

# **Trattamento reflui e rifiuti di cantina**

**Docente  
Francesco Fatone**

**Anno Accademico  
2011-2012**

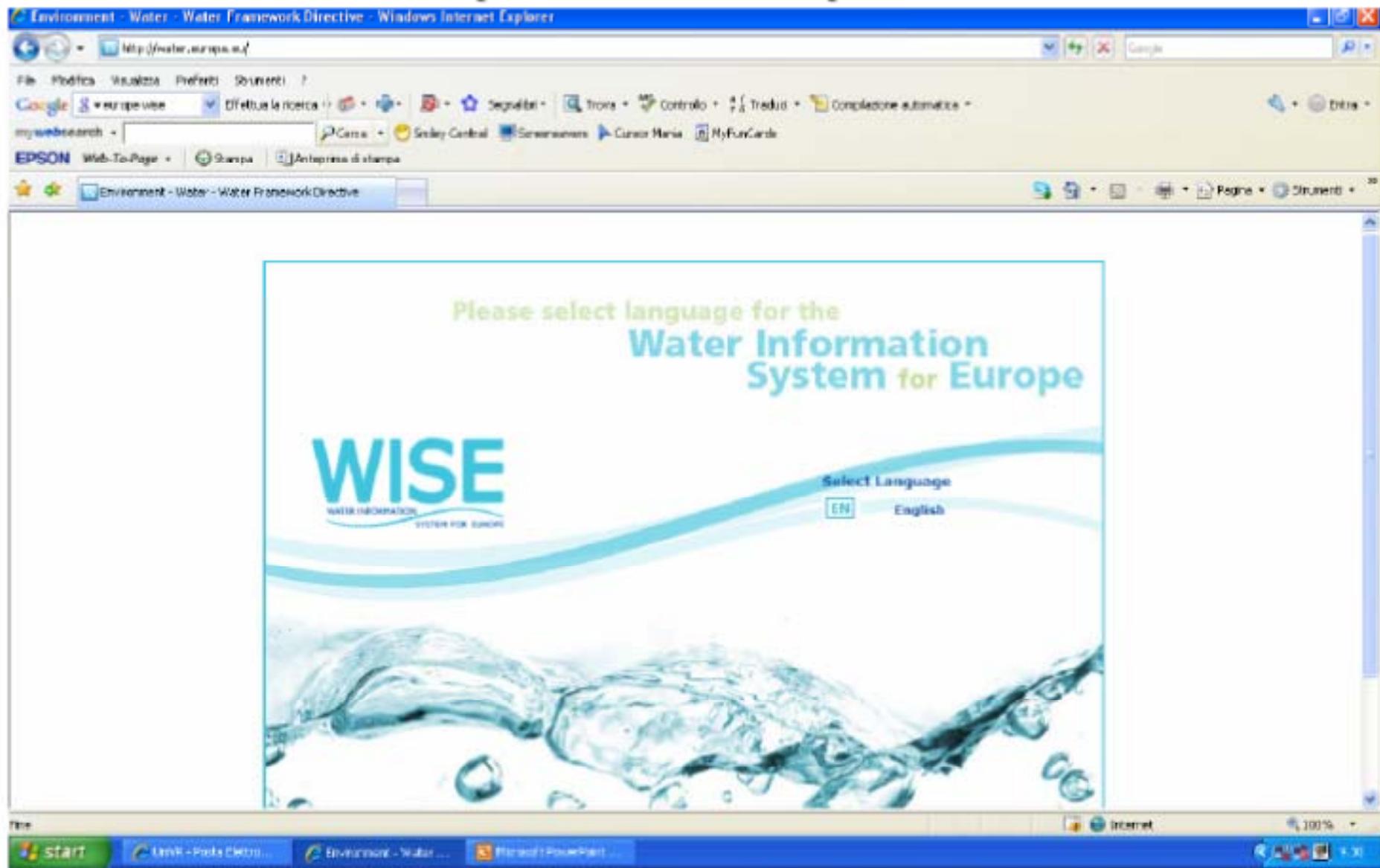
**Prima di  
iniziare...informazioni e  
riferimenti utili al continuo  
aggiornamento scientifico,  
normativo e professionale**

# Acque e Rifiuti: le direttive europee di riferimento

- Water Framework Directive 2000/60/CE
- Waste Framework Directive 2008/98/CE

# Prima di iniziare: un sito di interesse

## <http://water.europa.eu/>



# <http://ec.europa.eu/environment/waste/legislation/a.html>



The screenshot shows the European Commission Environment website. The header includes the European Commission logo and the text "European Commission Environment". The navigation bar contains links for "Home", "Who's who", "Policies", "Integration", "Funding", "Law", "Resources", and "News & Developments". The main content area is titled "EU Waste Legislation" and is divided into sections. A left sidebar contains a menu with items like "European Policies & Strategies", "Framework Legislation", "Waste Treatment Operations", "Waste Streams", "EU Waste Legislation - overview", "Reporting on implementation", "Waste management plans", "Waste prevention", "Current Events", "Publications", "Studies", and "Useful links". The main content area is titled "EU Waste Legislation" and is divided into sections. The first section is "A. Framework waste legislation", which contains three numbered items: 1. **Waste Framework Directive**, or [Directive 2008/98/EC](#) of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. This Directive repealed [Directive 2006/12/EC of the European Parliament and of the Council](#) of 5 April 2006 on waste (the codified version of Directive 75/442/EEC as amended), [hazardous waste Directive](#) 91/689/EEC, and the [Waste Oils Directive](#) 75/439/EEC. It provides for a general framework of waste management requirements and sets the basic waste management definitions for the EU. 2. [Decision 2000/532/EC](#) establishing a **list of wastes**. This Decision establishes the classification system for wastes, including a distinction between hazardous and non-hazardous wastes. It is closely linked to the list of the main characteristics which render waste hazardous contained in Annex III to the Waste Framework Directive above. 3. [Regulation \(EC\) No 1013/2006 of the European Parliament and of the Council](#) of 14 June 2006 on **shipments of waste**. This Regulation specifies under which conditions waste can be shipped between countries.

The footer of the page features a decorative illustration of a green landscape with trees, wind turbines, and people walking and cycling.

# http://www.sustavino.eu/



SEARCH  OK

Home About Sustavino Consortium Management News and Events Public Library Contact us E-learning Members area



About 65% of the world's wine production is managed by European winegrowers. Wine production in Europe is traditionally performed by small and medium sized, family owned companies and co-operatives. Solid and liquid residues are not treated in an appropriate way what has a serious impact on the environment. Wine production is known to produce high amounts of wastewater with sometimes extremely high organic loads (COD 2.500-67.000 mg/L). This leads to shock loads to municipal wastewater treatment plants or to serious impacts on rivers and lakes, in the case the vineyard is not connected to a sewer system at all.



**News / Press**

**Presentation of the project at "Expoenergia" in Valladolid**

Our Project SUSTAVINO has been presented in one of the stands in congress "Expoenergia" which was held in Valladolid.

Wednesday, 3. November 2010 | Author Martin Půček [Whole Article](#)

**Enjoying a good drop with a good conscience**

Viticulture is one of Europe's oldest economic sectors and left its mark on ancient civilisations. Since then, much has progressed in cultivation techniques – yet there is still room for improvement concerning the handling of residual materials from the production process.

Monday, 26. July 2010 | Author Martin Půček [Whole Article](#)

**This project is supported by the European Commission (Seventh Framework Programme).**



**About Sustavino**

**Project full title:** An Integrated Approach for Sustainable European Wine Production  
**Project acronym:** SUSTAVINO  
**Grant agreement no.:** 218472-2  
**Start date of the project:** 1.2.2009  
**Duration of the project:** 36 months

<http://www.iwahq.org/8w/networks/specialist-groups/list-of-groups/winery-wastes-management.html>



**IWA** International Water Association

Membership Events Networks Themes Development Partners Publishing About IWA Contact IWA

IWA Site Search  
Search keywords

You are not currently logged in. [login](#)

[Register](#) | [Forgotten Password](#) | [Activate Account](#)

[Home](#) » [Networks](#) » [Specialist groups](#) » [List of groups](#) » [Winery Wastes Management](#) »

## Winery Wastes Management

The IWA Specialist Group on Winery wastes management covers all issues related to achieving the correct treatment and management of solid and liquid wastes generated during winery activities. The focus of the group will be on the development and application of appropriate treatment technologies, correct use of aquatic and land resources, and reuse and recycle of water, nutrients and energy.

Reducing environmental impact Winery activities offers several challenges and opportunities, related with very special characteristics of this agro-industrial activity. Some of these are highly seasonal activities, big opportunities for water and nutrients re-use, between others.

The main objectives of the group are as follows:

**Chair**  
Dr David Bolzonella  
University of Verona, Department of Biotechnology  
(formerly Department of Science, Technology and Marketing of Wine)  
Strada Le Grazie, 15. I-37134 Verona. Italy.  
Tel  + 39 045 8027965   
Fax + 39 045 8027925

**Secretary**  
Prof Rolando Chamy  
Avda Brasil Valparaiso  
2147  
Chile

# WINERY 2009

March 30<sup>th</sup> - April 3<sup>rd</sup>



**5<sup>th</sup> International Specialized Conference  
on Sustainable Viticulture: Winery Waste and  
Ecologic Impacts Management**

## WINERY 2009

The 5th International Specialized Conference On Sustainable Viticulture: Winery Waste and Ecologic Impacts Management is jointly organised by the University of Trento, University of Verona and Fondazione Edmund Mach.

March 30<sup>th</sup> - April 3<sup>th</sup> 2009  
Trento and Verona - Italy

- » **Topics of the Conference**
- » **Organisers**
- » **Programme**
- » **Registration**
- » **Conference venue**
- » **Accommodation**
- » **Useful information for delegates**
- » **Useful information for authors**
- » **Social events**
- » **Programme for accompanying people**
- » **Technical visits**
- » **Vinitaly**
- » **Supported by**
- » **Links**



OIV



**Adesso passiamo alla  
didattica “convenzionale”**

## DEFINIZIONI

*“Le acque di scarico industriali o artigianali sono quelle che sono state utilizzate nei circuiti di raffreddamento, che sono servite a pulire o lavare le apparecchiature, le macchine, gli impianti dalle materie prime o dai prodotti di una fabbrica o che sono servite a trattenere le polveri dei fumi. Esse possono contenere sostanze chimiche impiegate nel corso della produzione.”*

Vaillant J., *Eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles*, Eyrolles Ed. Paris, 1976

*“Le acque di scarico industriali sono rifiuti liquidi ottenuti nei processi di estrazione e di trasformazione delle materie prime in prodotti industriali, nonché dall'utilizzo di questi prodotti per la fabbricazione di articoli di consumo”*

Henglein F. , *Grundriss der chemischen Technik*, Verlag Chemie, Berlin, 1963

*“Le acque reflue industriali sono qualsiasi tipo di acque reflue scaricate da edifici od installazioni in cui si svolgono attività commerciali o di produzione di beni, diverse dalle acque reflue domestiche o dalle acque meteoriche di dilavamento”*

Decreto legislativo 152/2006 ,art.74

## Condizioni alle quali le acque di scarico industriali devono soddisfare

### Decreto legislativo 152/2006

Allegato 5 punto 1,2:

“gli scarichi di acque reflue industriali devono essere conformi ai limiti di emissione indicati nella Tabella 3 o alle relative norme disposte dalle Regioni ai sensi dell’art.28 comma 2”

Per alcuni cicli produttivi,specificati nella Tabella 3/A devono essere rispettati i limiti di emissione in massa per unità di prodotto o di materia prima. Tali limiti tengono conto del carico massimo ammissibile (ove definito), della persistenza, bioaccumulabilità e della pericolosità delle sostanze, nonché della possibilità di utilizzare le migliori tecniche disponibili (BAT)

### Decreto ministeriale 12 giugno 2003,n°185

Viene applicato nel caso del riutilizzo delle acque di scarico industriali con valori limite (art. 2 e 3) concordati in relazione alle esigenze del ciclo produttivo,nel rispetto comunque dei valori limite della Tabella 3

**I limiti? Ne parliamo quando sapremo leggerli e interpretarli...prossima lezione**

*“In ogni impianto di depurazione la fase progettuale deve essere preceduta da una adeguata definizione delle caratteristiche dello scarico attraverso i suoi parametri di quantità ( la portata) e di qualità (la concentrazione degli inquinanti).”*

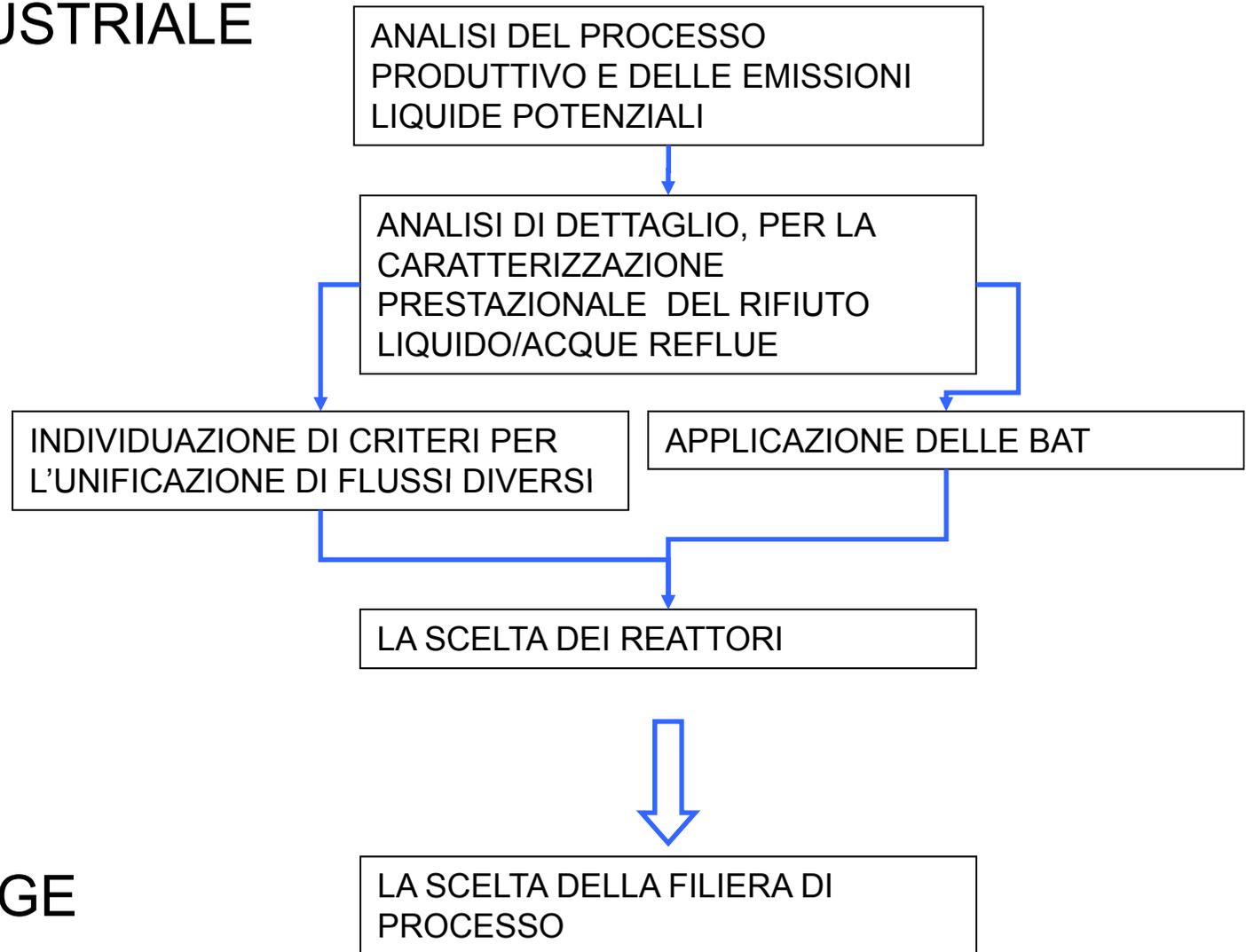
**Questo è l'argomento della  
lezione di oggi**

