







IL BIOSSIDO DI CLORO





Caffaro S.p.A. ringrazia il Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento - Sezione Ambientale del Politecnico di Milano ed in particolare il Prof. Paolo Berbenni e suoi collaboratori per il prezioso contributo nella stesura della presente Monografia pubblicata nell' anno **2002**.

Il seguente documento è stato parzialmente aggiornato nel 2014 da Caffaro Brescia S.p.A.

Indice



CARATTERISTICHE CHIMICHE E CHIMICO-FISICHE

- Pag. 5 Proprietà fisiche.
- Pag. 5 Struttura molecolare e stabilità.
- Pag. 5 Solubilità e stabilità in soluzione acquosa
- Pag. 7 Proprietà ossidanti

GENERAZIONE DEL BIOSSIDO DI CLORO

- Pag. 8 Generazione a partire dal clorato.
- Pag. 9 Generazione a partire dal clorito
- Pag. 11 Apparecchiature per la generazione
- **Pag. 12** Purezza soluzione generata ed efficienza idraulica del generatore

CRITERI DI SICUREZZA PER LO STOCCAGGIO DEI REAGENTI

- Pag. 13 Il biossido di cloro
- Pag. 13 L'acido cloridrico
- Pag. 14 Il clorito di sodio
- Pag. 16 Consumo e stoccaggio dei reagenti
- Pag. 18 Dispositivi di sicurezza
- Pag. 18 Procedura per interventi di emergenza

REATTIVITÀ CON I COMPOSTI INORGANICI

- Pag. 18 Ferro e manganese
- Pag. 19 Alogenuri
- Pag. 19 Cianuri
- Pag. 20 Nitriti e solfuri

REATTIVITÀ CON I COMPOSTI ORGANICI

- Pag. 20 Composti alifatici e ciclici
- Pag. 21 Composti aromatici
- Pag. 23 Composti eterociclici azotati

PROPRIETÀ DISINFETTANTI

Pag. 24

TOSSICITÀ

- Pag. 27 Effetti del biossido di cloro e dei cloriti sulla salute
- Pag. 27 Posizione dell'OMS (2011)
- Pag. 28 Posizione dell' EPA

- Pag. 29 Trialometani totali (TTHM)
- Pag. 31 Bromato

ABBATTIMENTO DELLO IONE CLORITO

- Pag. 32 Utilizzo dei sali ferrosi
- Pag. 33 Utilizzo di GAC

APPLICAZIONI

- Pag. 35 Trattamento delle acque potabili
- Pag. 42 Trattamento delle acque reflue
- Pag.47 Trattamento delle acque di cartiera e della produzione della cellulosa
 - **Pag. 54** Trattamento delle acque di raffreddamento
 - **Pag. 60** Trattamento di disinfezione nell'industria alimentare
 - Pag. 61 Trattamento di candeggio chimico delle fibre tessili
 - Pag. 64 Trattamento di emissioni gassose

METODI ANALITICI

- **Pag. 66** Analisi di una soluzione concentrata di CIO₂
- Titolazione iodometrica
- Analisi dei cloriti e dei clorati
 - **Pag. 69** Analisi del biossido di cloro residuo nelle acque:
- Pag. 69 Metodo al rossoclorofenolo (CPR)
- Pag. 71 Metodo alla N,N-dietil-p-fenilendiammina (DPD)
- Pag. 73 Metodo colorimetrico al violetto cromo acido K (ACVK)
- Pag. 73 Analisi cromatografica
- Pag. 73 Metodo amperometrico

PREPARAZIONE IN LABORATORIO DEL BIOSSIDO DI CLORO

-Pag. 74

APPENDICE

Pag. 75 Domanda di biossido di cloro

ReaCH + BPR e CAFFARO Brescia S.p.A.

- Pag. 76

BIBLIOGRAFIA

- Pag. 82



CARATTERISTICHE CHIMICHE E CHIMICO-FISICHE

Proprietà fisiche

Il biossido di cloro (CIO₂) a temperatura ambiente è un gas più denso dell'aria, di colore giallo-verdastro, molto solubile in acqua e le cui principali proprietà fisiche sono riportate in Tabella 1.

TABELLA 1: Caratteristiche fisiche del biossido di cloro .

Peso molecolare	-	67,457
Punto di fusione	${\mathfrak C}$	- 59
Punto di ebollizione	${\mathfrak C}$	+ 11
Densità (liquido) a 0℃	kg/l	1,64
Densità (vapore)	g/l	2,4
Temperatura critica	${\mathfrak C}$	153
Tensione di vapore a 0℃	Torr	490
Entalpia di dissoluzione	kcal/mole	6,6
Entalpia di evaporazione	kcal/mole	6,52

Struttura molecolare e stabilità

La molecola del biossido di cloro, costituita da un atomo di cloro e da due atomi di ossigeno, possiede una struttura angolare in cui il legame Cl - O ha una lunghezza di 1,47 -1,48 Å, mentre l'angolo O - Cl - O ha un'ampiezza di 117,7 ± 1,7 gradi.

Il ClO₂, con un numero dispari di atomi di cloro e un elettrone non appaiato, può essere considerato come un radicale libero con la seguente struttura di risonanza:



La molecola del biossido di cloro inoltre, a causa dei 19 elettroni presenti negli strati di valenza dei suoi atomi, secondo la teoria di Lewis sulle molecole con numero dispari di elettroni, possiede proprietà paramagnetiche.

Il biossido di cloro in fase gassosa è molto

instabile: se presente in concentrazioni superiori al 10% in volume nell'aria, può diventare esplosivo. Una scarica elettrica o un aumento della temperatura possono innescare la reazione.

