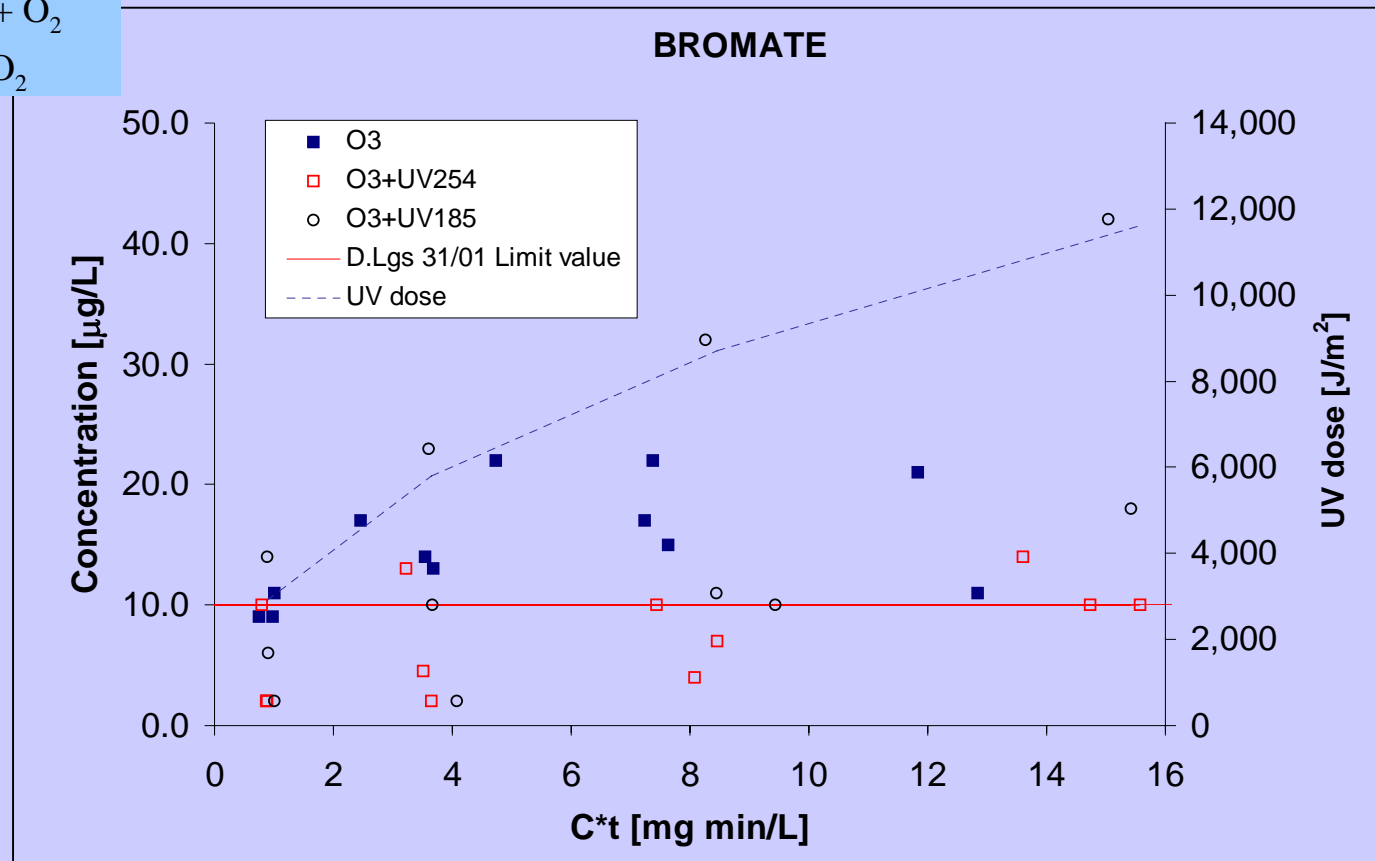
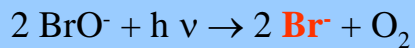
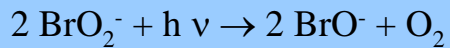
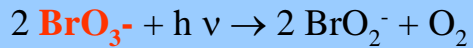
# CONFRONTO O<sub>3</sub>+UV254nm



- ⇒ **Metolachlor:** contaminante meno resistente (buona rimozione anche con solo ozono): rimozione quasi completa con bassi C\*t e dosi UV
- ⇒ **Geosmina:** buona rimozione anche con C\*t e dosi UV medio bassi
- ⇒ **MIB:** contaminante più resistente (non viene mai raggiunta la rimozione completa alle condizioni di prova testate)