# STEPS LOGICI per la FORMULAZIONE dello SCHEMA IMPIANTISTICO

REFLUO INDUSTRIALE



LIMITI DI LEGGE

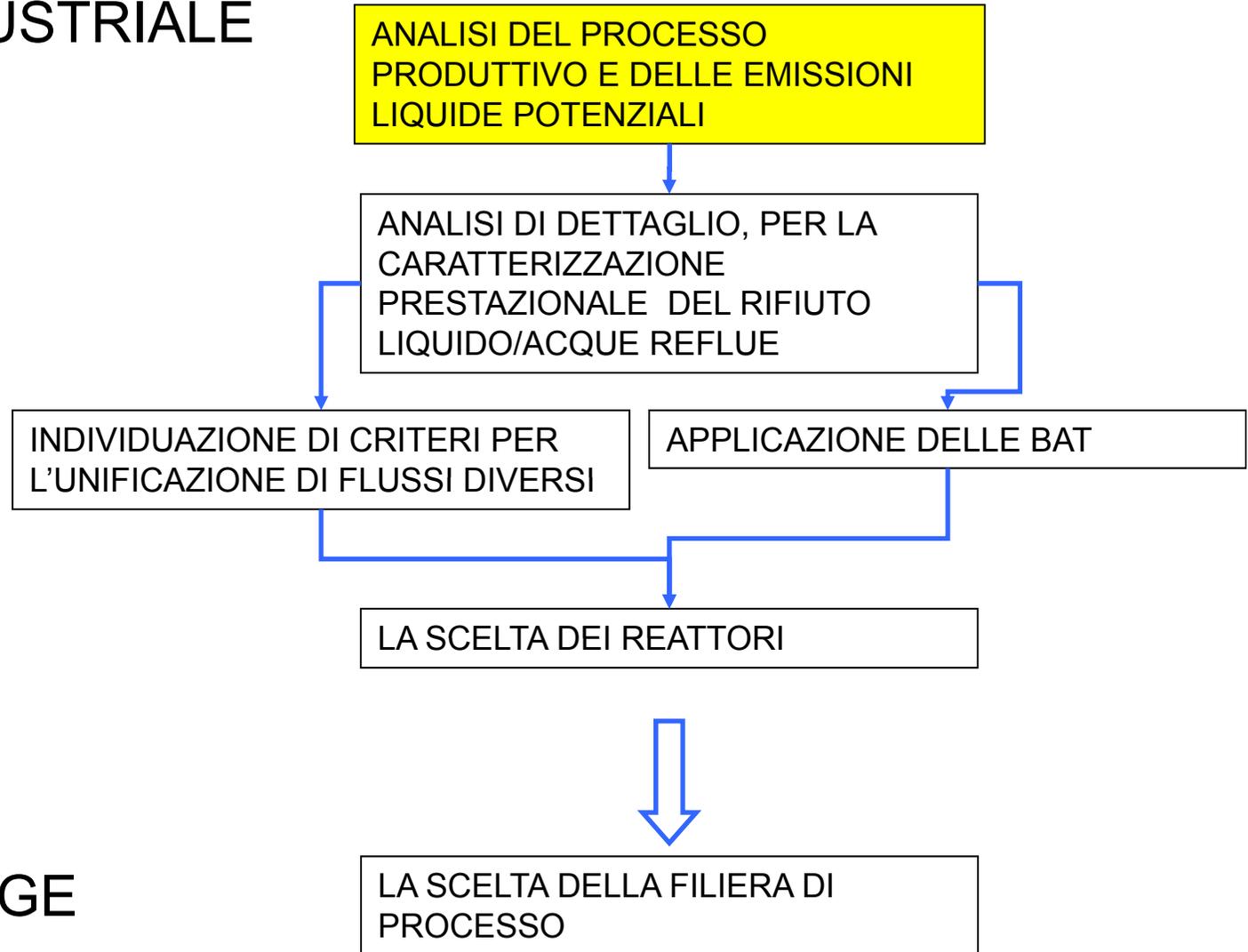


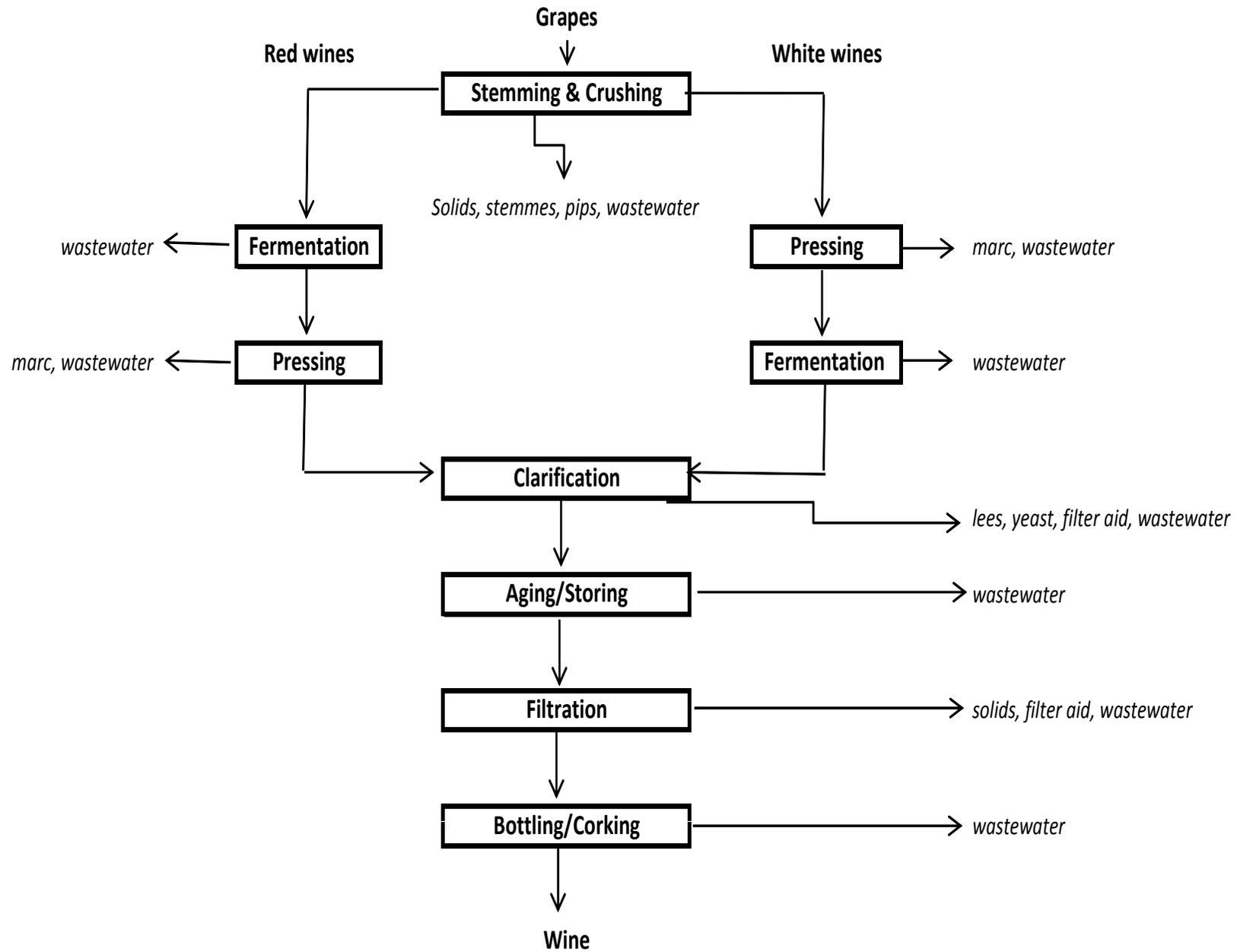
# STEPS LOGICI per la FORMULAZIONE dello SCHEMA IMPIANTISTICO

REFLUO INDUSTRIALE

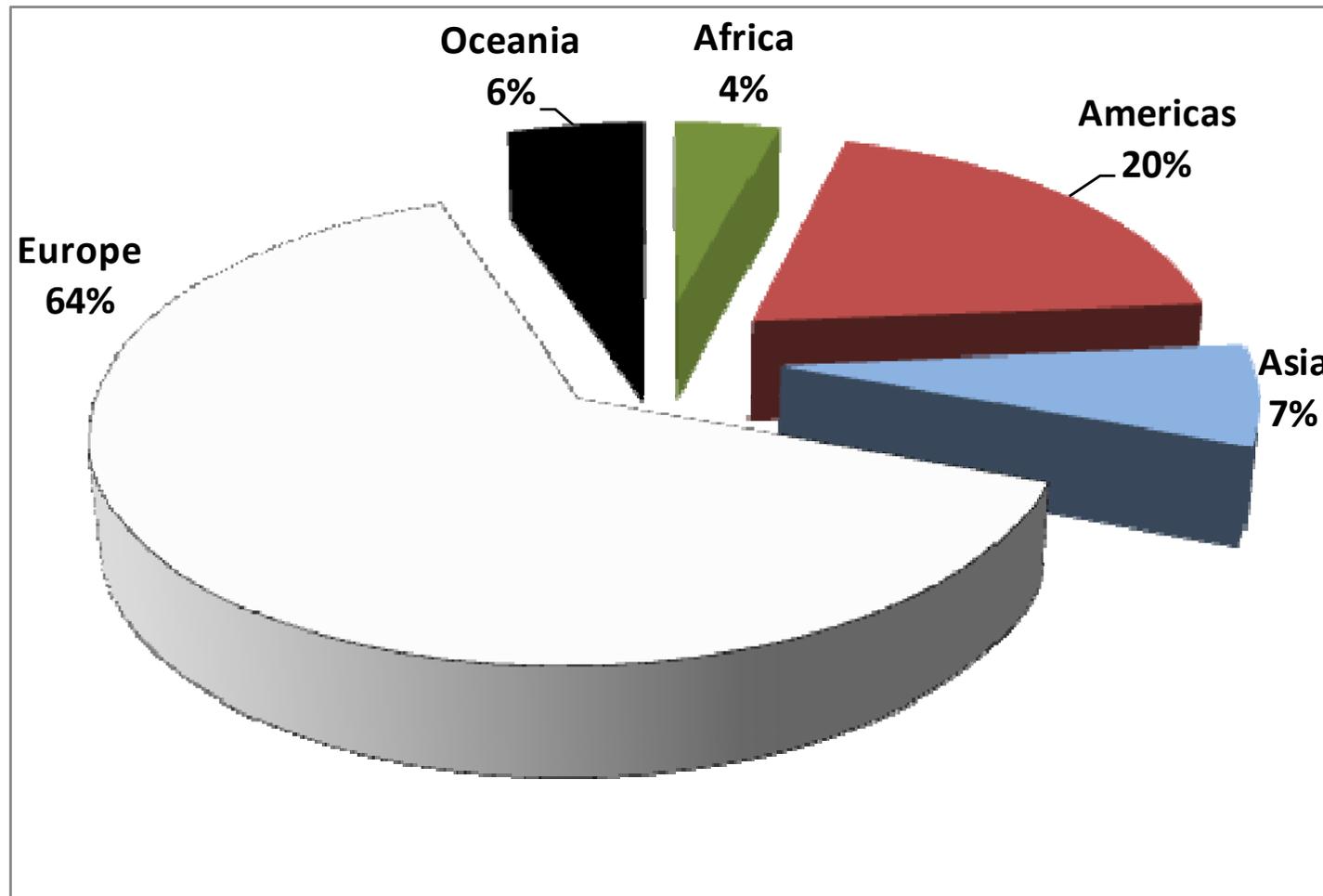


LIMITI DI LEGGE



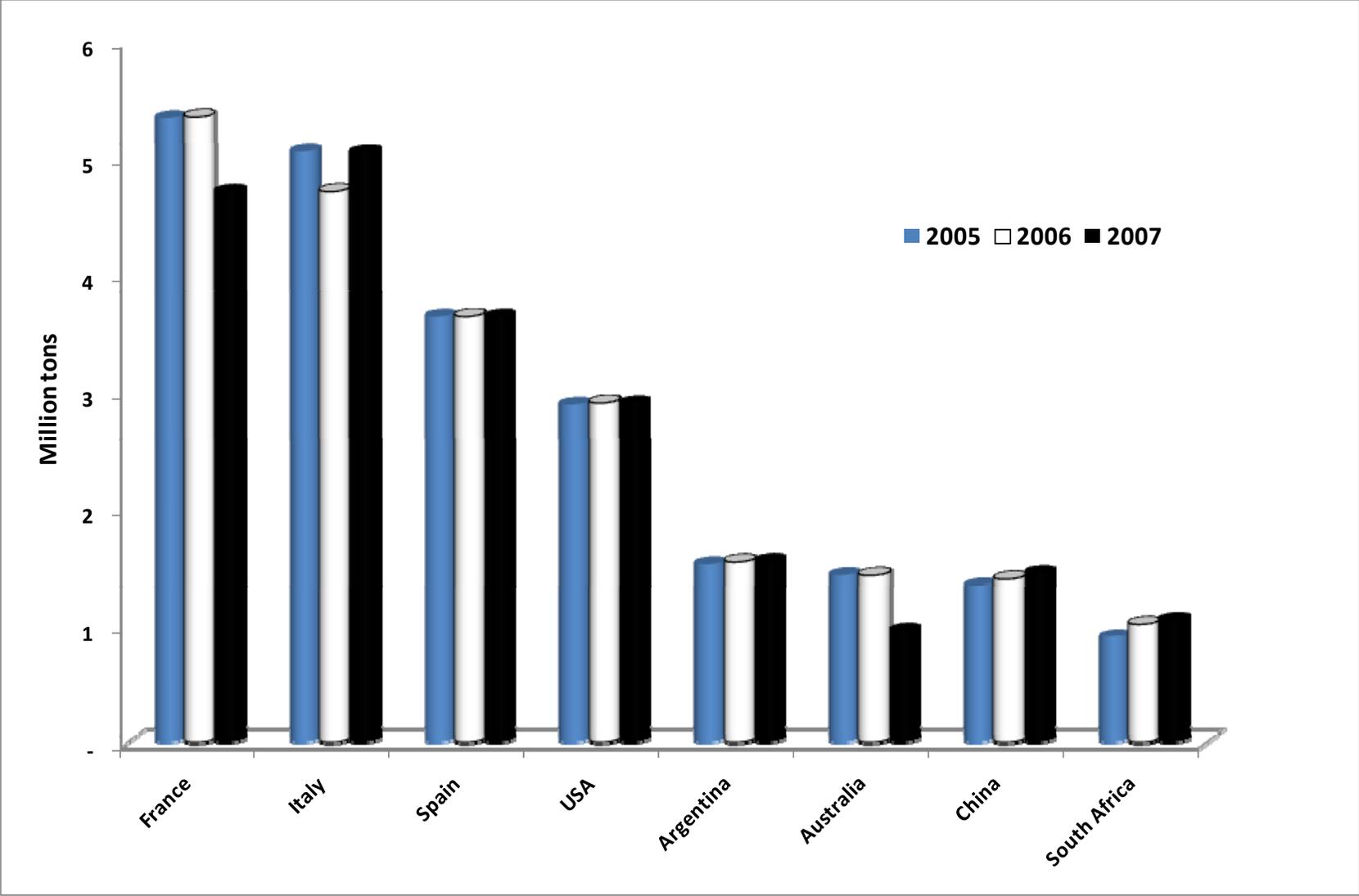


La produzione media annuale mondiale nel periodo 2005-2007 ammontava a 28 milioni di tonnellate (o m<sup>3</sup>), così distribuite (FAO, 2007):



***NB: la FAO fa riferimento a ton e non hL, tipico del mondo vinicolo ....***

# Principali produttori mondiali di vino (FAO, 2007)



# Money talks

(US Dept. of Agriculture, USDA, 2005)

## Exports:

✓ Francia	7,0 miliardi USD/year
✓ Italia	3,9 miliardi USD/year
✓ Australia	2,1 miliardi USD/year
✓ Spagna	1,9 miliardi USD/year
✓ California	0,7 miliardi USD/year

.... Ma il giro d'affari complessivo per la sola California è di 60 miliardi USD/anno !!!



**50-60% del carico  
concentrato in 3-4 mesi**

**Carico organico di 10 kg COD  
per m<sup>3</sup> di vino o 7 kg per ton di  
uva trattata**



**0,2 – 6 litri di refluo per litro  
di vino prodotto  
(2-4 tipico)**

***Quindi circa 10 – 20 milioni di m<sup>3</sup> di reflui !!!***

## PRODUZIONI SPECIFICHE

Aybar et al (2007) studiando oltre 30 cantine in Cile hanno verificato che la produzione di reflui cade nell'intervallo 1-6 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> di vino prodotto e che la produzione è stimabile attraverso una relazione esponenziale con equazione

$$226 \cdot P^{-0.315}$$

Aheridan (2005) analizzando 60 cantine in Sud Africa ha verificato che

*La produzione di vino è data dalla:*  $Wine = 626 T$

*La produzione di reflui è data dalla:*  $W = 4037 T^{0.92}$

*Il carico organico associato è pari a:*  $COD = 772 T^{0.27}$

Dove,

T, tonnellate di uve processate (ton)

W, reflui prodotti (m<sup>3</sup>)

# DECRETO REGIONALE N. 12 DEL 17 gennaio 2008

PROVENIENZA	ACQUE REFLUE PRODOTTE m <sup>3</sup> / q di prodotto lavorato	CONTENUTO IN AZOTO kg / m <sup>3</sup> di acqua reflua
Settore vitivinicolo: reflui da cicli produttivi o lavaggio impianti enologici (con riferimento al vino lavorato)	0,02 – 0,21	0,2 – 0,3
Caseificio	0,1 – 0,5	0,1 – 0,2

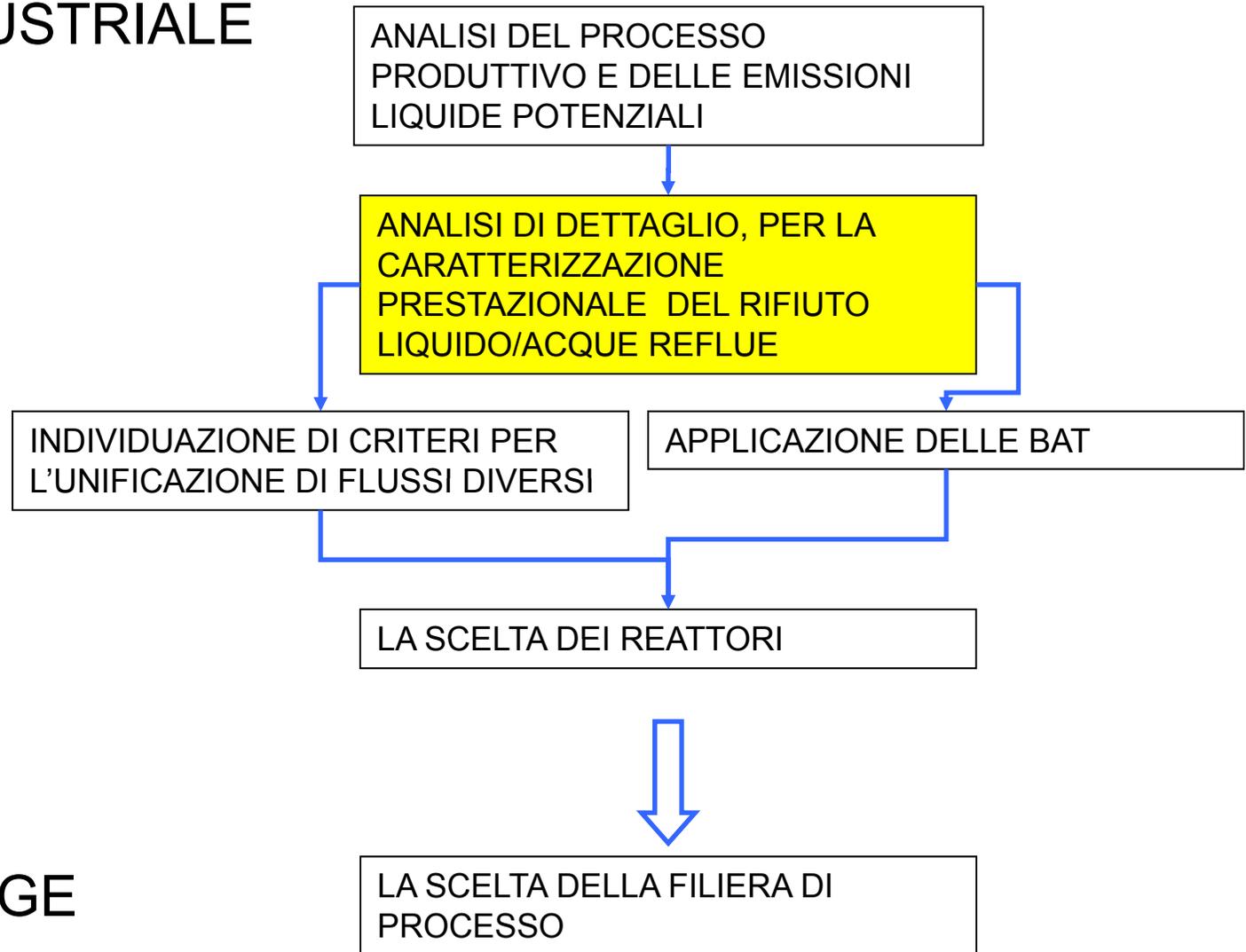
**Tabella 4**

# STEPS LOGICI per la FORMULAZIONE dello SCHEMA IMPIANTISTICO

REFLUO INDUSTRIALE



LIMITI DI LEGGE



# **Caratteristiche delle acque reflue civili e di cantina.**

## **Un confronto**

# Tipi di acque di scarico conferite agli impianti di depurazione

domestiche

di infiltrazione

industriali

meteoriche

urbane

Le caratteristiche di queste acque possono essere suddivise in:

fisiche

chimiche

biologiche

L'insieme di queste caratteristiche definisce il tipo di acqua da trattare e di conseguenza l'accettabilità o meno da parte dell'impianto di trattamento o del corpo idrico di destino.