Per effetto della temperatura il CIO₂ si decompone secondo la reazione:

$$CIO_2 \longrightarrow \frac{1}{2} CI_2 + O_2 + 98,2 \text{ kJ}$$
 (1)

La decomposizione del CIO2 gassoso viene accelerata dalla luce, che viene assorbita ad una lunghezza d'onda di 365 nm. La fotodecomposizione, con un rendimento quantico di 2 moli/Einstein, avviene, nel caso di CIO₂ gassoso secco, secondo il seguente meccanismo:

A sua volta il triossido di cloro (CIO₃) si dimerizza:

$$2CIO_{3} \longrightarrow CI_{2} + 3O_{2} \qquad (6)$$

In presenza d'umidità, la fotodecomposizione del cloro gassoso porta alla formazione di una miscela di acidi: HCIO , HCIO₂, HCIO₃ e HCIO₄.

<u>Solubilità e stabilità in soluzione</u> acquosa

La solubilità del biossido di cloro in acqua è molto elevata, superiore a quella del cloro e dell'ozono.

La solubilità di un gas viene espressa mediante la concentrazione di gas disciolto



all'equilibrio tra fase gassosa e fase disciolta.

Per la legge di Henry la quantità di gas che si discioglie in un dato volume di liquido, a temperatura costante, è direttamente proporzionale alla pressione che il gas esercita sul liquido:

$$C_{eq} = K_H \cdot P_G$$

dove: C_{eq} è la concentrazione del gas disciolto nel liquido all'equilibrio; K_H è la costante di Henry (in funzione della natura del sistema gas-liquido e della temperatura considerata); P_G è la pressione parziale del gas sul liquido.

In Tabella 2 si riportano i valori della costante di Henry in funzione della temperatura.

TABELLA 2: Valori della constante di Henry in funzione della temperatura .

Temperatura (℃)	Costante di Henry Кн (g/l mmHg)
10 ℃	16,43
15 ℃	13,43
20 ℃	11,05
25 ℃	9,15
30 ℃	7,63
35 ℃	6,39
45 ℃	4,57

Le curve di Figura 1 forniscono i valori di concentrazione del ClO₂ al variare della temperatura e della pressione parziale. La solubilità del ClO₂ non è influenzata dall'eventuale presenza di cloro nell'acqua. Nell'intervallo di valori di pH che caratterizzano le acque potabili (e cioè tra 6 e 8), il biossido di cloro non subisce idrolisi, ma rimane in soluzione come gas disciolto, in quanto la reazione:

$$2CIO_2 + H_2O \longrightarrow HCIO_2 + HCIO_3$$
 (7)

è spostata a sinistra e la costante di equilibrio, a 20℃ è:

$$K = --- = 1.2 * 10^{-7}$$
 $[CIO_2]^2$

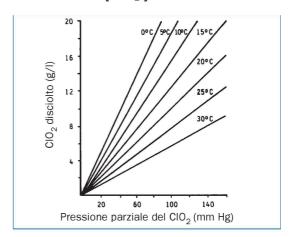


Figura 1: Solubilità del biossido di cloro in acqua

In ambiente basico si ha invece il disproporzionamento del biossido di cloro in clorito e clorato secondo la reazione:

$$2CIO_2 + 2OH^{-} \leftrightarrow CIO_2^{-} + CIO_3^{-} + H_2O$$
 (8)

La reazione non è completa se non a valori di pH superiori a 11 ove si ha:

$$ClO_2 + e^- \leftrightarrow ClO_2^-$$
 (9)

$$CIO_2 + 2OH^{-} \leftrightarrow CIO_3^{-} + e^{-} + H_2O$$
 (10)

 $2\text{CIO}_2 + 2\text{ OH}^- \leftrightarrow \text{CIO}_2^- + \text{CIO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ (11) Studi condotti da Emerich hanno dimostrato che la cinetica della reazione (8) può essere accelerata in presenza di ioni carbonato e fosfato. A concentrazioni di 5-10 mg/l e a pH = 12 il biossido di cloro persiste in soluzione come gas disciolto per un periodo che va da 20 minuti a 3 ore. Negli impianti che prevedono trattamenti di addolcimento la concentrazione del biossido di cloro deve essere, pertanto, mantenuta al minimo durante le fasi di addolcimento e ricarbonatazione.



La presenza di ioni ipoclorito (CIO) provoca il disproporzionamento del biossido di cloro a pH moderatamente basico, secondo la reazione:

$$2CIO_2 + 2OH^{-} + CIO^{-} \rightarrow CI^{-} + 2CIO_3^{-} + H_2O$$
 (12)

La presenza di ioni clorito (CIO_2) ha un'influenza minore; tuttavia in combinazione all'ipoclorito accelera la perdita di biossido.

Nella pratica queste osservazioni hanno una certa importanza, in quanto la stabilità delle soluzioni acquose di biossido di cloro è legata alla purezza del medesimo.

Inoltre la decomposizione del biossido di cloro in soluzione acquosa è favorita dalla luce ed in questo caso i prodotti di decomposizione sono principalmente gli ioni cloruro (Cl) e clorato (ClO3):

$$2CIO_3 + hv + H_2O \rightarrow HCIO_3 + HCI + 2O$$
 (13)

La luce blu e le radiazioni UV sono efficaci nella fotodecomposizione del biossido di cloro; la velocità di reazione è determinata dall'intensità luminosa.