UV  $\lambda=180-300$  nm

# DBPS: Bromato



- La formazione del bromato nel trattamento O<sub>3</sub>/UV185nm è del 10-20% inferiore rispetto alla ossidazione con O<sub>3</sub>
- La minima formazione di bromato si ottiene con la combinazione O<sub>3</sub>/UV254nm, per il quale il bromato è del 40-50% inferiore rispetto all'O<sub>3</sub>. La concentrazione finale è in genere inferiore al limite di 10 µg/L previsto dal D.Lgs.31/01

## CONCLUSIONI

- ✓ La combinazione di OZONO con UV, sia a 254nm che a 185 nm, migliora l'efficienza di rimozione offrendo una rimozione <90% per tutti gli inquinanti analizzati con  $C^*t = 4-10 \text{ mg min/L}$  e dosi UV di  $6.000.10.000 \text{ J/m}^2$
- ✓ I trattamenti sperimentati offrono anche un piccolo contributo, seppur molto variabile, alla rimozione dei precursori organici (30-40%)
- ✓ La combinazione dell'OZONO con UV254 nm offre una riduzione significativa (40-50%) della formazione dei bromati, con valori inferiori al di sotto del limite a regime del D.Lgs. 31/01 di  $10 \mu\text{g/L}$

## RINGRAZIAMENTI

*Gli autori desiderano ringraziare Enia di Reggio Emilia (ex AGAC) per il supporto nello svolgimento delle prove ed analisi; Air Liquide Italia e Ascopompe per la fornitura e l'assistenza tecnica, rispettivamente per gli impianti a ozono e UV; l'ing. Nicola Donnini per il supporto operativo nello svolgimento delle prove sperimentali.*



# BIBLIOGRAFIA

- Chen et al. (2006): Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. *Chemosphere*, 65, 1094-1102.
- Chin e Berubé (2005): Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water Research*, 39, 2136-2144.
- Elgendirger et al. (2006): Photocatalysis for degradation of pharmaceuticals in water. 4th International Conference on Oxidation technologies for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May, Goslar (Germany).
- Guzzella et al. (2002): Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutants removal from lake water used as drinking water supply. *Water Research*, 36, 4307-4318.
- Hee-Jong Son et al. (2006): Photocatalytic degradation of algae and its by-products using rotating photocatalytic oxidation disk reactor 4th International Conference on Oxidation technologies for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May, Goslar (Germany).
- Kartal et al. (2006): Photocatalytic destruction of Phenol by TiO<sub>2</sub> Powders. *Chem. Eng. Technol.*, 24, 645-649.
- Kleiser e Frimmel (2000): Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) – differences between ozone and OHradical induced oxidation. *The Science of the Total Environment*, 256, 1-9.
- Mamane et al (2006): Advanced oxidation of viruses and microorganisms. 4th International Conference on Oxidation technologies for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May, Goslar (Germany).
- Mascolo et al. (2006): Remediation of MTBE and hydrocarbons polluted water by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>. 4th International Conference on Oxidation technologies for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May, Goslar (Germany).
- Nurizzo et al. (1995): Risultati di rimozione degli erbicidi con AOP. XLII Corso di Aggiornamento in Ingegneria Sanitaria Ambientale, Milano 13-17 marzo.
- Qiao et al.(2005):Degradation of Microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide.*Toxicon*,45, 745-752)
- Rizzo et al. (2006): Activation of Solgel titanium nanofilm by UV illumination for NOM removal. 4th International Conference on Oxidation technologies for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May, Goslar (Germany).
- San-Su Nam et al. (2006): Removal of Bisphenol-A using rotating photocatalytic oxidation drum reactor (RPODR). 4th International Conference on Oxidation technologies for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May, Goslar (Germany).
- Sarathy et al. (2006): Fate of NOM during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation. 4th International Conference on Oxidation technologies for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May, Goslar (Germany).
- Siddiqui M. S., Amy G. L., Zhai W., McCollum L. J. (1996a). Removal of bromate after ozonation during drinking water treatment. In: *Disinfection By-Products in Water Treatment*, R. A. Minear and Amy G. L. (ed.), 1st edn, Lewis Publisher CRC press, pp. 207-234.
- Tryba et al. (2006): Phenol decomposition on TiO<sub>2</sub> under UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4th International Conference on Oxidation technologies for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May, Goslar (Germany).
- Wang et al. (2002): Destruction of humic acid in water by UV-light- catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Research*, 34, 3882-3887.