---

**Caratteristiche**

**fisiche**

# Caratteristiche fisiche

---

- ❖ SOLIDI
- ❖ ODORE
- ❖ TEMPERATURA
- ❖ DENSITA'
- ❖ COLORE
- ❖ TORBIDITA'

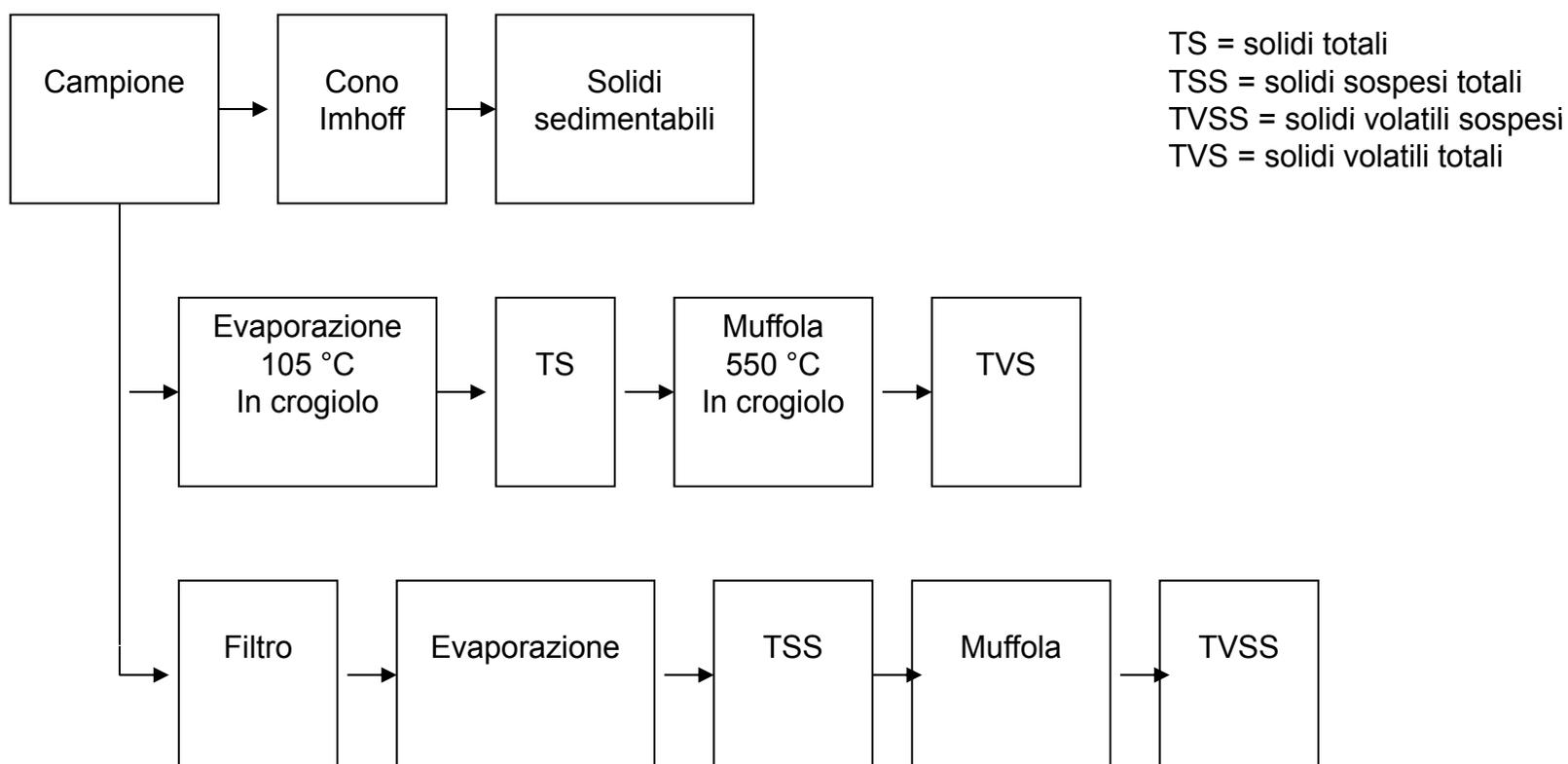
# Caratteristiche fisiche: **SOLIDI**

---

- ❖ solidi totali (TS): somma dei solidi sospesi e filtrabili. Rappresentano la totalità delle sostanze presenti nell'acqua (in stufa a 105 °C)
- ❖ solidi totali volatili (TVS): frazione volatile dei solidi totali ossidabile a 550°C.
- ❖ solidi sospesi totali (TSS): frazione solida contenuta in un'acqua recuperabile tramite filtrazione a 0.45 micron.
- ❖ solidi sospesi totali volatili (TVSS): frazione dei solidi sospesi ossidabile a 550°C che rappresenta approssimativamente la frazione organica dei solidi sospesi.
- ❖ solidi filtrabili (disciolti): solidi colloidali e disciolti presenti nell'acqua e non trattenuti dalla filtrazione a 0.45 micron.
- ❖ Solidi sospesi sedimentabili: frazione di solidi sospesi che sedimentano entro un tempo fissato in un contenitore (in genere cono imhoff di 1 L per 30 min).

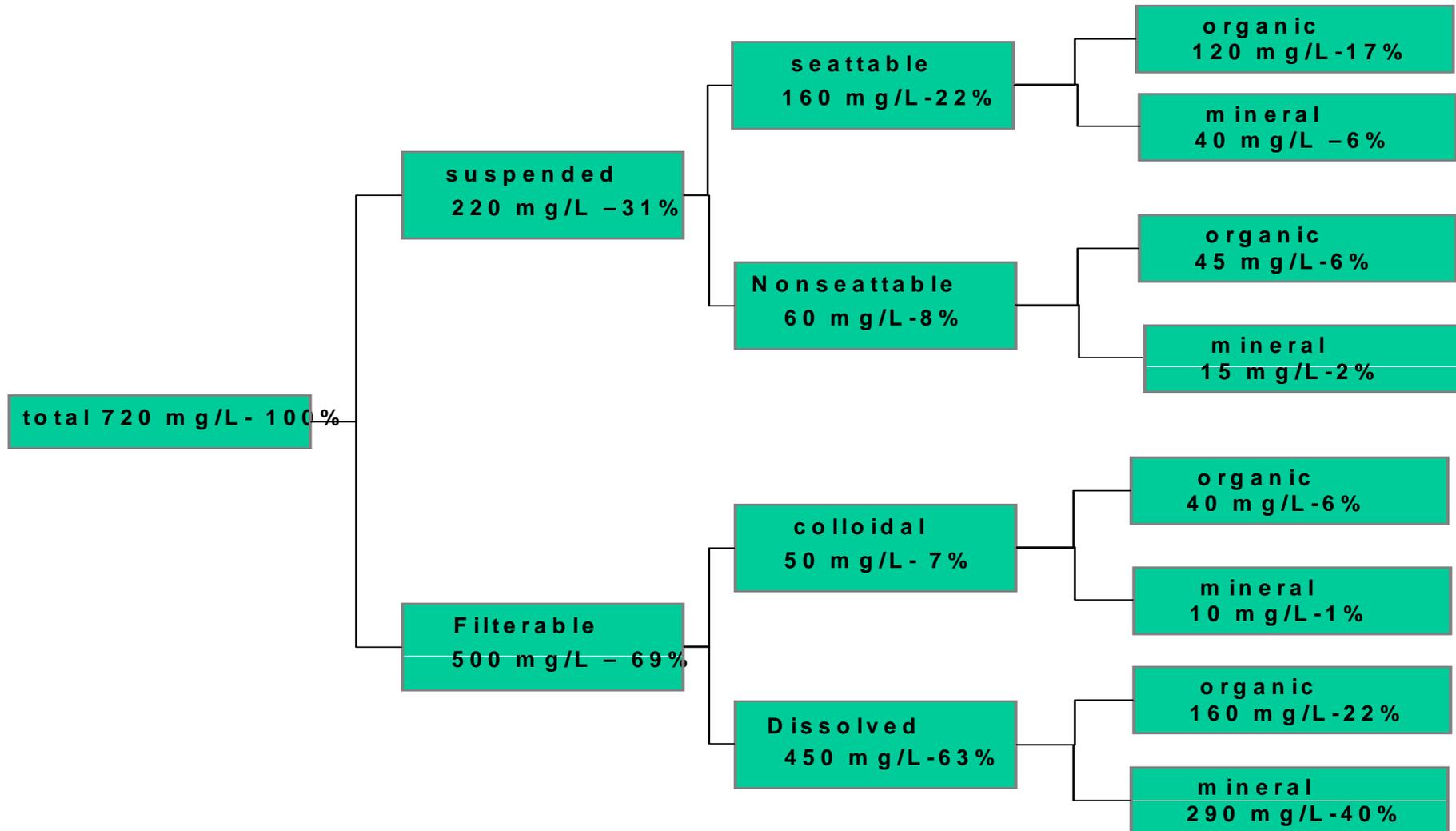
# Caratteristiche fisiche: **SOLIDI**

Relazioni esistenti tra le forme di solidi nelle acque reflue e non. Nella maggior parte della letteratura, i solidi che passano attraverso il filtro vengono denominati solidi disciolti.



# Caratteristiche fisiche: **SOLIDI**

Contenuto tipico di solidi in un'acqua reflua mediamente carica



# Caratteristiche fisiche: ODORI

---

- ❖ Le emissioni maleodoranti provenienti dai processi depurativi sono essenzialmente legate ai composti gassosi prodotti nella decomposizione delle sostanze organiche e solforate, ad esempio ad opera dei batteri solfatoriduttori, in condizioni riducenti (rete fognaria)
- ❖ Gli effetti legati alle emissioni maleodoranti sulle persone sono essenzialmente psicologici: essi tuttavia possono indurre disturbi fisici quali inappetenza, riduzione del consumo idrico, nausea e vomito.
- ❖ Un efficiente controllo, sia in fase di progettazione sia di gestione è quindi indispensabile. La copertura delle aree "odorigene" e il ricorso a scrubbers e/o biofiltri consente un controllo efficace della situazione
- ❖ La determinazione degli odori è ancor oggi affidata a metodi semi-empirici a causa delle ridottissime concentrazioni in gioco ed alla variabilità dei fattori che rendono estremamente soggettiva e scarsamente riproducibile la determinazione stessa. Sono stati sviluppati alcuni strumenti atti alla determinazione di queste sostanze, dette olfattometri, che si basano su determinazioni statistiche e diluizioni standardizzate dell'aria da analizzare.

Nelle tabelle seguenti sono elencati alcuni composti responsabili dell'emissione di odori da acque non trattate e le relative soglie di percezione.

# Caratteristiche fisiche: ODORI

---

Composti odorosi associati all'acqua reflua non trattata.

Composto	Formula chimica	Qualità dell'odore
Ammine	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{H}$	Odore di pesce
Ammoniaca	$\text{NH}_3$	Odore ammoniacale
Diammine	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	Carne andata a male
Acido solfidrico	$\text{H}_2\text{S}$	Uova marce
Mercaptani (metil- e etil-)	$\text{CH}_3\text{SH}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{SH}$	Cavolo andato a male
Mercaptani (butil- e crotil-)	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	Moffetta
Solfuri organici	$(\text{CH}_3)_2\text{S}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	Cavolo marcio
Scatolo	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	Materia fecale

# Caratteristiche fisiche: ODORI

Soglie di odore per i composti odorosi associati alle acque reflue non trattate

Composto	Formula chimica	Soglia dell'odore, ppm	
		Percezione	Riconoscimento
Ammoniaca	NH <sub>3</sub>	17	37
Cloro	Cl <sub>2</sub>	0.080	0.314
Dimetilsolfuro	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	0.001	0.001
Difenilsolfuro	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	0.0001	0.0021
Etil-mercaptano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> )SH	0.0003	0.001
Acido solfidrico	H <sub>2</sub> S	< 0.00021	0.00047
Indolo	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	0.0001	-
Metilammina	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4.7	-
Metil-mercaptano	CH <sub>3</sub> SH	0.0005	0.001
Scatolo	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N	0.001	0.019

Per l'ammoniaca il TLV (Threshold Limit Value) è 7.73 ppm, più basso del limite di percezione

Il TLV è la concentrazione ambientale delle sostanze chimiche aerodisperse al di sotto delle quali si ritiene che la maggior parte dei lavoratori possa rimanere esposta ripetutamente giorno dopo giorno, per una vita lavorativa, senza alcun effetto negativo per la salute

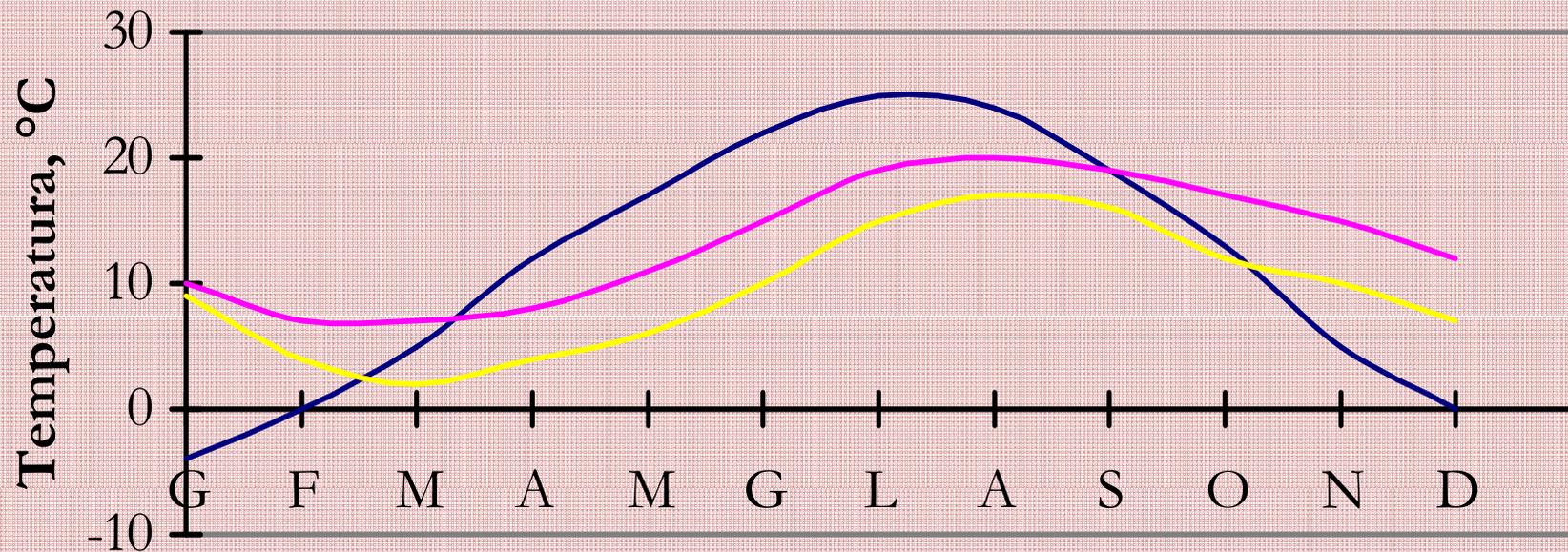
# Caratteristiche fisiche: **TEMPERATURA**

---

- ❖ La temperatura dell'acqua di scarico è normalmente maggiore rispetto a quella di corpi idrici in equilibrio con l'ambiente circostante a causa degli scarichi domestici ed industriali. L'intervallo di variazione annuale è compreso in genere tra 10 e 20°C dipendendo in maniera sostanziale dalla dislocazione geografica e dalla stagione.
- ❖ L'importanza della temperatura dell'acqua di scarico è fondamentale sia per quanto riguarda il processo (ad es., le cinetiche biologiche e la solubilità dell'ossigeno sono funzione della temperatura) sia per ragioni di impatto ambientale :lo scarico di acque a temperature diverse rispetto a quella di equilibrio può sconvolgere completamente la fauna e la flora del corpo idrico recettore (ad es., "tropicalizzazione").

# Caratteristiche fisiche: **TEMPERATURA**

Tipiche variazioni delle temperature mensili delle acque reflue



# Caratteristiche fisiche

---

## Densità

E' definita come massa per unità di volume. E' un parametro importante nel dimensionamento delle vasche di sedimentazione a causa della possibile formazione delle "correnti di densità". Nel caso dell'acqua proveniente in massima parte da scarichi domestici, la densità è uguale a quella dell'acqua pura alla stessa temperatura.

## Colore

Il colore dell'acqua di scarico è in stretta relazione con la sua maggiore o minore setticità.

Acque di colore grigio-marrone possono essere definite "fresche" ossia non si sono ancora instaurati fenomeni biologici anaerobici. Un'acqua di colore nero è definita "settica": si tratta in questo caso di un'acqua in cui la sostanza organica contenuta ha subito o sta subendo trasformazioni ad opera di microrganismi anaerobici.

## Torbidità

La torbidità è una misura della proprietà dell'acqua di trasmettere la luce. E' considerato un indice della qualità dell'acqua scaricata rispetto ai composti colloidali e in sospensione. In genere si misura in NTU (nephelometric turbidity units).

# Caratteristiche chimiche

## Attenzione !!!

Le caratteristiche di un'acqua reflua determinano vari aspetti quali ad esempio:

- La filiera di trattamenti (l'insieme di operazioni unitarie che consentano di raggiungere i limiti allo scarico);
- Il loro possibile riutilizzo (o meno);
- Le caratteristiche dei fanghi da smaltire ...