Una soluzione acquosa di biossido di cloro deve pertanto essere mantenuta in recipienti chiusi, a basse temperature e al riparo dalla luce perché si mantenga stabile. Una moderata acidificazione (pH = 6) può favorire la stabilità, evitando il disproporzionamento del biossido di cloro.

Proprietà ossidanti

Il biossido di cloro è un ossidante, il cui stato di ossidazione può essere ridotto in diversi modi, a seconda delle condizioni del sistema e della natura dell'agente riducente. In soluzione acquosa si possono avere le seguenti reazioni con i rispettivi E

calcolati a 25℃:

$$CIO_2 + e^- \leftrightarrow CIO_2$$
 $E_0 = 0.95 \text{ V (14)}$
 $CIO_2 + 4e^- + 4H^+ \leftrightarrow CI^- + 2H_2O E_0 = 0.78 \text{ V(15)}$

$$CIO_{2} + 5e^{-} + 4H^{+} \leftrightarrow CI^{-} + 2H_{2}O \quad E_{0} = 1,51 \text{ V}(16)$$

Entrambe le reazioni dipendono dal pH e generalmente per le acque potabili vale la (14). Va osservato che per protonazione dello ione clorito, si forma acido cloroso:

$$CIO_2 + H^{\dagger} \longleftrightarrow HCIO_2$$
 (17)

che, visto il suo potenziale di ossidazione, è considerato un forte agente ossidante:

$$HCIO_{2} + 3H^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow Cl^{-} + 2H_{2}O E_{0} = 1,57 V (18)$$

In Tabella 3 vengono riportati i valori del potenziale redox (E₀) di alcune specie chimiche ossidanti normalmente coinvolte nei processi di disinfezione.

TABELLA 3: Potenziali redox standard (E₀)

REAZIONI	Potenziale redox	(Volt)
HCIO ₂ + 3H ⁺ + 4e ⁻	\leftrightarrow Cl + 2H ₂ O	1,57
CIO ₂ + 4H ⁺ + 5e ⁻	\leftrightarrow Cl + 2H ₂ O	1,51
HCIO + H ⁺ + 2e ⁻	$\leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
Cl ₂ + 2e ⁻	↔ 2CI	1,36
HBrO + H ⁺ + 2e ⁻	\leftrightarrow Br + H ₂ O	1,33
O ₃ + H ₂ O + 2e ⁻	\leftrightarrow O ₂ + 2OH $^{-}$	1,24
Br ₂ + 2e	↔ 2Br¯	1,07
HIO + H + 2e	$\leftrightarrow 1 + H_0$	0,99
CIO ₂ (aq) + e	\leftrightarrow CIO_2^-	0,95
CIO ⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻	\leftrightarrow Cl ⁻ + 2OH ⁻	0,90
CIO 2 + 2H2O + 4e	\leftrightarrow Cl ⁻ + 4OH ⁻	0,78
$NH_2CI + H_2O + 2e^{-}$	← NH ₃ + Cl ⁻ + OH ⁻	0,75
l ₂ + 2e ⁻	← 2I − − − − − − − − − − − − − − − − − −	0,54
Come si può ved	ere dalla seguenza d	ρi

Come si può vedere dalla sequenza dei



potenziali di ossido-riduzione riportati, il biossido di cloro non reagisce con i bromuri liberando bromo, a differenza di ozono, cloro e ipoclorito. Per ulteriori informazioni in merito alla reattività del biossido di cloro con gli alogenuri, si veda il capitolo "Reattività con i composti inorganici".

Grazie alla sua struttura radicalica il CIO₂ si comporta in primo luogo come un accetto-re di elettroni e quindi come ossidante, a differenza del cloro e dell'acido ipocloroso che si comportano come ossidanti ma danno anche luogo a reazioni di addizione e sostituzione (e quindi a reazioni di clorurazione). Per il biossido le reazioni sono sostanzialmente la (14), la (15) e quindi la (16), mentre per il cloro gas e l'ipoclorito sono:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HCIO + HCI$$
 (19)
 $HCIO + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ (20)
 $HCIO + RH \rightarrow RCI + H_2O$ (21)
 $Cl_2 + RH \rightarrow RCI + HCI$ (22)

In generale l'azione clorurante del cloro, e quindi dell'acido ipocloroso, fu trascurata per molto tempo; oggi nel campo delle acque potabili c'è invece molta attenzione su questo aspetto, per gli inconvenienti che derivano dalla formazione di sottoprodotti organoalogenati nei trattamenti di disinfezione.

Il problema dei cloro-organici, ed in particolare dei trialometani (THM), aveva una dimensione tale da far proclamare già nel 1975, al congresso di Oak Ridge nel Tennessee, la necessità di trovare alternative al cloro per i trattamenti di disinfezione delle acque; questa necessità fu ribadita da autorevoli studiosi fra cui B. Hileman con la nota "The Chlorination Question".

In seguito è stata riconfermata la pericolosità degli alorganici e si sono sviluppate ricerche per conoscere meglio i meccanismi della loro formazione e le possibilità di veicolazione e accumulo nella catena alimentare.

Della pericolosità dei sottoprodotti di disinfezione del cloro e dell'ipoclorito, se ne parlerà anche nel capitolo "Reattività con i composti organici".

GENERAZIONE DEL BIOSSIDO DI CLORO

Il biossido di cloro essendo un gas relatiinstabile. esplosivo concentrazioni nell'aria superiori al 10% in volume, non può essere compresso e liquefatto, pertanto deve essere generato "in situ" e solubilizzato in acqua. Le soluzioni di biossido iniziano quindi ad essere rischiose a concentrazioni uguali o superiori a 30 g/l. Le soluzioni diluite (da 1 a 3 g ClO₂/l) possono invece essere maneggiate con sicurezza e sono stabili nel tempo. I fattori che possono alterare la stabilità di queste soluzioni sono il pH, le eventuali impurezze presenti, il calore e la Esistono numerosi processi di produzione del CIO2 per applicazioni a scala reale; in sintesi, il biossido di cloro può essere ottenuto o per ossidazione del clorito o per riduzione del clorato.

Generazione a partire dal clorato

La preparazione a partire dal clorato viene generalmente adottata per produzioni di biossido di cloro in elevate quantità (come nel caso della sbianca della cellulosa o della produzione industriale del clorito di sodio) in quanto richiede un'attrezzatura piuttosto complessa e pone problemi di sottoprodotti, di investimenti e di conduzione. Esistono due categorie di processi a partire dal clorato e si differenziano per le condizioni operative, i sottoprodotti di reazione e la purezza del



biossido ottenuto. La fattibilità da un punto di vista economico dipende dalla possibilità di riutilizzo dei sottoprodotti. Si riportano di seguito le reazioni principali dei due processi di produzione del biossido a partire da clorato:

$$2\mathsf{CIO}^{\text{-}}_{3} + 4\mathsf{HCI} \rightarrow 2\mathsf{CIO}_{2} + \mathsf{CI}_{2} + 2\mathsf{H}_{2}\mathsf{O} + 2\mathsf{CI}^{\text{-}}(23)$$

che porta alla formazione di ClO₂ e Cl₂ in rapporto molare 2/1, e:

$$2CIO_{3}^{-} + H_{2}SO_{4} + SO_{2} \rightarrow 2CIO_{2} + 2HSO_{4}^{-}$$
 (24)

che viene accompagnata dalla seguente reazione secondaria, con formazione di cloro:

$$2CIO_{1} + 5SO_{2} + 4H_{2}O \rightarrow CI_{2} + 2HSO_{4} + 3H_{2}SO_{4} (25)$$

Generazione a partire dal clorito

I processi di generazione del CIO_2 a partire dal clorito sono sicuramente i più impiegati nel campo del trattamento delle acque.

A partire dal clorito, il biossido di cloro può essere ottenuto sia per azione del cloro, sia per azione di un acido forte.

Generazione con clorito e cloro

Due sono i processi di produzione del biossido di cloro per ossidazione del clorito di sodio con cloro: uno utilizza il cloro in soluzione acquosa, sotto forma di acido ipocloroso, l'altro utilizza cloro allo stato gassoso in forma molecolare.

I primi sistemi di produzione del biossido Con questo metodo era possibile ottenere di cloro consistevano nel semplice pompaggio di una soluzione di clorito di sodio in una di cloro. Le due soluzioni reagiscono secondo la reazione:

Con questo metodo era possibile ottenere produzioni accettabili di ClO2 solo con un eccesso di cloro del 200-300% rispetto alla richiesta stechiometrica della reazione (26). La soluzione di biossido di cloro così ottenuta contiene però elevate concentrazioni di cloro.

La presenza di acido ipocloroso, dovuta alla dissociazione del cloro:

$$CI_{2} + H_{2}O \leftrightarrow HCIO + HCI$$
 (27)

dà luogo alla seguente reazione secondaria:

$$2CIO_{2} + HCIO + H_{2}O \rightarrow 2CIO_{3}^{-} + 2H^{+} + HCI (28)$$

con la produzione di clorati.

La tossicità potenziale delle sostanze organiche clorurate, prodotte dalla reazione del cloro con le sostanze umiche presenti nelle acque, ha indotto a ricercare metodi di produzione di biossido di cloro privo o con piccole quantità di cloro molecolare.

Per ridurre l'eccesso di cloro da utilizzare, e quindi il cloro residuo presente nella soluzione finale di biossido di cloro, la soluzione di cloro da utilizzare non deve contenere meno di 4 g/l di cloro, come indicato nel grafico di Figura 2.

Come già accennato, la produzione del biossido di cloro può essere realizzata anche facendo reagire soluzioni concentrate di clorito di sodio con cloro gassoso sotto vuoto; in questo caso, la soluzione di biossido di cloro prodotta contiene cloro residuo inferiore al 5% della concentrazione di biossido ottenuta.

Questo processo, se da una parte consente elevati rendimenti di produzione e un basso contenuto di cloro residuo, dall'altra presenta il grave svantaggio di impiegare il cloro gassoso con notevoli implicazioni in termini di pericolosità e di complessità dell'impianto.



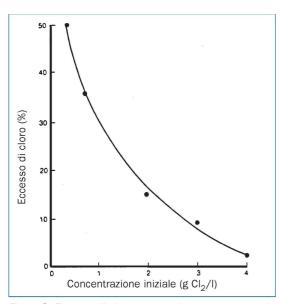


Figura 2: Eccesso di cloro necessario per una conversione pari al 95% del clorito di sodio in biossido di cloro

Una alternativa all'utilizzo del cloro gassoso può essere la generazione di cloro nascente tramite la miscelazione di una soluzione di ipoclorito di sodio con una di acido cloridrico. In questo modo viene eliminato il problema dello stoccaggio di cloro molecolare, sostituito da serbatoi atti a contenere le due soluzioni.

I vantaggi di questa soluzione sono le più alte capacità di produzione di biossido e la possibilità di utilizzare preesistenti serbatoi di ipoclorito di sodio. Lo svantaggio è invece quello di avere una più complicata gestione degli stoccaggi dei tre prodotti legati alla logistica dei rifornimenti.