# Principali inquinanti di un'acqua reflua

Inquinante	Problemi ambientali	Limiti 152/2006
Solidi sospesi	Possono dar luogo a depositi di materiale ed eventualmente condizioni anaerobiche	80; 35 [90%]
Materiale organico	Lo scarico di composti biodegradabili da luogo a consumo di ossigeno e porta a condizioni settiche	160; 125 (COD) [75%], 40; 25 (BOD) [80%]
Nutrienti (N & P)	Sono spesso fattori limitanti di crescita negli ambienti naturali ed un loro aumento porta ad eutrofizzazione (o comunque consumo di ossigeno)	P: 10; 1 – 2 [80%] 15 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , 0,6 N-NO <sub>2</sub> , 30 N-NO <sub>3</sub> N: 10 – 15 [75%]
Patogeni	Rischi epidemici	<i>Escherichia coli</i> 5000 UFC/100 ml
Composti inorganici disciolti	I composti inorganici (Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ...) dovranno essere eventualmente rimossi in vista di un riutilizzo della risorsa idrica	1200 (Cl), 1000 (SO <sub>4</sub> )
Inquinanti prioritari	Composti organici ed inorganici tossici ....	
Metalli pesanti	Vanno rimossi dai corpi idrici ricettori per il loro potenziale tossico	0,5 (As), 0,02 (Cd), 0,005 (Hg), 0,2 (Pb), 0,1 (Cu)
Composti organici biorecalcitranti	Vanno rimossi dai corpi idrici ricettori per il loro potenziale tossico	0,2 (Solv Org Arom) 1 (Solv Cl), 0,1 (Solv Az)

## **MACROPARAMETRI (solidi + nutrienti) e CARICHI UNITARI CIVILI**

I carichi unitari, per un “abitante equivalente” (civile) sono pre-definiti, così come le portate di refluo prodotto:

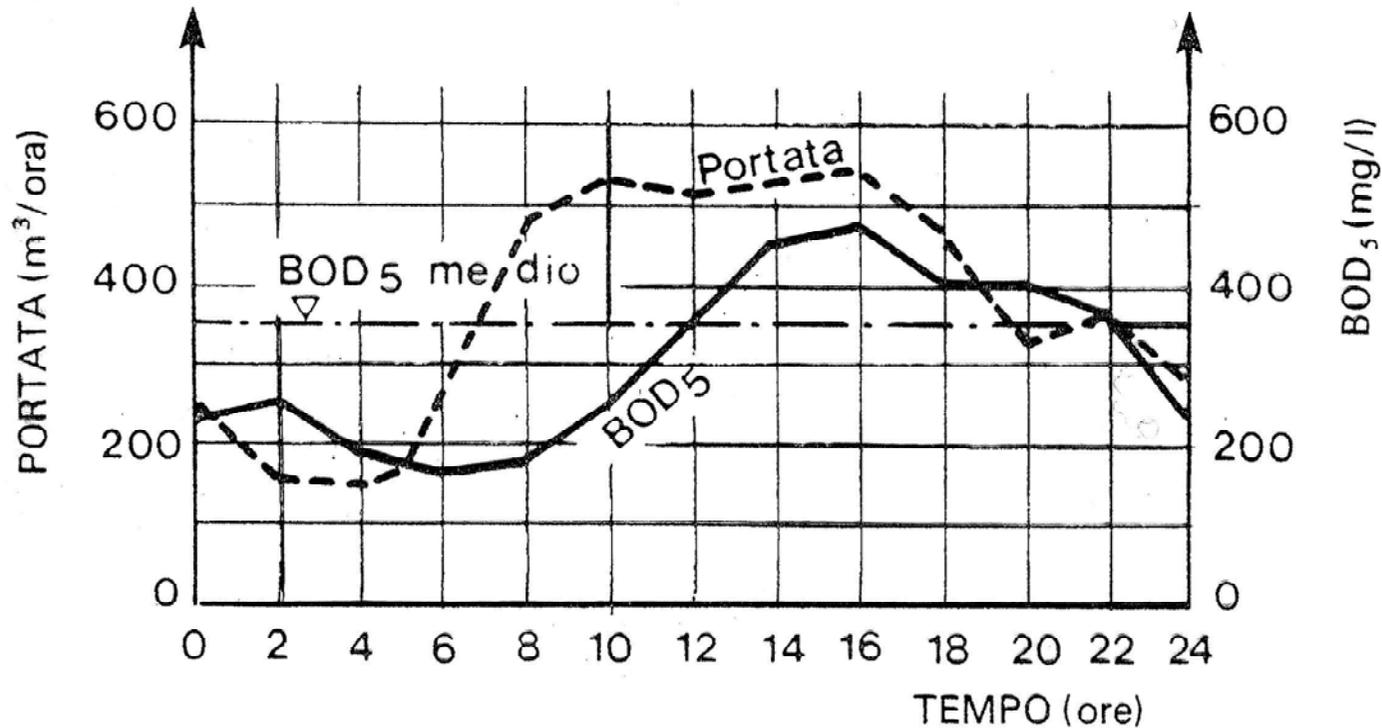
- **BOD<sub>5</sub>**                    **60 g/AE/d (definizione di Ab. Eq., Dir. 271/91)**
- **COD**                        **105-120 g/AE/d**
- **Solidi sospesi**    **60 g/AE/d**
- **Azoto**                      **12 g/AE/d**
- **Fosforo**                    **2 g/AE/d (spesso 1,6-1,8 g/AE/d)**
- **Refluo**                     **250 litri/AE/d (in Italia ed Europa in genere) con  
coeff. di sversamento pari a 0,8**

# Composizione tipica di un refluo urbano

Inquinante	Unità di misura	Concentrazione		
		debole	media	forte
Solidi totali (TS)	mg/l	350	720	1200
Solidi sospesi totali (TSS)	mg/l	100	220	350
Solidi sedimentabili	ml/l	5	10	20
BOD <sub>5</sub>	mg/l	110	220	400
TOC	mg/l	80	160	290
COD	mg/l	250	500	1000
Azoto totale	mg/l	20	40	85
Azoto organico	mg/l	8	15	35
Ammoniaca	mg/l	12	25	50
Nitriti	mg/l	0	0	0
Nitrati	mg/l	0	0	0
Fosforo totale	mg/l	4	8	15
Fosforo organico	mg/l	1	3	5
Fosforo inorganico	mg/l	3	5	10
Cloruri	mg/l	30	50	100
Solfati	mg/l	20	30	50
Alcalinità (come CaCO <sub>3</sub> )	mg/l	50	100	200
Grassi	mg/l	50	100	150
Coliformi totali	N°/100ml	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup>
VOC	µg/l	< 100	100-400	>400

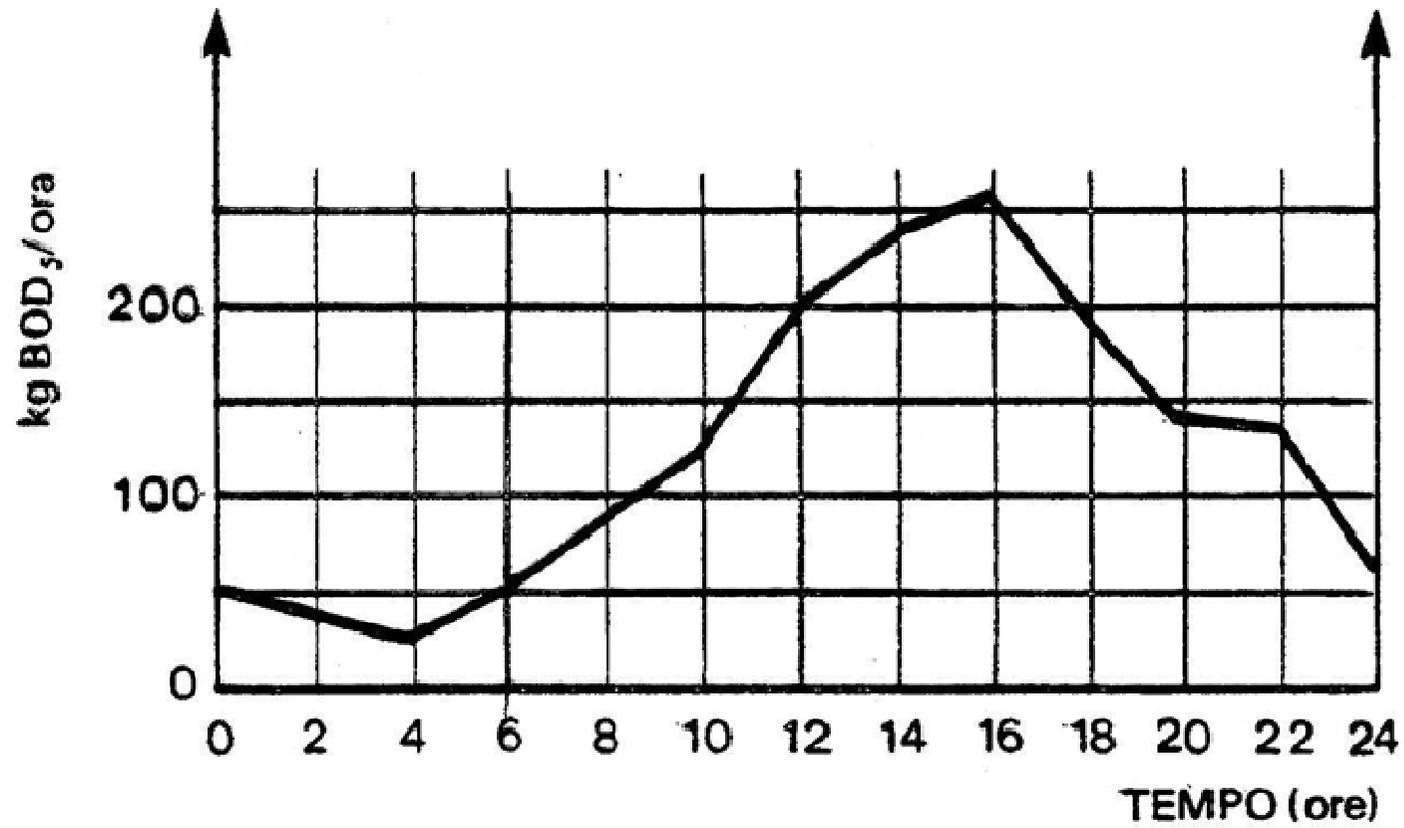
(NB: influenza della eventuale sedimentazione in rete e della diluizione !!!)

Chiaramente, la distribuzione di portate e carichi è variabile nel tempo ...



Nel caso del refluo fognario avremo che portata e carichi sono concentrati nelle ore diurne ...  
(NB: la curva si “sposta” in relazione alla distanza dell’impianto dai centri abitati !!!).

## Andamento dei carichi



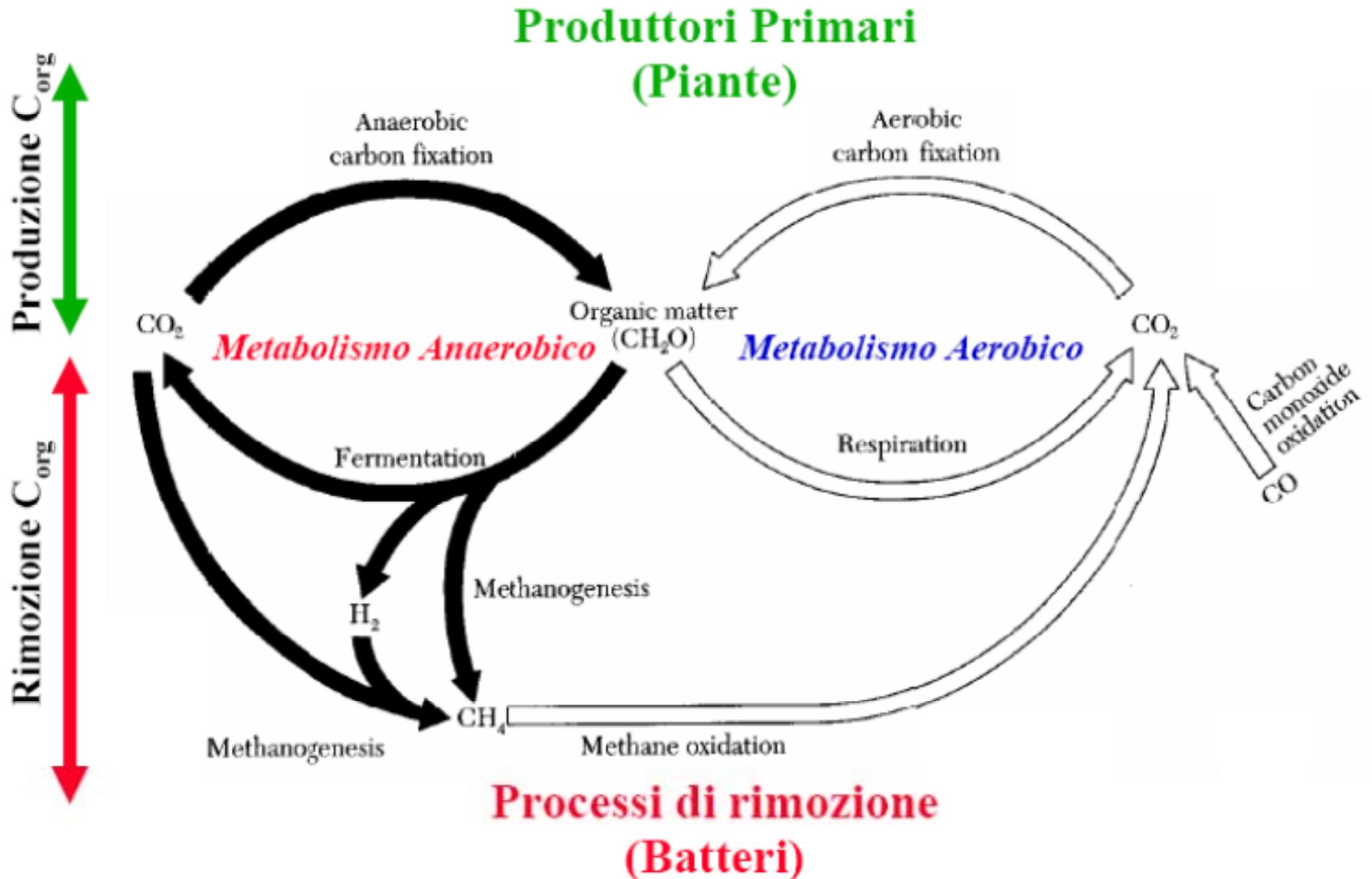
# Caratteristiche chimiche

---

Le caratteristiche chimiche di un'acqua possono essere discusse facendo riferimento a due classi fondamentali:

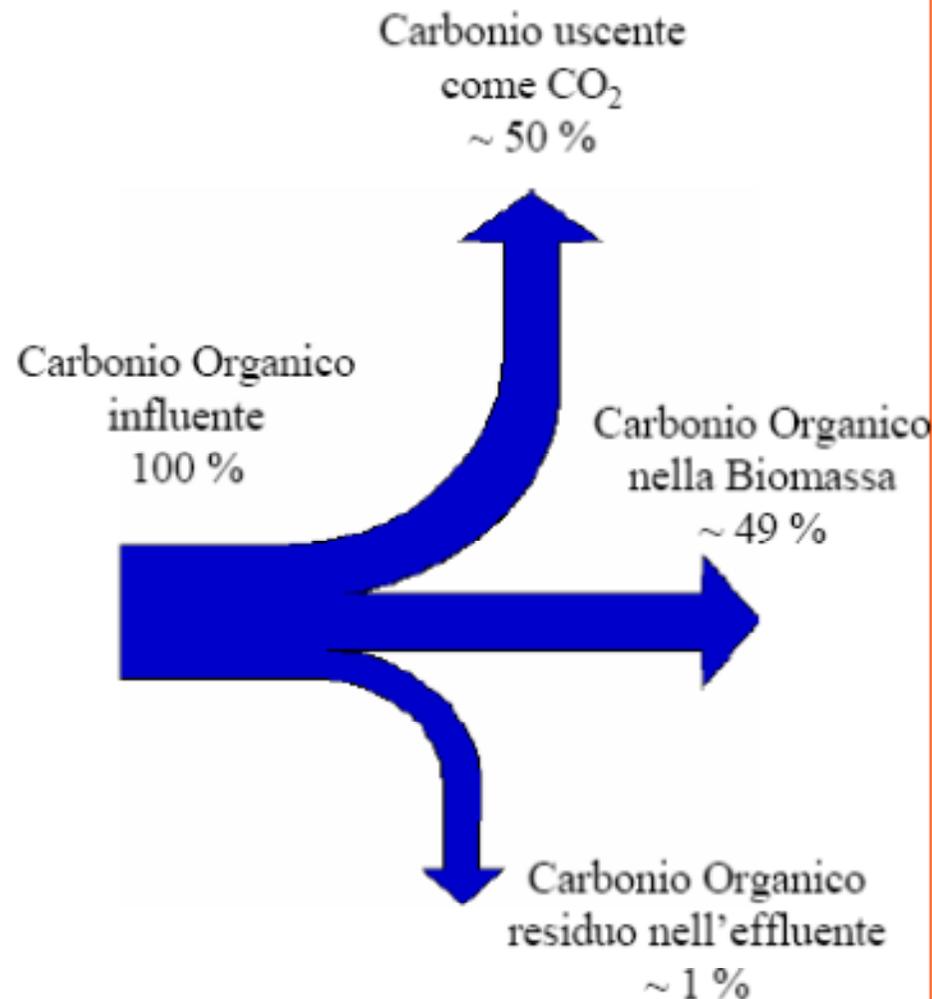
- materiale organico
- materiale inorganico

# Ciclo del carbonio

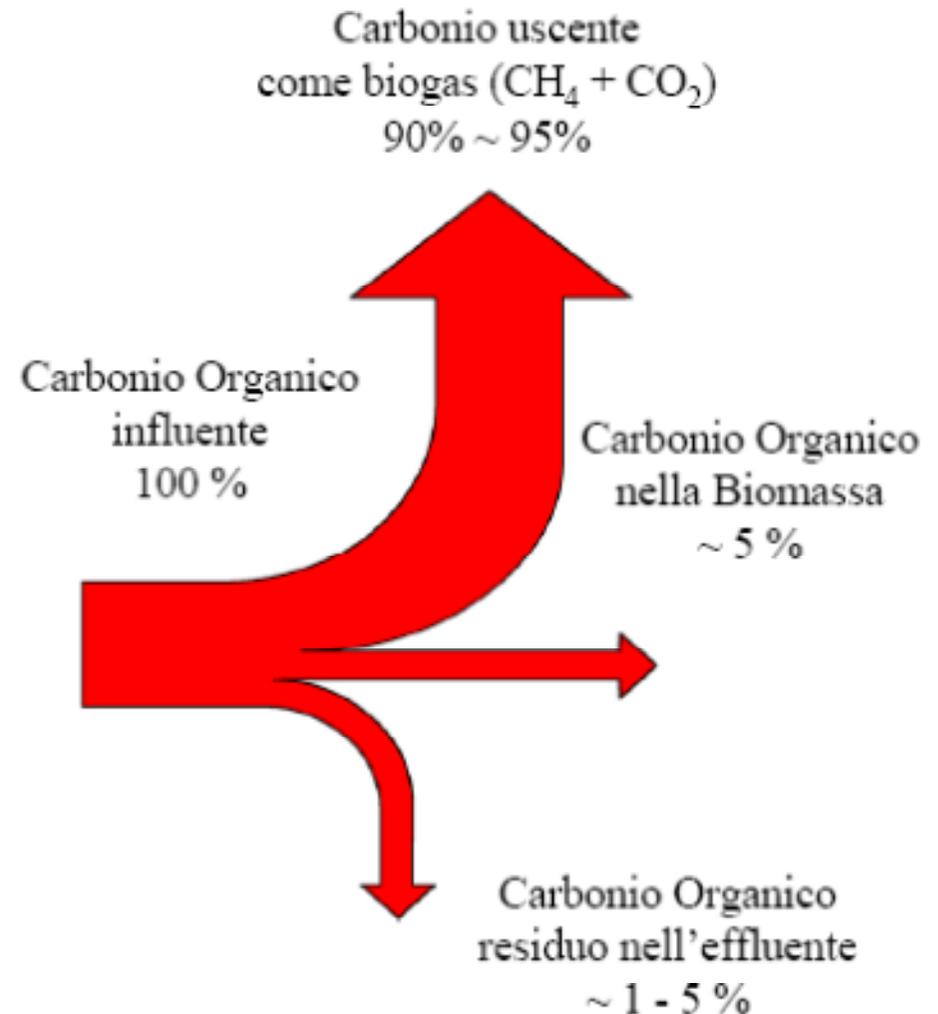


# Rimozione del carbonio

## Metabolismo Aerobico



## Metabolismo Anaerobico



# Caratteristiche chimiche: materiale organico

---

I principali costituenti del materiale organico contenuto in un'acqua reflua urbana sono:

- ❖ proteine
- ❖ carboidrati
- ❖ grassi e oli
- ❖ tensioattivi
- ❖ composti a basso peso molecolare (VFA)

# Caratteristiche chimiche: MATERIALE ORGANICO

---

- ❖ Il contenuto organico in un'acqua viene normalmente quantificato, nel caso di analisi di routine, utilizzando tecniche analitiche che determinino complessivamente o diano comunque informazioni sul contenuto globale di queste sostanze nell'acqua (parametri totalizzanti).
- ❖ Le determinazioni più utilizzate sono il BOD<sub>5</sub>, il COD ed il TOC. Le unità di misura caratteristiche per i parametri di monitoraggio chimici sono generalmente i mg/l. Nel caso di elementi in tracce possono essere utilizzati anche i µg/l.
- ❖ Nel caso di sistemi diluiti, come le acque naturali e la maggior parte delle acque di scarico, i mg/l possono anche essere scambiati con le parti per milione (ppm), unità di misura massa/massa. Anche i gas disciolti, come ad esempio l'ossigeno, vengono normalmente misurati in mg/l piuttosto che in termini di % di saturazione.