Generazione con clorito e acido cloridrico

Questo processo è il più comunemente impiegato nel campo del trattamento delle acque, data la semplicità di funzionamento e la disponibilità sul mercato delle apparecchiature necessarie. Esso risponde alle più svariate esigenze di utilizzo, di sicurezza, affidabilità e facilità di

conduzione.

La preparazione del biossido di cloro viene effettuata mediante acidificazione del clorito secondo la reazione:

$$5CIO_2^- + 4H_3O^+ \rightarrow 4CIO_2 + CI^- + 6H_2O$$
 (29)

L'acido cloridrico introducendo lo ione Clnel sistema è più favorevole di altri acidi; la più comune produzione di biossido di cloro si realizza utilizzando clorito di sodio e acido cloridrico secondo la reazione:

La cinetica della reazione (30) non è nota, ma la velocità di reazione risulta inferiore a quella della reazione del clorito con il cloro (26).

La reazione principale può essere accompagnata dalle seguenti reazioni secondarie :

$$4HCIO_2 \rightarrow 2CIO_2 + HCIO_3 + HCI + H_2O$$
 (31)

$$5CIO_2^- + 2H^+ \rightarrow 3CIO_3^- + CI_2 + H_2O$$
 (32)

$$4ClO_2^- + 4H^+ \rightarrow 2Cl_2 + 3O_2 + 2H_2O$$
 (33)

La soluzione di biossido di cloro che si ottiene può quindi contenere cloro e clorati, oltre ai previsti cloruri.

Opportune condizioni operative consentono di produrre soluzioni di CIO_2 prive di CI_2 e con piccole quantità (inferiori al 5%) di CIO_3^- .

Rese elevate, con una produzione di biossido di cloro il più possibile vicina a quella teorica (4 moli di ClO₂ per 5 moli di NaClO₂ impiegate) possono essere ottenute:

- con l'impiego di un eccesso di HCI, il che significa operare, praticamente, con quantità in peso di clorito di sodio e acido cloridrico pressoché uguali (acido cloridrico in eccesso del 300% rispetto al quantitativo stechiometrico);
- controllando il pH che deve essere mantenuto al di sotto di 0,5; a pH = 1 la



reazione è molto lenta e si ha solo una parziale conversione del clorito;

-mediante l'utilizzo di acqua addolcita per la diluizione del clorito in quanto la precipitazione dei carbonati rallenta la reazione;

-assicurando una miscelazione adeguata, essenziale per una buona resa di produzione.

Alcuni studi hanno evidenziato l'effetto della temperatura sulla cinetica della reazione (30) di produzione del biossido di cloro. In particolare, quando il ClO₂ viene prodotto a basse concentrazioni (10÷20 g/l), la velocità di reazione può decrescere notevolmente (fino a un fattore 3) passando da 20℃ a 10℃.

Apparecchiature per la generazione del biossido di cloro

Le apparecchiature per la generazione in loco del biossido di cloro sono chiamate "generatori" o "produttori". La generazione avviene a partire da soluzioni di clorito di sodio ed acido cloridrico, a due livelli diversi concentrazione. La scelta concentrazione dei reattivi da impiegare è in funzione della produttività oraria richiesta; per generatori con una produttività al di sotto di 500 g ClO₂/h vengono normalmente impiegati reagenti diluiti, mentre potenzialità maggiori vengono impiegati i reagenti concentrati.

Le ragioni sono le seguenti:

-per i piccoli generatori (al di sotto di 500 g ClO₂/h), è piuttosto difficile gestire con precisione volumi molto piccoli di reagenti,

- per i grandi generatori (al di sopra di 500 g ClO₂/h), le ragioni sono relative agli elevati volumi dei reattivi in gioco.

Se si usassero in questi casi reagenti diluiti si avrebbe a che fare, ovviamente, con volumi ancora più elevati comportanti, come

problemi di volumi conseguenza, stoccaggio oltre ad inconvenienti di natura economica legati ai costi di trasporto dei reagenti necessari. Per reagenti concentrati si intendono soluzioni di clorito di sodio al 25% o 31% e di acido cloridrico al 32-34 %, mentre per reagenti diluiti si intendono soluzioni di clorito al 7.5% ed acido cloridrico al 9%. La reazione avviene all'interno di una camera di reazione, progettata per resistere ad una pressione di 10 Bar, con un volume tale da garantire un tempo di permanenza idoneo in funzione della tecnologia prescelta . A seconda del tipo di generatore, i reagenti (e l'eventuale acqua di diluizione) vengono spinti od aspirati nella camera di reazione. Nel caso in cui vengano utilizzati reagenti concentrati, un terzo flussimetro regola la portata dell'acqua di diluizione.

La quantità di biossido prodotta dipende dalla quantità dei reagenti utilizzati e, quindi, nel primo caso dalla frequenza di pulsazione delle pompe e nel secondo caso dall'apertura delle valvole dei singoli reagenti.

Nel caso in cui sia necessario che la quantità di biossido da produrre debba seguire l'andamento di una variabile esterna (ad esempio la portata dell'acqua da trattare e/o la concentrazione di biossido nel tempo), i generatori possono essere asserviti sia ad un segnale ad impulsi che ad un segnale 4÷20 mA, che va ad agire sugli organi di controllo della portata dei generatori.

In alcuni generatori di tipo a pressione, inoltre, la camera di reazione ed il "piping" a contatto con la soluzione di biossido di cloro sono contenuti in un box chiuso dove, per mezzo di un estrattore temporizzato, viene ricambiata periodicamente l'aria; questo per rispondere alle più severe normative riquardanti la sicurezza.