# Caratteristiche chimiche: MATERIALE ORGANICO

---

Determinazione del COD (Chemical Oxygen Demand)

- ❖ Il carico organico, cioè la quantità di sostanze organiche che devono essere trattate costituisce un parametro indispensabile per la scelta ed il successivo dimensionamento di qualsiasi sistema di trattamento e smaltimento delle acque reflue.
- ❖ La grandezza più facilmente misurabile collegata alla determinazione del carico organico si indica con il parametro COD che rappresenta la quantità di ossigeno richiesta per **ossidare chimicamente** tutte le sostanze ossidabili presenti nel campione.
- ❖ Questo parametro individua non solo le sostanze ossidabili biologicamente ma anche le sostanze organiche non biodegradabili ossidabili chimicamente.

- La richiesta chimica d'ossigeno (COD) fornisce una misura quantitativa della presenza di elementi allo stato ridotto nelle acque, suscettibili ad essere ossidati. Il principale di questi elementi è la sostanza organica.
- Questo tipo di ossidazione è poco efficace (50% circa) nel caso di composti organici volatili (ad es., VFA) a causa del fatto che ad alta temperatura questi composti sono presenti in fase gas e quindi solo parzialmente in contatto con l'ossidante.
- Il metodo prevede l'ossidazione ad alta temperatura (150°C per 120 min) del campione mediante soluzione di bicromato di potassio (cioè Cr(VI)) in eccesso in presenza di acido solforico concentrato, di solfato d'argento come catalizzatore e di solfato di mercurio per evitare l'interferenza dei cloruri i quali verrebbero ossidati dal bicromato.

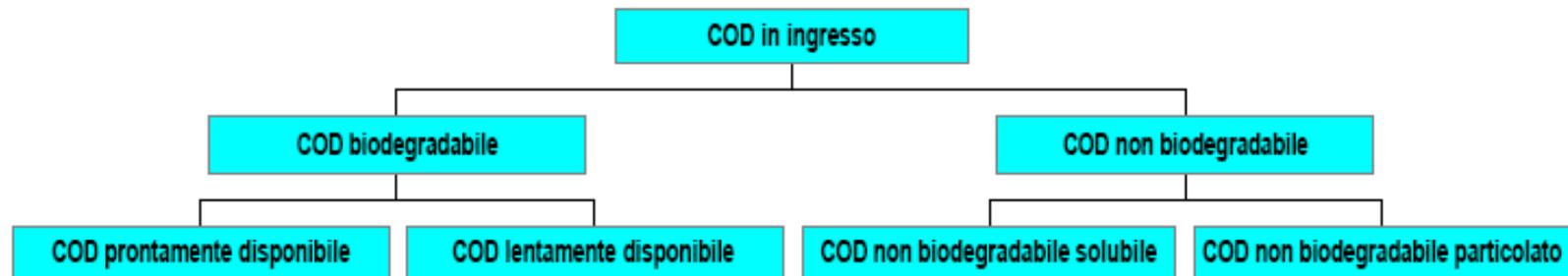
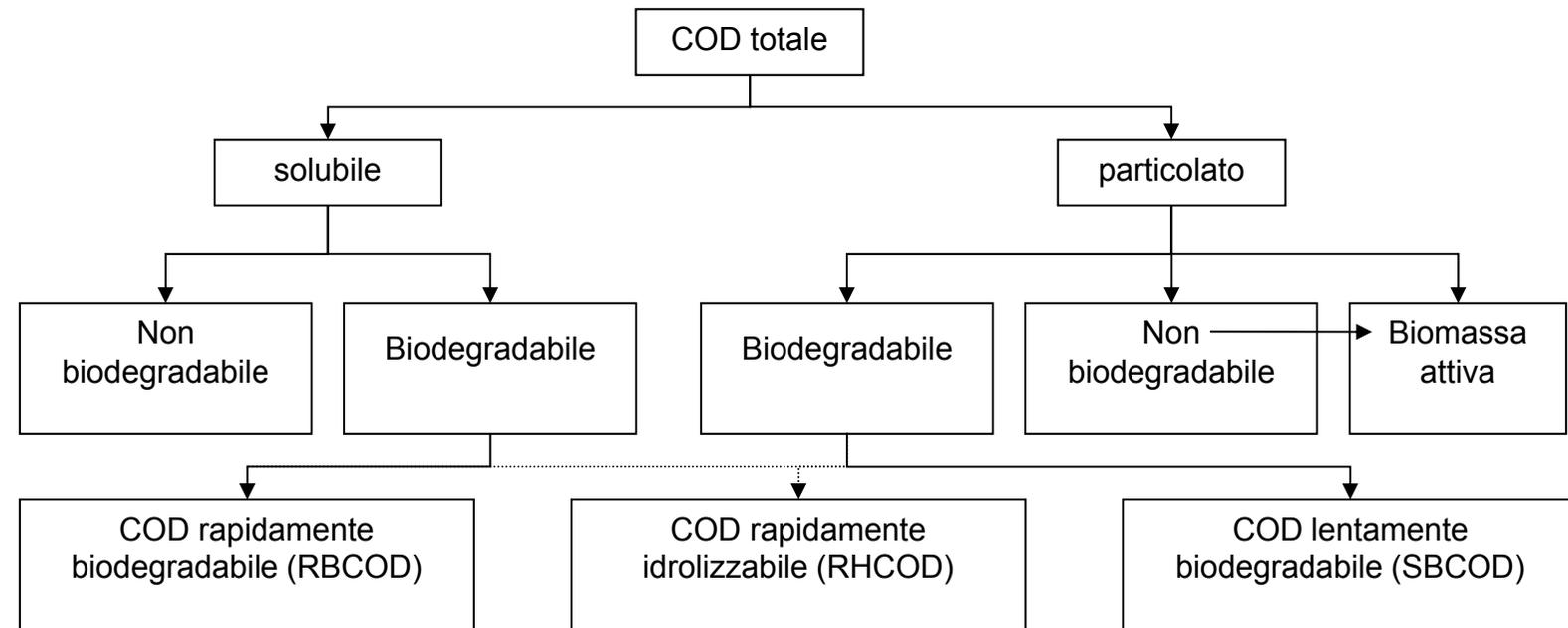
- L'eccesso di bicromato, cioè cromo (VI), viene titolato con una soluzione di solfato d'ammonio e ferro (II) utilizzando ferroina come indicatore. Il COD è correlato al carbonio organico presente nelle acque, che si ossida quantitativamente, mentre non fornisce alcuna indicazione sulla domanda di ossigeno dovuta all'ammoniaca o all'azoto organico, non essendo il bicromato in grado di ossidare tali sostanze. La presenza di alogeni ( $\text{Cl}^-$ ) può interferire con il risultato finale essendo ossidabili nelle condizioni di analisi, pertanto si hanno piccole aggiunte di Hg al fine di sequestrare i cloruri dall'ambiente di reazione. BOD e COD sono due misure in stretta connessione. Il rapporto medio tra  $\text{BOD}_5$  e COD in un'acqua di scarico domestica va da 0.4 a 0.8.

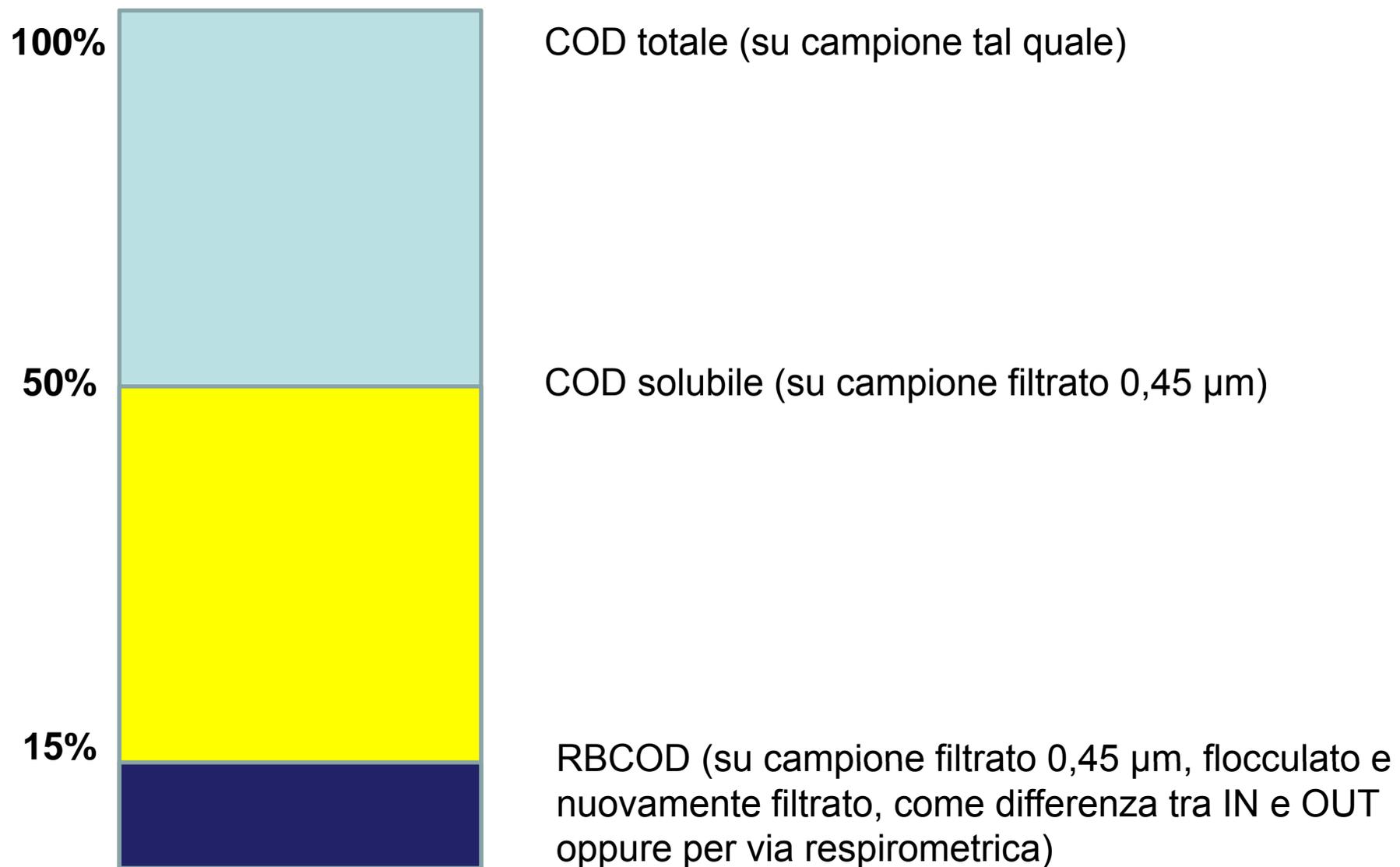
# COD

## SUDDIVISIONE IN BASE ALLA BIODEGRADABILITA'

- **rbCOD** COD prontamente disponibile ( in soluzione) relativo a composti organici a basso peso molecolare quali (VFA, zuccheri, alcoli, aldeidi..), (Ekama, Wat. Sci. Tech., 18 , 91-114, 1986) - (Mamais, Wat. Reas., 27 (1), 195-197, 1993)
- **sbCOD** COD lentamente biodegradabile (in sospensione o particolato) relativo a sostanze di medio alto peso molecolare ed in sospensione che debbono essere prima adsorbiti sulla biomassa e poi idrolizzati a RBCOD (versione Mamais et al.,) o idrolizzati in soluzione a RBCOD (IAWQ),
- **nbCOD** COD non biodegradabile relativo a composti recalcitranti che si comportano da puri traccianti negli impianti (sia in soluzione che in sospensione)