La variazione di temperatura dei reattivi determina una variazione di densità e di



viscosità degli stessi. Considerando che i dosaggi per la produzione di CIO₂ sono effettuati a volume costante, si hanno variazioni di dosaggio (quindi della quantità di CIO₂ prodotta) che possono eventualmente essere compensate con aggiustamenti manuali. Tutti i generatori sono dotati di sistemi di rilevazione delle anomalie di funzionamento che provvedono a bloccare la produzione di biossido quando vengono a mancare le condizioni di sicurezza.

<u>Purezza della soluzione generata e</u> efficienza idraulica del generatore .

La purezza della soluzione generata e l'efficienza idraulica del generatore sono due parametri distinti . Il rendimento di un generatore è dato dal rapporto tra la quantità di biossido di cloro prodotta e quella teorica sulla base della reazione peraltro già descritta:

$$5NaClO_2+ 4HCl \rightarrow 4ClO_2+ 5NaCl + 2H_2O$$
 (34)
1,676 g + 0,54 g \rightarrow 1 g + 1,08 g + 0,133 g

Una conversione teorica del 100% si ha quando da 1,676 g di $NaClO_2$ si ottiene 1 g di ClO_2 . Il rapporto stechiometrico R= $HCl/NaClO_2$ è pari a 0,54/1,676 = 0,32, mentre quello utilizzato nella pratica varia fra 0,85 e 1,2 e quindi con 1 g di $NaClO_2$ si fa reagire ad esempio, 1 g di HCl (anziché 0,32 g) .

Purezza della soluzione generata

Questo parametro ha una valenza igienico –sanitaria e gestionale . La purezza della soluzione generata (η) viene calcolata nel modo sequente:

$$\eta = \frac{\text{CIO}_2 \text{ prodotto}}{\text{CIO}_2 \text{ teorico}} \times 100 \tag{35}$$

dove: "CIO2 prodotto" è la concentrazione

effettiva in g/l o mg/l di biossido di cloro determinata per via analitica; "CIO₂ teorico" è la somma, sempre in g/l o mg/l, del biossido di cloro realmente generato e del biossido di cloro che si sarebbe prodotto se tutto il clorito avesse reagito completamente e/o non avesse formato Cl₂ e NaCIO₃ secondo le reazioni già note:

$$2CIO_2^- + 6e^- + 8H^+ \rightarrow CI_2 + 4H_2O$$
 (36)

$$CIO_{2}^{-} + H_{2}O \rightarrow CIO_{3}^{-} + 2e^{-} + 2H^{+}$$
 (37)

Dai risultati delle determinazioni analitiche, e tenendo conto della stechiometria delle reazioni (34), (36) e (37), è possibile pertanto la conversione in ClO₂ delle quote di clorito di sodio non reagito, di clorato di sodio e cloro formatisi applicando le seguenti formule:

 CIO_2 da $NaCIO_2$ non reagito = mg/I $NaCIO_2$ * 0,5966 CIO_2 da CI_2 = mg/I CI_2 *1,5222 CIO_2 da $NaCIO_3$ = mg/I $NaCIO_3$ * 0,5071

La formula (35) per il calcolo della purezza diventa pertanto:

$$\eta = \frac{A}{A + B + C + D}$$
(38)

dove

 $A = CIO_2$ effettivamente prodotto

B = CIO₂ corrispondente alla quota di clorito che non ha reagito

C = ClO₂ corrispondente alla quota di clorito che ha formato cloro

D = CIO₂ corrispondente alla quota di clorito che ha formato clorato

Efficienza idraulica del generatore

Questo parametro ha una valenza essenzialmente gestionale.

L'efficienza idraulica del generatore viene calcolata a partire dai seguenti dati:

- portata dell'acqua di diluizione al generatore,



- portata della soluzione di clorito di sodio,
- concentrazione della soluzione di biossido di cloro in uscita dal generatore

come indicato in "Esempio di calcolo dell'efficienza del generatore" di seguito riportato . L'efficienza dei generatori è funzione della tecnologia applicata e della corretta manutenzione eseguita . Inoltre và evidenziato che con alcune tecnologie i due parametri (purezza della soluzione generata

ed efficienza idraulica) possono non essere costanti all'interno di tutto l'intervallo di capacità nominale del generatore : in particolare quando utilizzato a basse capacità rispetto al valore massimo nominale a causa dei tempi di residenza della soluzione di biossido generato all'interno della camera di reazione .

ESEMPIO DI CALCOLO DELL'EFFICIENZA IDRAULICA DEL GENERATORE

È possibile calcolare l'efficienza di un generatore a partire dai seguenti dati:

portata dell'acqua di diluizione in uscita dal generatore, espressa in l/h (a) portata della soluzione di clorito di sodio, espressa in l/h (b) e con concentrazione, espressa in g/l, ricavata dall'analisi (d)

L'efficienza del generatore è data dalla seguente formula:

$$\eta = \frac{\text{CIO}_2 \text{ prodotto}}{\text{CIO}_2 \text{ teorico}} * 100 = --- * 100$$

dove:

E è la produzione di ClO₂ in uscita dal generatore, espressa in g/h, **F** è la quantità di ClO₂ teorica, espressa in g/h.

La quantità teorica di ClO₂ è la seguente:

$$F = \frac{b c}{1.676}$$
 g ClO₂ /h

mentre la produzione in uscita dal generatore è la seguente:

$$\mathbf{E} = \mathbf{d} \cdot \mathbf{a} \quad (g \text{ ClO}_2 / h)$$

CRITERI DI SICUREZZA PER LO STOCCAGGIO DEI REAGENTI

Il biossido di cloro

Il biossido di cloro viene prodotto e utilizzato sotto forma di soluzione acquosa, per i motivi riportati al paragrafo "Generazione del biossido di cloro".