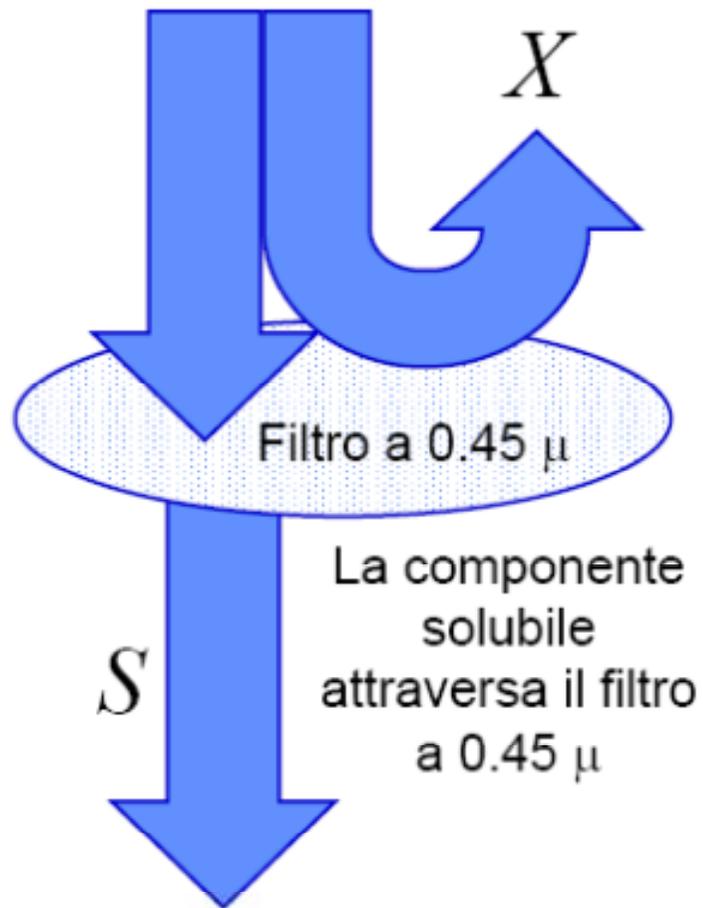
# Suddivisione del COD



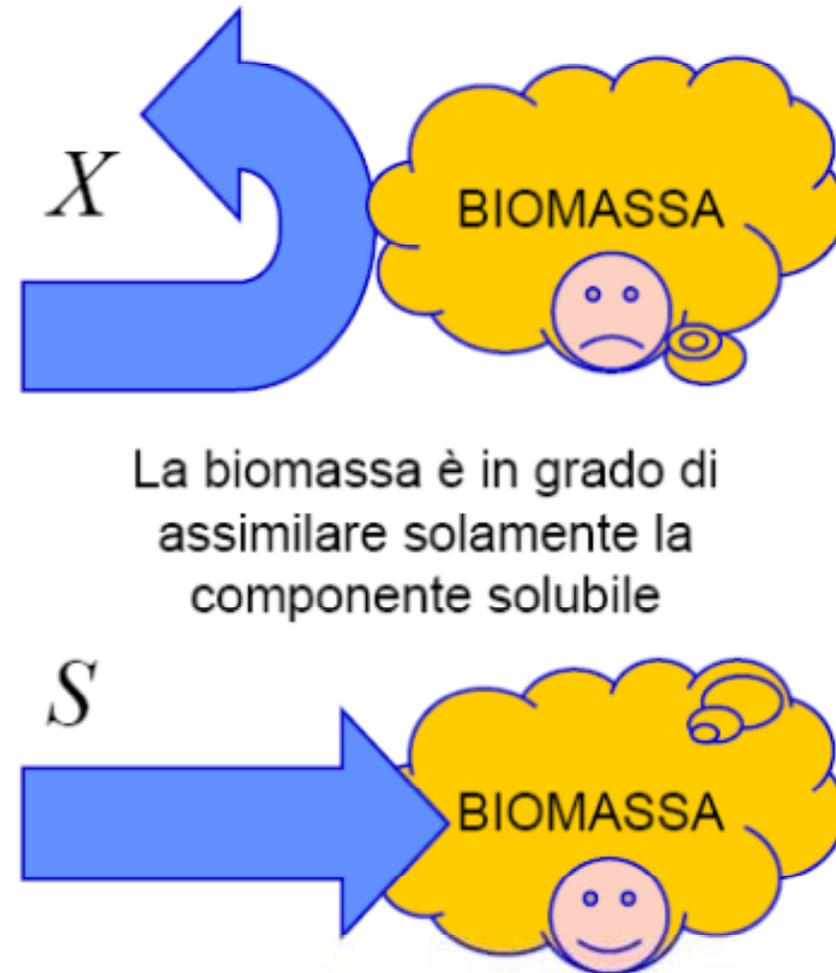


# Distinzione tra solubile (S) e particolato (X)

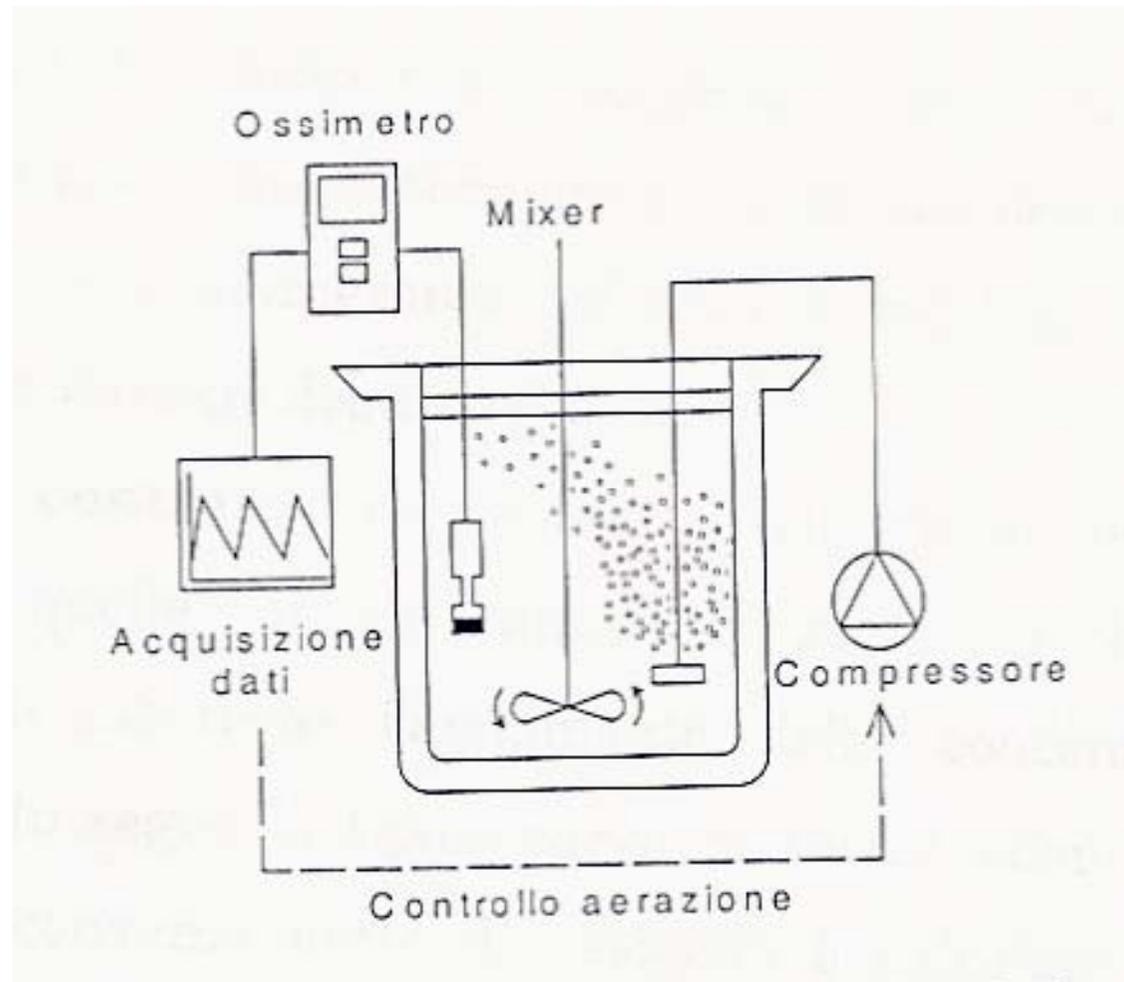
Distinzione fisica



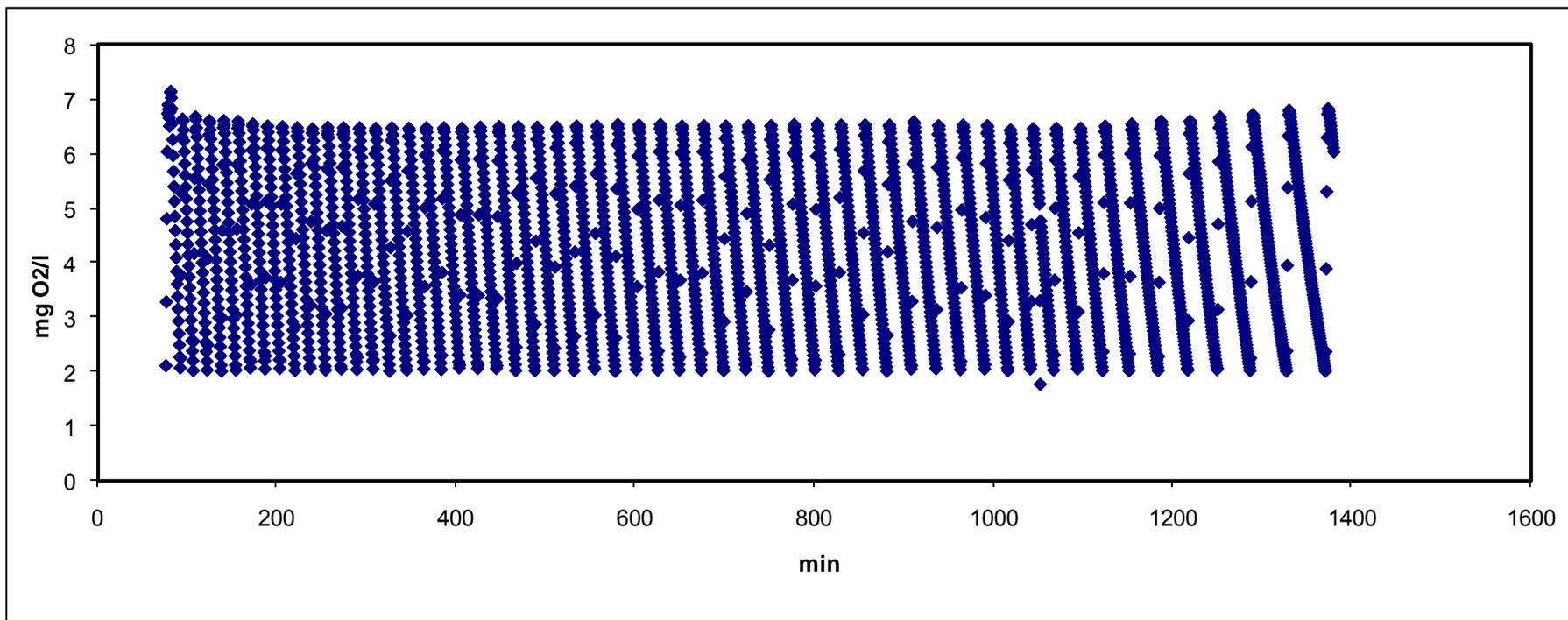
Distinzione biologica



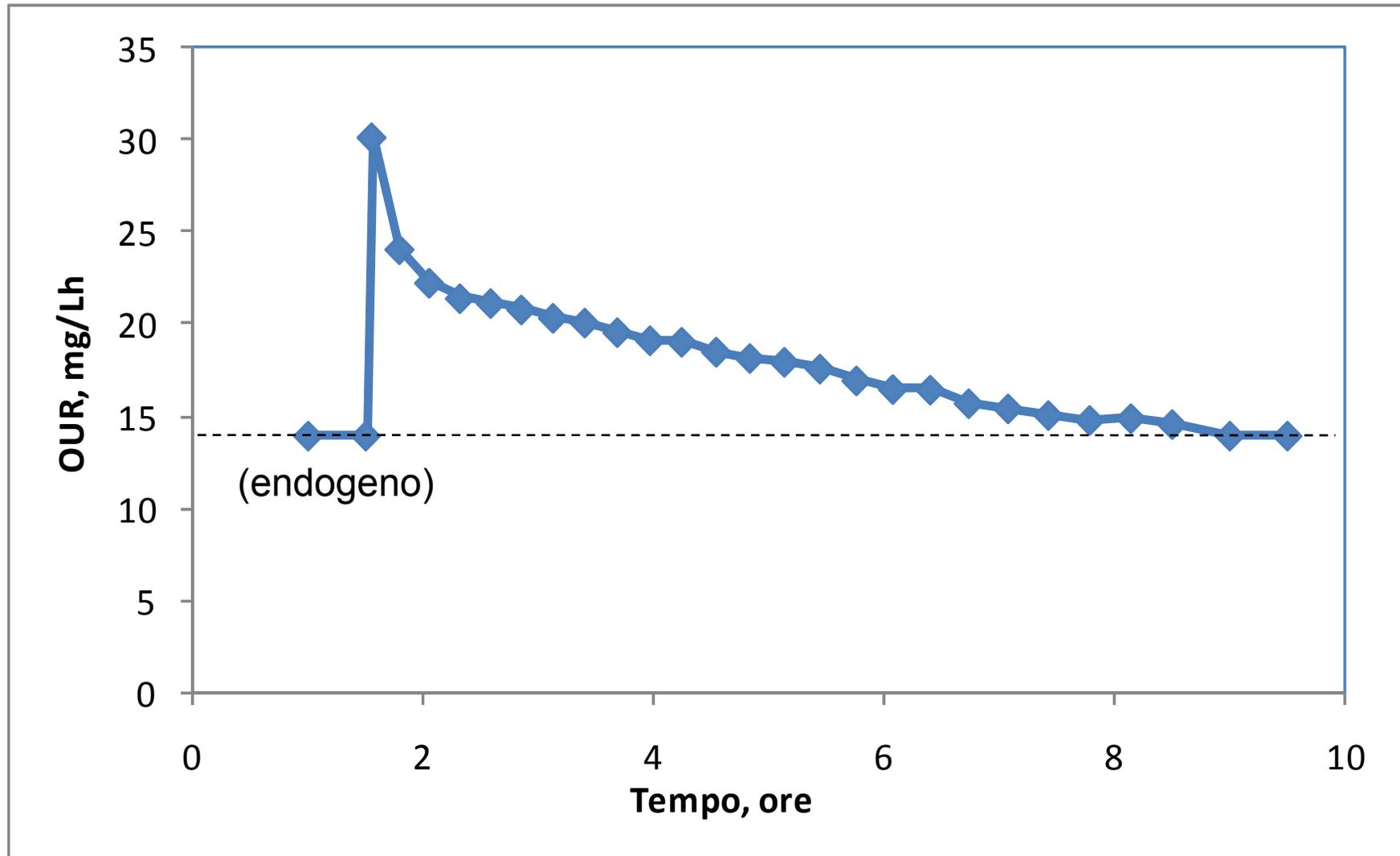
# Caratterizzazione respirometrica (frazionamento del COD)



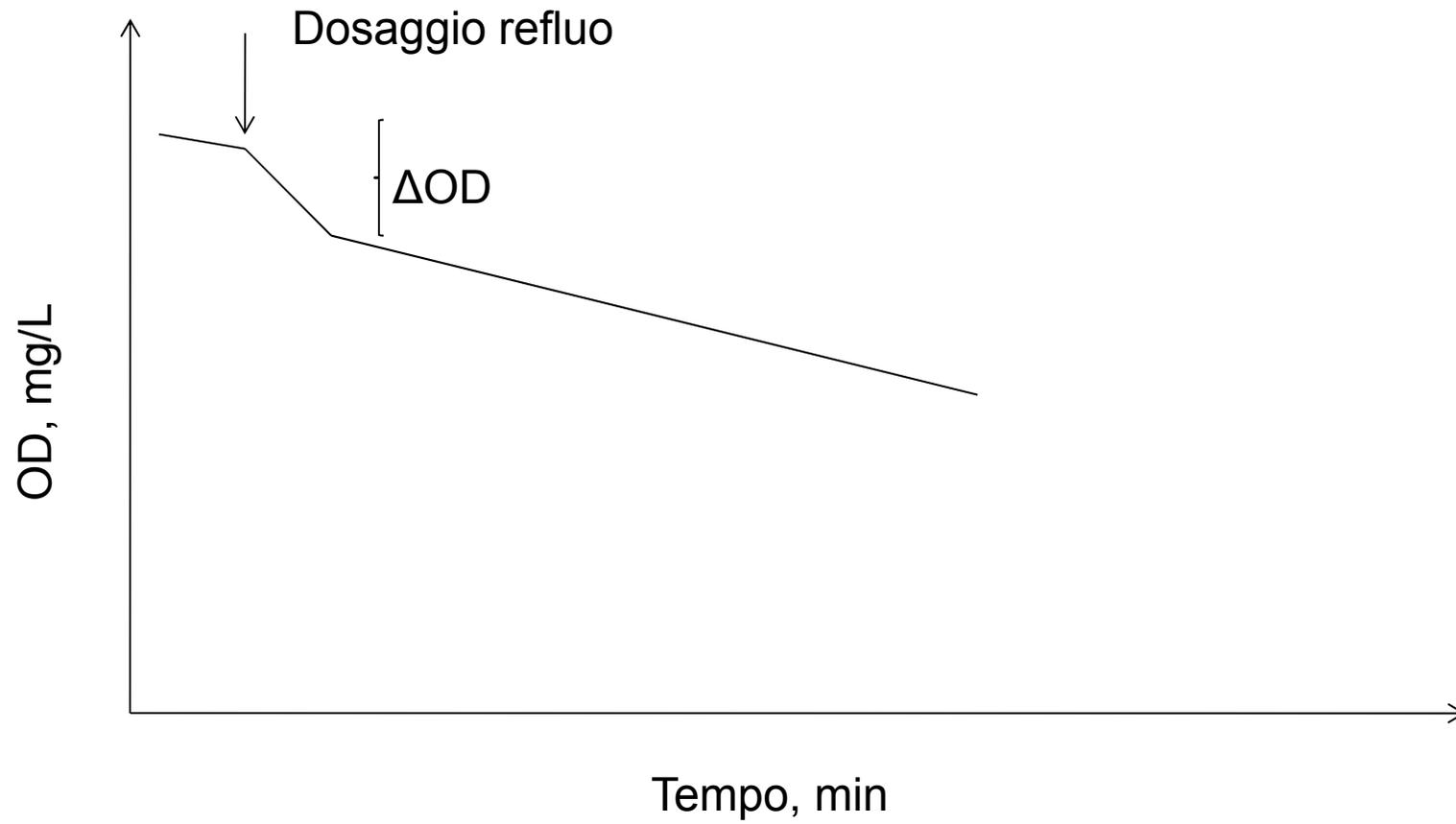
**Dosaggio di refluo in rapporto 1:200 base COD ed aerazione intermittente prolungata fino a raggiungimento di condizioni endogene**



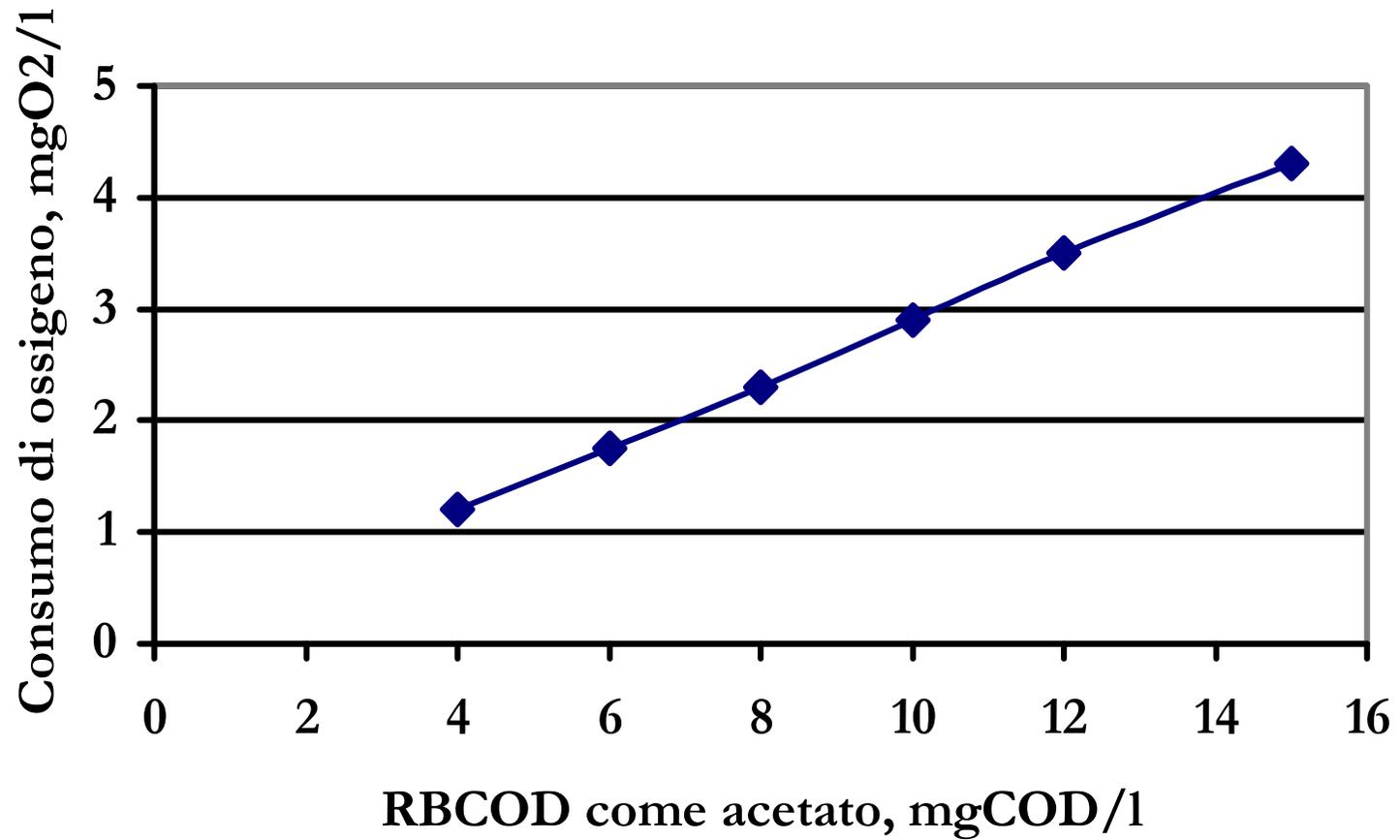
# Determinazione frazione biodegradabile (area sottesa dalla curva)



# Determinazione RBCOD



Determinazione RBCOD (retta di taratura come acetato)



# Caratteristiche chimiche: MATERIALE ORGANICO

---

## Determinazione del BOD

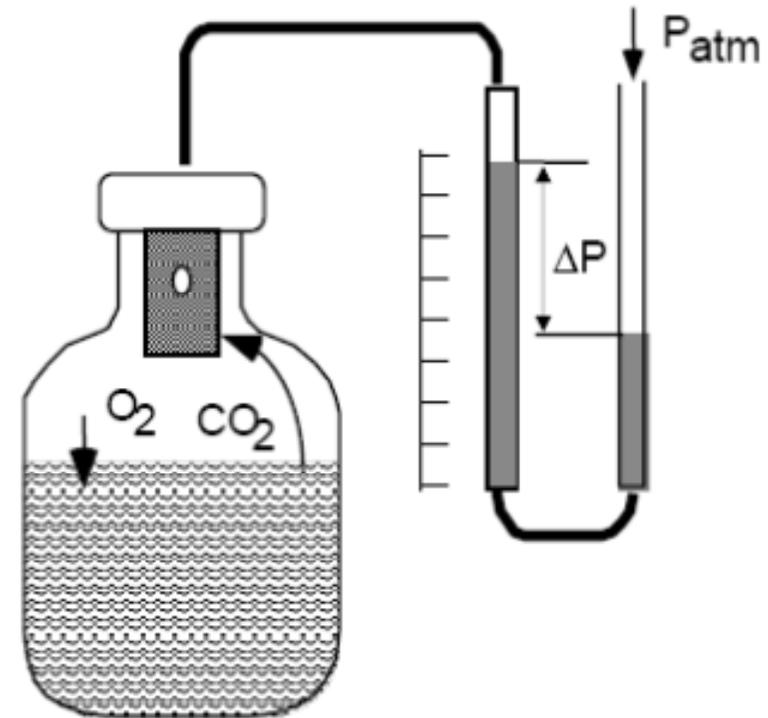
- ❖ Un altro parametro fondamentale nella caratterizzazione delle sostanze organiche presenti nel refluo è il BOD<sub>5</sub> (Biological Oxygen Demand) con il quale si intende la quantità di ossigeno richiesta dai microrganismi aerobi per poter procedere all'assimilazione ed alla degradazione del substrato organico in un tempo di 5 giorni.
- ❖ A differenza del COD in questo caso si determina solamente la frazione del carbonio organico biodegradabile. Nei liquami domestici, in genere, il COD è pari a 1.2 - 1.4 il BOD finale a 20 giorni e pari a 1.7 - 2 volte il BOD a 5 giorni;
- ❖ valori più elevati di questo rapporto (anche 4 - 6 volte) sono caratteristici dei liquami con presenza di scarichi industriali comprendenti sostanze organiche non, o difficilmente, biodegradabili e quindi il rapporto è anche un indice della trattabilità degli scarichi industriali per via biologica.
- ❖ Dato un liquame con caratteristiche sufficientemente omogenee nel tempo, una volta che si sia individuata una correlazione tra il BOD<sub>5</sub> ed il COD ci si può limitare alla sola misura del COD, molto più semplice e riproducibile in quanto sono sufficienti solo due - tre ore per eseguirla contro i 5 giorni necessari per la determinazione del BOD<sub>5</sub>. Occorre poi notare come i processi depurativi operino in alcune ore, quindi il significato del BOD<sub>5</sub> è parziale...

# BOD

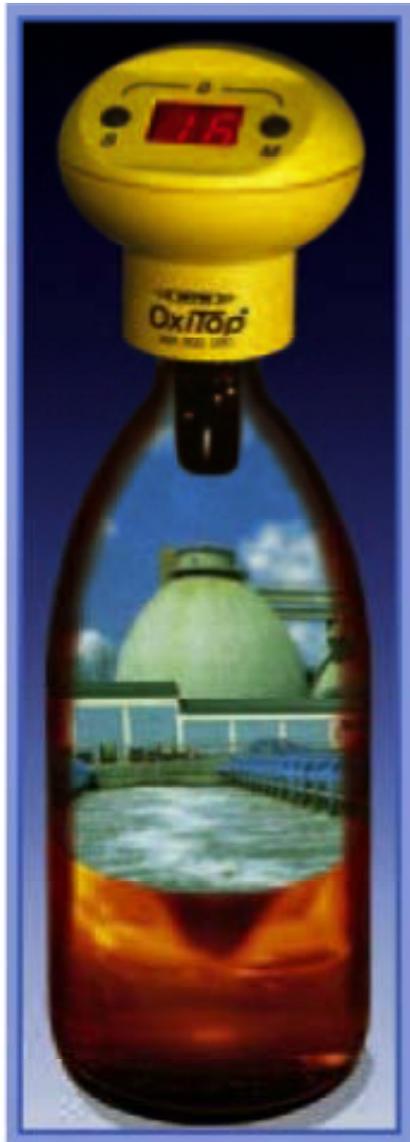
- ☞ **Biochemical Oxygen Demand:** misura l'ossigeno consumato da batteri (*inoculo*) per ossidare la sostanza organica.
- ☞ Due metodi
  - ⇒ manometrico ( $O_2$  costante)
  - ⇒ a depressione (consumo di  $O_2$ )
- ☞ Pregi:
  - ⇒ Riproduce esattamente la biodegradazione naturale
- ☞ Difetti:
  - ⇒ Diluizione del campione
  - ⇒ Incertezza nell'inoculo
  - ⇒ Consumo di Ossigeno dovuto alla nitrificazione
  - ⇒ E' necessario un tempo considerevole (5 giorni =  $BOD_5$ )
  - ⇒ Scarsa riproducibilità

# Misura a depressione del BOD

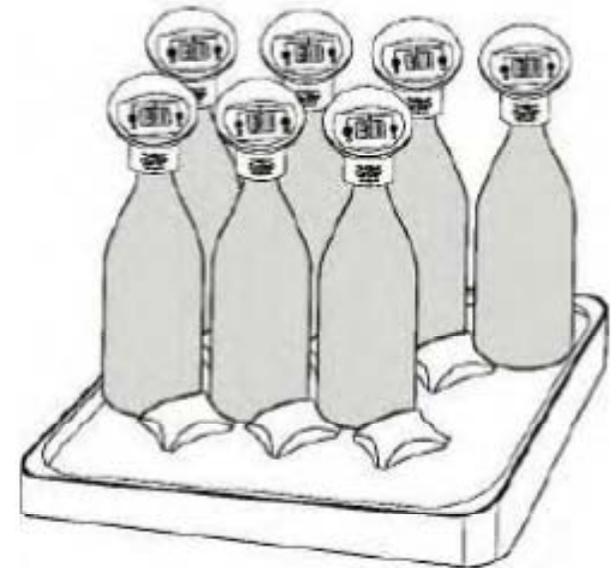
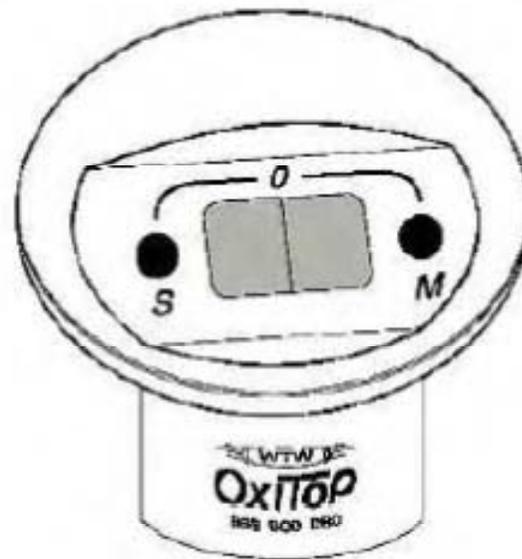
- ☞ Si misura l'ossigeno consumato dal metabolismo batterico
- ☞ Mentre l'ossigeno viene sottratto dallo spazio di testa nella bottiglia, al suo posto viene rilasciata  $\text{CO}_2$  come prodotto di respirazione
- ☞ Questa viene assorbita dal reagente presente nel tappo  $\text{K}(\text{OH})_2$
- ☞ Perciò si ha una depressione nello spazio di testa della bottiglia, che viene misurata dal manometro
- ☞ La durata convenzionale è di 5 giorni  $\rightarrow \text{BOD}_5$



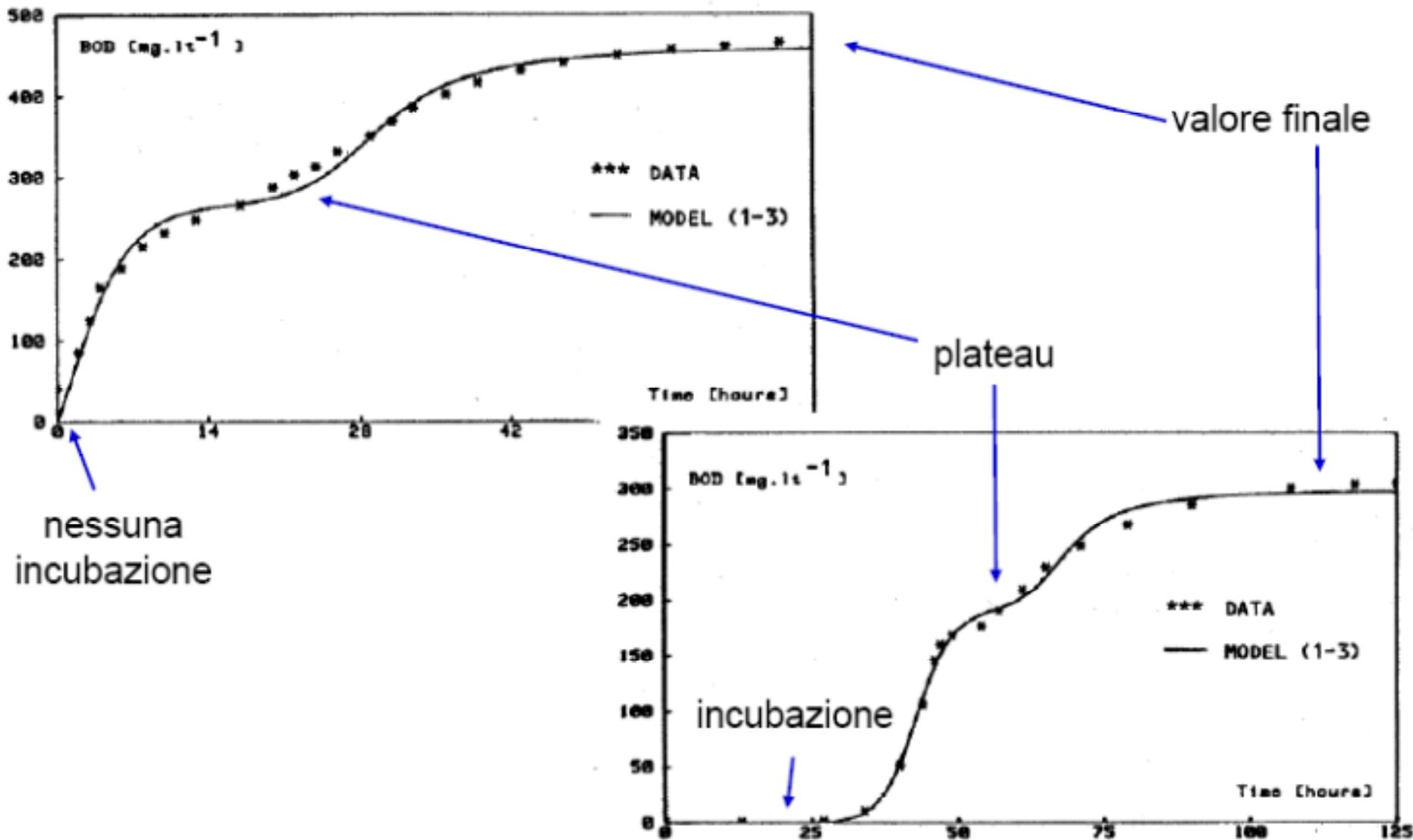
# Misura manometrica del BOD



- Il tappo contiene il manometro ed il reagente.
- Il display frontale mostra il valore corrente di BOD, che può essere letto da apposito strumento ad infrarossi
- Le bottiglie vengono sistemate in batterie e tenute in ambiente termoregolato a 20°C

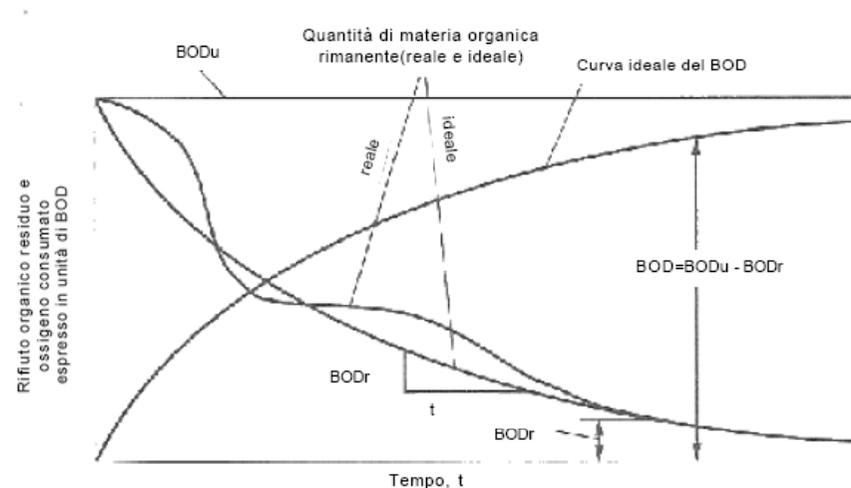


# Esempi di curva del BOD: impatto dell'inoculo



# Sostanza organica come BOD

- BOD = Biochemical Oxygen Demand
- sBOD5 = BOD solubile (a 5 giorni)
- UBOD = BOD ultimo (a 20 giorni)
- $UBOD/BOD=1,5$

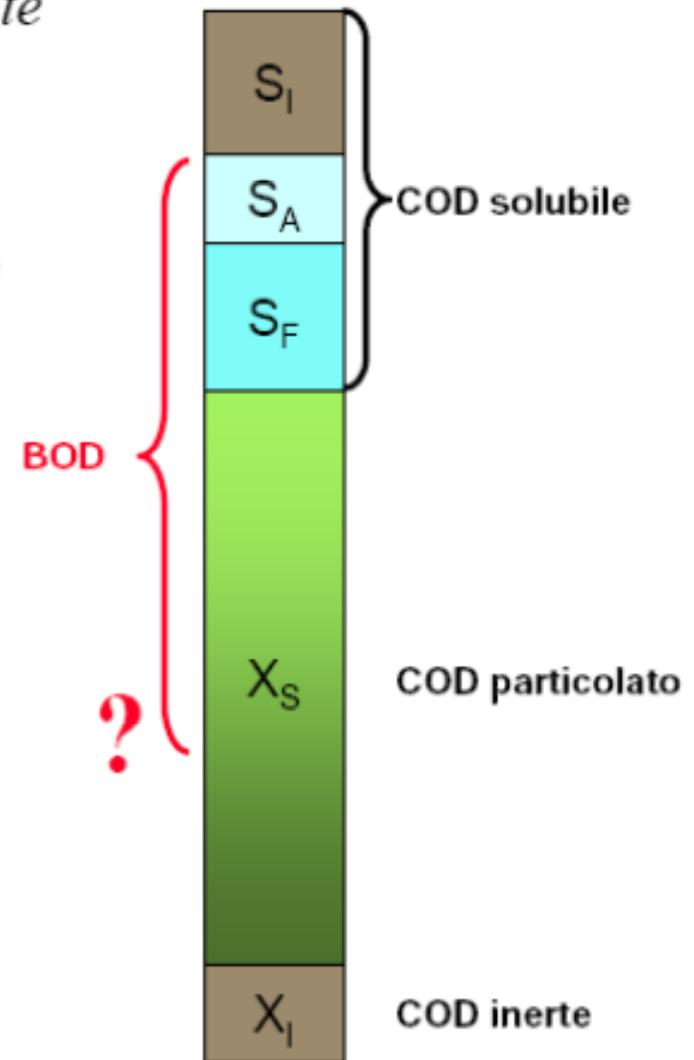


# Frazionamento del COD e valori tipici in reflui civili grezzi

- COD
- bCOD biodegradabile totale (80-85%)
- pCOD particolato
- sCOD solubile
- nbCOD non biodegradabile (15%)
- rbCOD rapidamente biodegradabile (15-20%)
- bsCOD biodegradabile solubile
- sbCOD lentamente biodegradabile (65-70%)
- bpCOD biodegradabile particolato
- nbpCOD non biodegradabile particolato
- nbsCOD non biodegradabile solubile

# COD e BOD

- ☞ Due diversi modi per misurare *indirettamente* il carbonio ossidabile (in forma ridotta)
- ☞ La differenza sta nel metodo di ossidazione
  - ☛ BOD: Ossidazione *biologica*, riproduce ciò che accade nell'ambiente naturale
  - ☛ COD: Ossidazione *chimica*, rende conto del trasferimento di elettroni, permette di effettuare i bilanci di massa
- ☞ Il BOD rappresenta una parte del COD
  - ☛ Spesso è anche chiamato *short-term COD*, rappresentando la componente *rapidamente degradabile* ad opera dei batteri eterotrofi
  - ☛ E' determinabile con metodi respirometrici
- ☞ In generale il rapporto BOD/COD  $< 1$  in misura non generalizzabile
  - ☛ BOD comprende  $S_A$ ,  $S_F$  e parte di  $X_S$



# Caratteristiche chimiche: MATERIALE ORGANICO

---

## Determinazione del TOC

- La misura del carbonio totale in un'acqua può essere considerata l'analisi più accurata tra quelle presentate. Tuttavia, il fatto che la tecnica è quasi esclusivamente strumentale (e costosa), BOD e COD rimangono i metodi più largamente utilizzati per la determinazione del contenuto organico.
- La validità dell'approccio ne fa prevedere comunque un sempre maggiore uso. La tecnica si basa sull'ossidazione chimica o ad alta temperatura in corrente di ossigeno di una quantità nota di campione e successiva determinazione tramite cella ad infrarossi dell'anidride carbonica prodotta.
- Le interferenze maggiori sono date dalla presenza di carbonati, i quali vengono decomposti a temperature intorno ai  $550^{\circ}\text{C}$  e quindi generano un errore per eccesso nella determinazione del carbonio organico. Ciò può essere evitato tramite opportuni pre-trattamenti del campione, ad esempio l'acidificazione a pH 2 prima dell'analisi, in modo da convertire queste sostanze a  $\text{CO}_2$  prima dell'analisi.

# Caratteristiche chimiche: MATERIALE INORGANICO

---

## Alcalinità

Per alcalinità si intende la capacità di un'acqua di tamponare protoni ( $H^+$ ). E' quindi indipendente dal pH, anche se spesso, nel parlato, si confonde l'alcalinità con la basicità. L'alcalinità corrisponde quindi alla determinazione globale di tutte le basi, forti e deboli, presenti nell'acqua, ossia idrossidi, carbonati e bicarbonati di cationi. Tra questi, i composti del calcio e magnesio sono indubbiamente i più comuni, ma anche borati, silicati, fosfati ed altri possono contribuire all'alcalinità totale di un'acqua.

La determinazione viene condotta per mezzo di pH-metro utilizzando una soluzione di acido preventivamente standardizzato (generalmente 0,1 N) fino a valore di pH prefissato.

L'unità di misura sono i  $gCaCO_3/l$ .

Normalmente l'acqua di scarico è alcalina sia per geo-chimismo sia a causa delle sostanze riversate negli scarichi domestici. Questa caratteristica è importante ai fini del processo di nitrificazione.

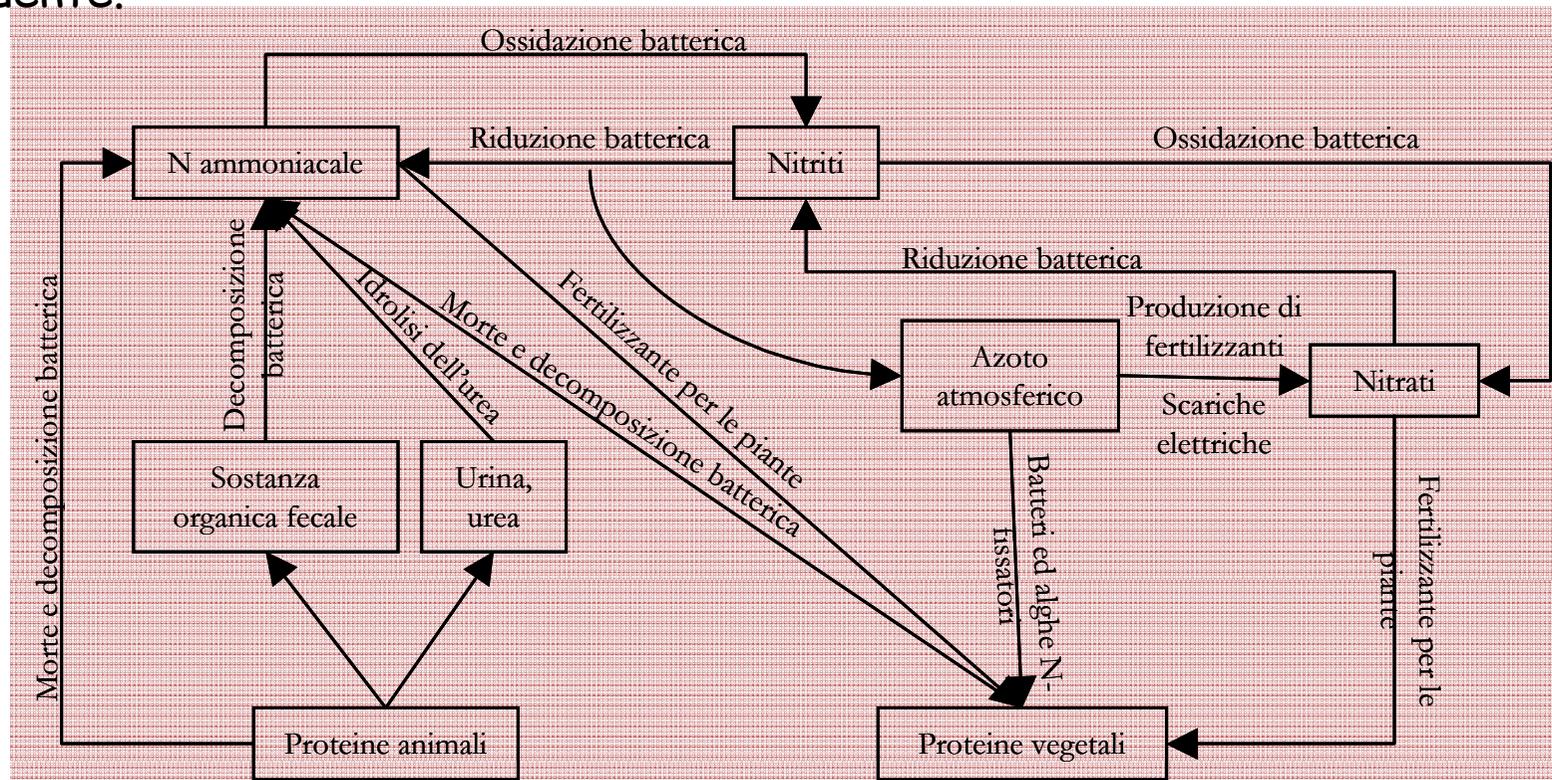


(7  $mgCaCO_3$  per mg N)