I problemi di sicurezza sono, infatti, legati all'esplosività del biossido quando

nell'aria è presente in concentrazione superiore al 10% in volume. Nel grafico di Figura 12 è riportata la correlazione tra la concentrazione della soluzione di biossido e la percentuale di biossido di cloro nell'aria in equilibrio con tale soluzione, a diverse temperature. Pertanto deve essere messa in atto ogni cautela per evitare la formazione di sacche di gas. Per motivi di sicurezza, quindi i generatori sono



progettati in modo da operare in condizioni di sicurezza. Pertanto ciò comporta che i generatori funzionanti a clorito di sodio e acido cloridrico, se alimentati da soluzioni

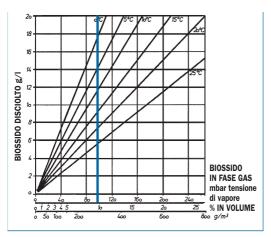


Figura 12: Concentrazione al limite di esplosività delle soluzioni di CIO. al variare della temperatura

commerciali (es. HCl al 33% e NaClO₂ al 25% o 31%), siano dotati di un opportuno circuito di diluizione. Tutti i generatori devono essere equipaggiati di sistemi di dosaggio e/o misura dei reagenti e dell'eventuale acqua di diluizione. Questi devono essere in grado di bloccare il funzionamento del generatore in caso di anomalie (per esempio la mancanza di uno dei reagenti). Il gas prodotto in soluzione acquosa può evaporare facilmente ed è percettibile nell'aria a concentrazioni tra 1,4 e 1,7 ppm con un odore pungente, simile a quello del cloro. Concentrazioni di CIO2 nell'aria prossime a 4,5 ppm in volume possono provocare irritazioni delle vie respiratorie, l'inalazione prolungata provocare edemi polmonari . Il valore limite di esposizione nell'ambiente di lavoro (TLV-TWA) è di 0,1 ppm / 0,28 mg/m³ ed (STEL -15 min) è di 0,3 ppm.

Le apparecchiature di generazione e di distribuzione del biossido di cloro devono

essere pertanto sistemate in locali provvisti di adequata ventilazione. In prossimità del generatore, in caso di fughe gassose o perdite di soluzioni, devono essere disponibili od al seguito degli operatori adeguati dispositivi protezione individuali (es. maschera antigas, quanti in gomma, occhiali, calzature). Inoltre è opportuno che sia posizionata una doccia integrata con lava-occhi . I materiali che vengono a contatto con le soluzioni concentrate di biossido di cloro sono normalmente in polivinilidenfloruro (PVDF) policloruro di vinile (PVC) rigido, sono da evitare ferro , rame e le sue leghe e sostanze chimicamente riducenti . A tutela dell'ambiente circostante in caso di perdite di soluzione di biossido assorbire con sabbia o argilla e diluire con acqua.

L'acido cloridrico

E' un liquido fumante all'aria quando è in concentrazione superiore al 20% in volume. E' un acido forte che attacca la maggior parte dei metalli liberando idrogeno. In prossimità del serbatoio di stoccaggio, in caso di fughe vapori o perdite, devono essere disponibili od al seguito degli operatori adeguati dispositivi individuali (es. protezione maschera antigas. guanti in gomma, occhiali. calzature). Inoltre è opportuno che sia posizionata una doccia integrata con lavaocchi in caso di sversamenti o travasi . L'acido cloridrico. fornito mediante autocisterne, viene normalmente scaricato con una pompa centrifuga in materiale polimerico, con tenuta meccanica semplice esterna o a trascinamento magnetico. Particolare attenzione deve essere rivolta alla protezione delle pompe contro il "a secco" e contro il funzionamento funzionamento a mandata chiusa. Se addizionato al clorito di sodio in soluzione



concentrata. provoca l'immediata formazione di biossido di cloro che, se non degasato, può provocare la rottura del serbatoio. I rischi di tale incidente sono legati solitamente all'inversione durante lo scarico delle bocchette dei serbatoi di stoccaggio dei reagenti in fase di fornitura degli stessi. E' bene pertanto predisporre bocchette di diametro diverso per il carico dei due reagenti, oppure dispositivi di controllo quali un pH-metro con allarme e blocco della pompa di scarico. Uno dei serbatoi di stoccaggio dell'acido cloridrico e del clorito di sodio è riportato in Figura 13. Le tubazioni per cloridrico possono essere di l'acido materiale plastico, come pure le valvole. E' preferibile che le tubazioni critiche, sia per la pressione che per la possibilità di urti, quali quelle di collegamento, siano di materiale plastico rinforzato con fibra di vetro o meglio di acciaio rivestito internamente con materiale plastico. Il serbatoio di stoccaggio può essere in poliestere di tipo bisfenolico o vinilestere (PRFV), o, per i piccoli stoccaggi, in polietilene (PE): normalmente richiedono periodici controlli di sicurezza . Invece in caso di grandi serbatoi (superiori a 20 m³ di capacità) il PVC rinforzato in poliestere (PVC+PRFV) e l'acciaio ebanitato sono certamente più sicuri, anche se più costosi. Assolutamente da evitare il poliestere in caso di possibile utilizzo di acido cloridrico inquinato da acido fluoridrico attaccando le fibre di vetro del rinforzo del serbatoio, potrebbe provocarne il collasso. L'acido cloridrico inquinato da fluoridrico, inoltre, crea problemi anche al generatore di biossido (attacco delle parti in vetro). Il serbatoio deve essere dotato di tubo di troppo pieno con la funzione di sfiato e di un indicatore di livello atto a gestire in sicurezza le operazioni di riempimento.