# Caratteristiche chimiche: MATERIALE INORGANICO

## Azoto

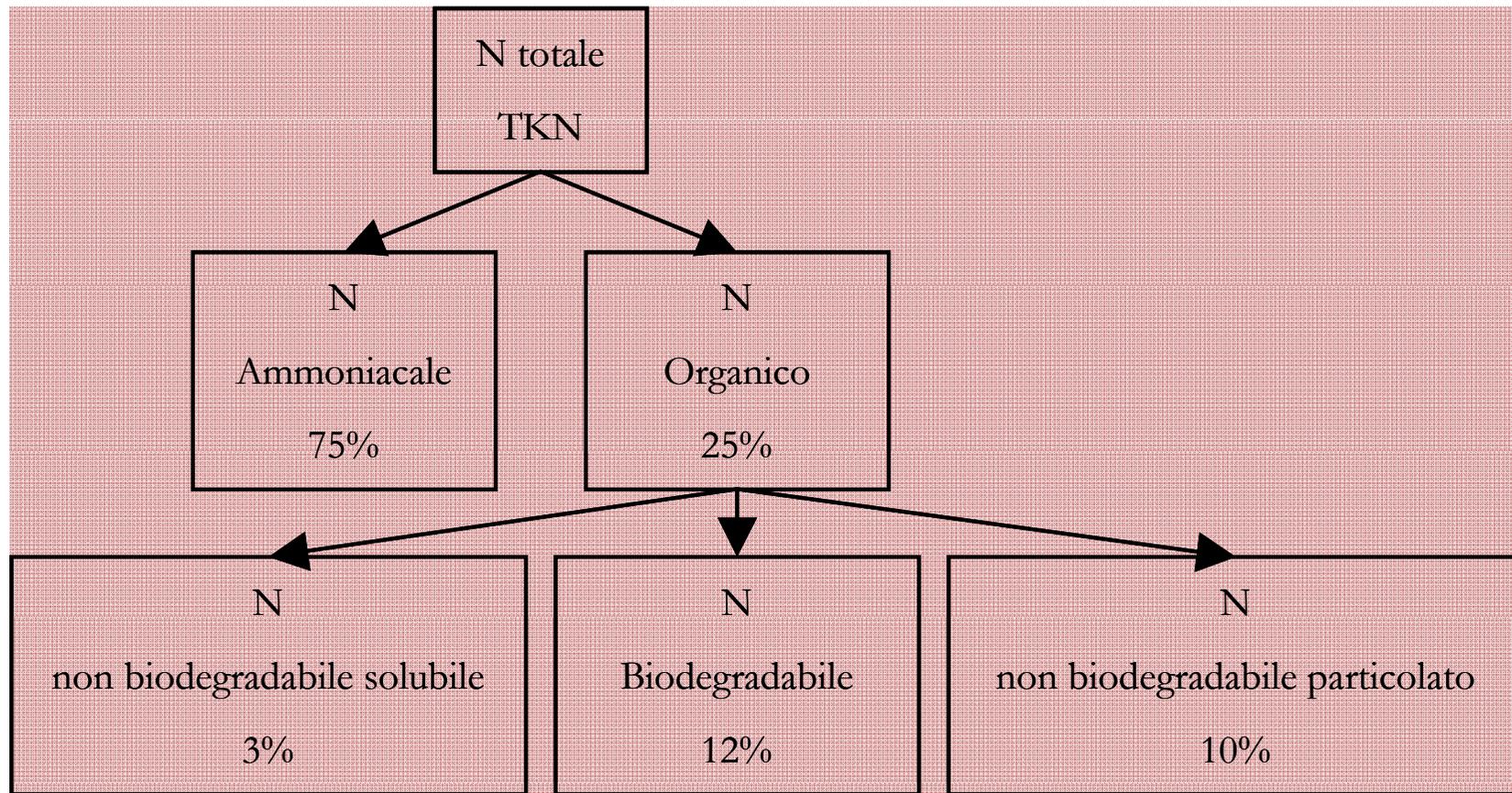
L'azoto è presente nelle acque di scarico in diverse forme: azoto organico (25% del totale), ammoniacale (circa il 75% ed oltre), più raramente, nitriti e nitrati. Le fonti relative ed i percorsi metabolici connessi sono riportati nello schema seguente.



# Caratteristiche chimiche: MATERIALE INORGANICO

---

Lo schema seguente riporta la ripartizione dell'azoto mediamente riscontrabile nei liquami domestici.



# Caratteristiche chimiche: MATERIALE INORGANICO

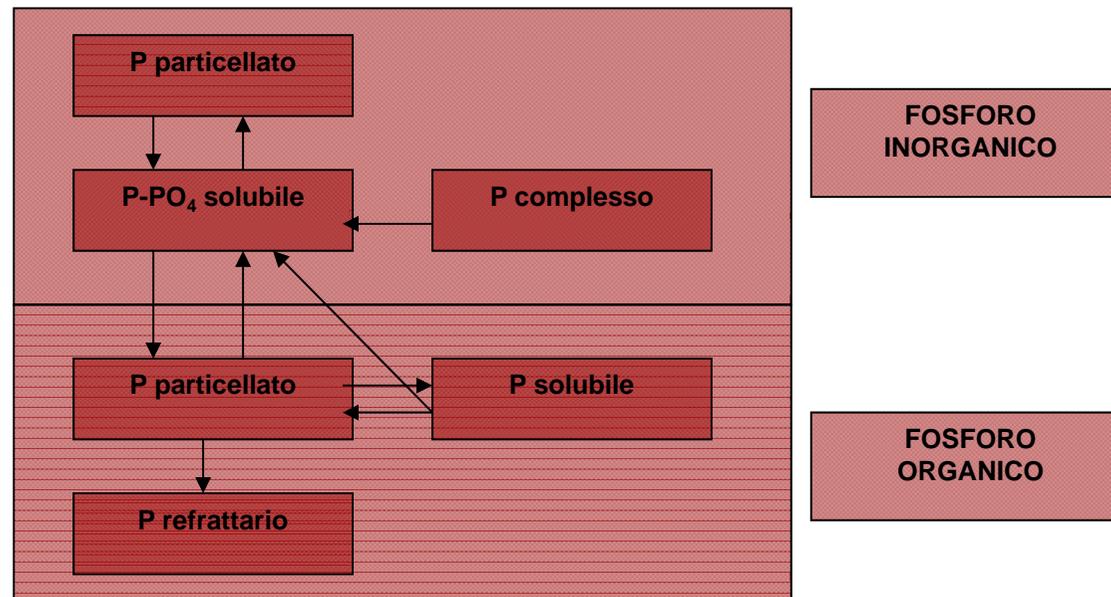
---

- ❖ La determinazione dell'ammonio avviene in genere per distillazione di campioni tamponati a pH 7.2 (per sale fosfato) e recupero in  $H_3BO_3$  e successiva determinazione spettrofotometrica, o, alternativamente mediante elettrodo ione-selettivo.
- ❖ Le determinazioni dell'azoto ridotto totale (organico + ammoniacale) si basano sul metodo di Kjeldahl, ossia la digestione del campione in ambiente acido per acido solforico e solfato di potassio e  $HgO$  (mercurio rosso) come catalizzatore. Si ha conseguente trasformazione dell'azoto organico in ammonio e si procede poi alla determinazione di quest'ultimo come sopra.
- ❖ L'azoto presente in forma ossidata, come nitrito, è determinabile per via colorimetrica, utilizzando la formazione di un complesso rosso misurabile a 543 nm. L'azoto presente in forma di nitrato è determinabile spettrofotometricamente direttamente nel campione a 220 nm, tuttavia la tecnica non è applicabile in maniera estesa ad acque con notevoli quantità di sostanze organiche disciolte. Più opportuna è la determinazione per mezzo della cromatografia liquida ionica.

# Caratteristiche chimiche: MATERIALE INORGANICO

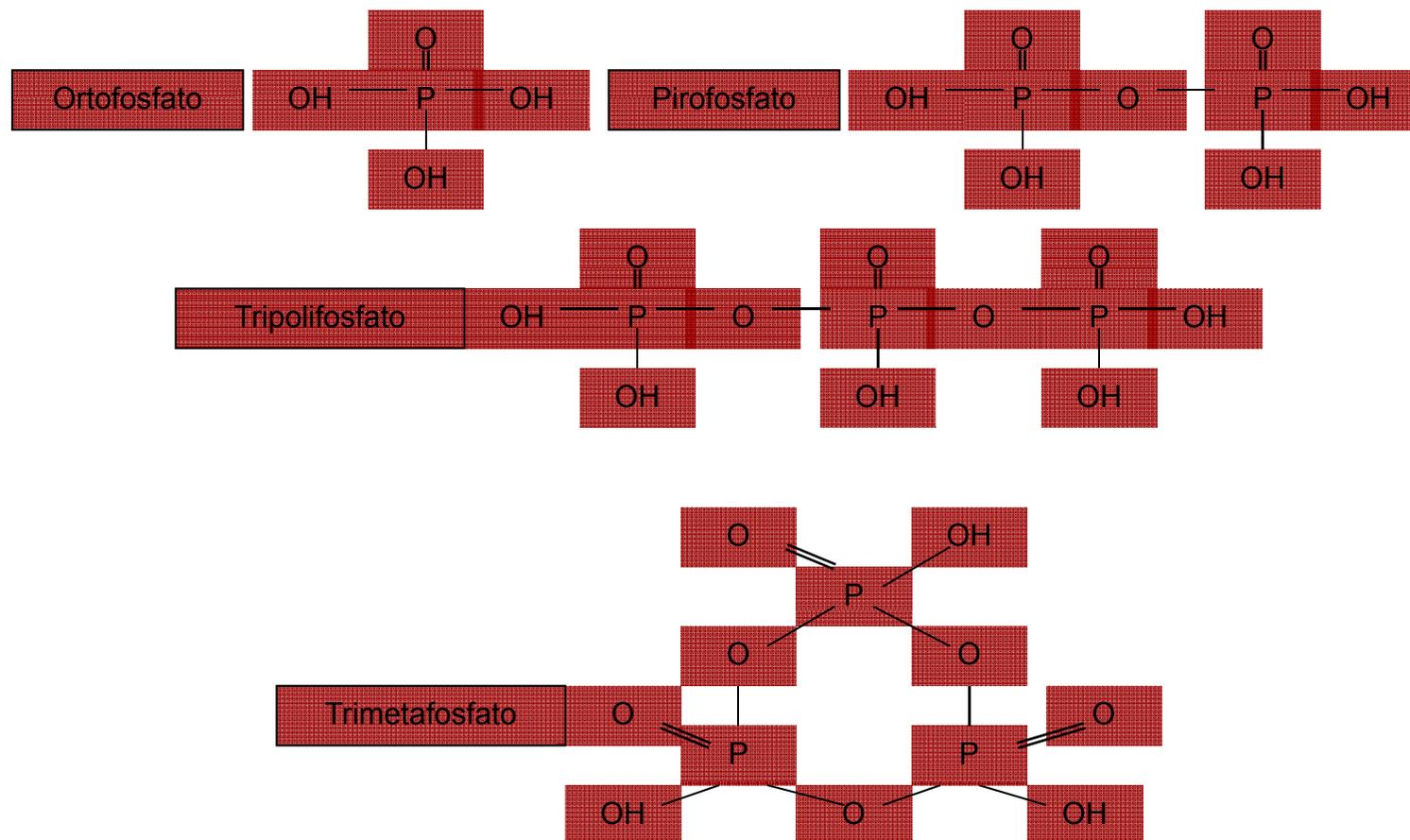
## Fosforo

- ❖ Analogamente all'azoto, il fosforo è un elemento fondamentale nella crescita di alghe ed altri organismi biologici.
- ❖ E' presente nelle acque di scarico sia in forma solubile che particellata ed in forma organica ed inorganica. Il fosforo organico è presente in quantità non superiore in genere al 10% del totale.
- ❖ Il fosforo inorganico è essenzialmente presente come polifosfati ed ortofosfati, con ripartizione nelle due forme anche molto variabile durante il giorno.
- ❖ Il fosforo è presente nelle acque in forma organica ed inorganica, solubile e particellata, in proporzioni variabili al mutare delle condizioni chimico-fisiche che regolano i complessi equilibri riportati nella figura seguente.



# Caratteristiche chimiche: MATERIALE INORGANICO

Tipiche concentrazioni di fosforo nelle acque (mg/l)	
Liquami urbani	3 – 6
Acque agricole di drenaggio	0.05 – 1
Acque superficiali	0.01 – 0.04



**In conclusione,**

**Un "abitante equivalente" civile produce circa 200-250 L al giorno di reflui caratterizzati mediamente da concentrazioni di COD, azoto e fosforo di 500 mg/L, 50 mg/L (come N) e circa 5 mg/L (come P).**

**I rapporti caratteristici sono quindi**

$$\text{COD:N:P} = 100:10:1$$

**Valori che ben si prestano al ricorso a processi biologici di depurazione operati da biomasse batteriche.**

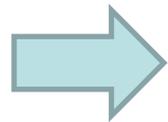
# **Produzione e caratteristiche dei reflui di cantina**

parameter	Berta <i>et al.</i> , 2003		Grismer <i>et al.</i> , 2003		Andreottola <i>et al.</i> , 2005		Cordioli, 2007		Typical		
	harvest	normal	harvest	normal	harvest	normal	harvest	normal	harvest	normal	
pH	3-6	3-6			3.9-8.2	4.0-11.4			4-6	6-8	
SS	mg l <sup>-1</sup>	200-800	100-400	1428±644	1042±251	692±815	722±740	250-550	70-300	700-900	250-500
VSS	mg l <sup>-1</sup>	150-700	80-350					180-400	40-120	600-800	200-450
BOD <sub>5</sub>	mg l <sup>-1</sup>	2500	2500							4000-6000	500-2000
TCOD	mg l <sup>-1</sup>	5000	4000	7406±2090	1721±439	7130±3533	6802±4982	4500-8000	300-2000	6000-8000	1000-3000
S-COD	mg l <sup>-1</sup>					5805±2906	5652±4560	4400-7800	250-1000	5000-7000	500-2000
N tot	mg l <sup>-1</sup>	5-40	10-50	43±31	159			50-150	9-60	60-100	50-80
TKN	mg l <sup>-1</sup>									30-50	30-50
N-NH <sub>3</sub>	mg l <sup>-1</sup>			37±28	118	21,2±24,8	18,2±27,2	5-10	1-3	10-30	20-30
N organic	mg l <sup>-1</sup>					25,1±28,8	29,2±22,7				
N-NO <sub>3</sub>	mg l <sup>-1</sup>			13.1±7.4	1.8±0.7			30-70	7-40	30-50	20-30
P tot	mg l <sup>-1</sup>	5-10	10-25					50-75	5-20	10-30	5-25
P-PO <sub>4</sub>	mg l <sup>-1</sup>					6,4±7,2	6,7±7,4				

## Frazionamento del COD .....

Fraction	Beck et al., 2005		Andreottola et al., 2007		Cordioli, 2007
	harvest	normal	harvest	normal	harvest
Total COD	100	100	100	100	100
Soluble COD	86	46	85	88	82-83
rb CODsol	85	31	73	81	76-80
nb CODsol	1	15	12	7	3-6
Particulate COD	14	54	15	12	17-18
sb CODpart	9	50	3	3	---
nb CODpart	5	4	12	9	---

*Oltre l'80% solubile, e per l'80% rapidamente biodegradabile nel periodo di vendemmia*



**Idoneo al  
trattamento  
biologico**

## Componenti organici

Parameter		Colin et al., 2005		Malandra et al., 2003		Cordioli, 2007		Mosteo et al., 2006		Agustina et al., 2008
COD	g l <sup>-1</sup>	14.6	10.9	1.3–5.8		2.1–4.4		3.3		
Soluble COD	g l <sup>-1</sup>	12.7	10.1	-		1.8–3.7		-		
→ Ethanol	g l <sup>-1</sup>	4.90	3.90	-		0.2–0.3		1.2		2.4-2.9
→ Glucose	g l <sup>-1</sup>	0.35	0.30	0–1.8		0.02–0.1		0.1		0.23-2.5
→ Fructose	g l <sup>-1</sup>	0.52	0.44	0–1.5		<0.01–0.1		0.1		0.27-2.5
Tartaric acid	g l <sup>-1</sup>	1.30	0.48	0–0.01		-		1.2		0.35-0.53
Malic acid	g l <sup>-1</sup>	0.07	0.06	0		-		-		
Lactic acid	g l <sup>-1</sup>	0.16	0.20	0–0.01		-		-		0.12-0.25
Succinic acid	g l <sup>-1</sup>	0.08	0.04	-		-		-		
Glycerol	g l <sup>-1</sup>	0.32	0.27	-		-		-		0.12-0.16
Acetic acid	g l <sup>-1</sup>	0.30	0.19	0.02-0.7		-		-		0.05-0.1

**Inoltre si hanno poli-fenoli, che possono presentare concentrazioni fino a 500 mg/l ed oltre e presentano limitata biodegradabilità ....**

## Altri costituenti: metalli ...

		Bustamante et al., 2005		Andreottola et al., 2007	
		average	range	range	average
<b>Suspended Solids</b>	g/L	5100	226-30300	281	213-320
<b>COD</b>	g/L	49100	738-296119	4720	3090-7438
<b>As</b>	mg/L	-	-	0.001-0.02	0.005
<b>Ba</b>	mg/L	-	-	0.22	0.05-1.36
<b>Cd</b>	mg/L	0.06	0.05-0.08	<0.005	<0.005
<b>Co</b>	mg/L	0.17	0.11-0.30		
<b>Cr</b>	mg/L	0.15	<0.02-0.72	0.05	<0.005-0.14
<b>Cu</b>	mg/L	0.79	<0.2-3.26	2.35	0.68-11.13
<b>Fe</b>	mg/L	12	1-77	-	-
<b>Hg</b>	mg/L	-	-	0.001	0.0003-0.002
<b>Mn</b>	mg/L	0.31	<0.2-1.75	0.16	0.06-0.77
<b>Ni</b>	mg/L	0.12	<0.2-0.65	0.06	0.01-0.10
<b>Pb</b>	mg/L	1.09	0.55-1.38	0.08	0.02-0.20
<b>Zn</b>	mg/L	0.58	0.09-1.40	0.96	0.14-4.03

## **In conclusione**

**Caratteristiche tipiche dei reflui di cantina sono:**

- ✓ **variabilità di portata e carico (stagionalità)**
- ✓ **acidità, pH < 6**
- ✓ **alto carico organico (COD fino a 10 g/L)**
- ✓ **elevata biodegradabilità (>85% del COD è solubile e dovuto a composti a basso peso molecolare)**
- ✓ **basso contenuto in nutrienti**
- ✓ **elevato rapporto COD/N (sempre > 30)**
- ✓ **contenuto in solidi non eccessivo (generalmente < 1 g/L)**

**Per tutti questi motivi le acque di cantina si prestano al trattamento per mezzo di sistemi biologici di depurazione**

**Il tipico destino di questi reflui (in Italia, Francia e Spagna) è:**

- ✓ scarico diretto in fognatura e trattamento con i reflui civili in impianti di depurazione centralizzati (vedi San Bonifacio);**
- ✓ Trattamento in azienda mediante sistemi a fanghi attivi o anaerobici (molto rari in Italia) e successivo scarico in fognatura o in corpo idrico superficiale (diverso livello di depurazione)**
- ✓ Spargimento in campo**