I gas saturi di HCI prima di essere scaricati devono essere lavati in trappola fumi ad acqua .

Il serbatoio deve essere alloggiato in una vasca di contenimento di volume pari a quello del serbatoio stesso più il 10% e rivestita in materiale resistente all'acido (manto bituminoso a base di gomma, piastrelle o resina poliestere). La base della vasca deve avere una pendenza tale da consentire l'evacuazione delle acque piovane tramite un pozzetto, nel quale può essere installato un rivelatore di eventuali perdite di prodotto (es. un conduttimetro). Una valvola piombata e cieca può agevolare il recupero di emergenza di grosse perdite. L'intero sistema dovrà fornito cartellonistica essere di sicurezza.

Il clorito di sodio

Il prodotto viene commercializzato in stato solido (cristalli di colore bianco) ottenuti da soluzioni acquose industrialmente prodotte. La concentrazione in sostanza attiva nei cristalli è circa 80% a causa della comburenza del prodotto e per i pericoli derivanti . Il clorito di sodio è pertanto commercializzato principalmente in soluzione acquosa limpida di colore giallo chiaro (al 25-31 %) ovvero nella fase in cui viene industrialmente prodotto con maggiore grado di purezza . Le soluzioni presentano diversi vantaggi : facilitano la manipolazione, evitano la presenza di polveri irritanti ed i pericoli derivanti dalla preparazione per l'utilizzo finale. Tali soluzioni alle basse temperature possono cristallizzare. La soluzione più utilizzata quella al 25% cristallizza a temperatura inferiore - 7°C.

Il clorito di sodio soluzione è un ossidante e, pertanto, non deve venire a contatto né con materiali organici quali gomma, carta, paglia e legname, né con sorgenti di calore. Se accidentalmente

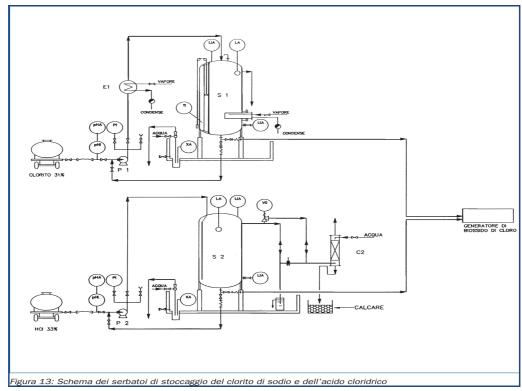


miscelato con acidi dà luogo alla formazione di ClO₂ in condizioni che potrebbero risultare pericolose per la sicurezza del personale e dell'ambiente.

I materiali compatibili con il clorito di sodio in soluzione sono: il PVC, il polietilene, il poliestere bisfenolico, il vinilestere, l'acciaio inox AISI 316 L in quanto il clorito può provocare corrosione nella zona saldatura. I serbatoi di stoccaggio possono essere realizzati con tutti questi materiali; il più economico per grandi volumi è il bisfenolico, poliestere verniciato esternamente per evitare degrado da UV. Deve invece essere evitato il contatto con ferro, rame e sue leghe, alluminio, caucciù naturale o sintetico. Uno schema dei serbatoi di stoccaggio del clorito di sodio e dell'acido cloridrico è riportato in Figura 13. Le caratteristiche costruttive della vasca di contenimento e del serbatoio di stoccaggio sono le stesse indicate per l'acido cloridrico, a parte il rivestimento antiacido. Oltre all'attrezzatura per la protezione individuale del personale addetto alla manipolazione (guanti, occhiali, indumenti protettivi idonei), i locali devono essere ventilati e provvisti di acqua corrente per lavaggi immediati in caso di contatto accidentale con il prodotto.

Consumo e stoccaggio dei reagenti

Il consumo di reagenti ed il relativo dimensionamento dei serbatoi per lo stoccaggio sono in funzione del dosaggio di biossido di cloro e della portata di acqua da trattare. A titolo di esempio vengono valutati i volumi di stoccaggio dei reagenti nel caso di impiego del CIO₂ nel trattamento di post-disinfezione di un acquedotto di medie dimensioni.





ESEMPIO DI CALCOLO DEL CONSUMO DI BIOSSIDO DI CLORO E DEI VOLUMI DI STOCCAGGIO

Consumo di biossido di cloro

dosaggio di $\rm CIO_2=0.25~mg/l$ portata dell'acqua da trattare = 5.400 m³/h consumo di $\rm CIO_2=0.25~x~5400=1350~g/h=1.350~kg/h$

Consumo di reagenti

Per produrre 1 g di ClO₂ (con una resa di generazione del 95%) impiegando <u>soluzioni</u> <u>concentrate</u> di:

 $\rm NaClO_2$ al 25% (306 g/l $\rm\,d_{15^{\circ}C}$ = 1,22 kg/l) e HCl al 32% (371 g/l $\rm\,d_{15^{\circ}C}$ = 1,16 kg/l)

il consumo dei reagenti è:

 $\begin{array}{lll} \text{HCI} = & & \text{6 mI} \\ \text{H}_2\text{O} = & & \text{18,4 mI} \\ \text{NaCIO}_2 = & & \text{6 mI} \end{array}$

con un rapporto in peso, $R = HCI / NaCIO_2$ = 0,95 (R teorico = 0,32), pari a un eccesso di HCl del 300% rispetto a quello stechiometricamente richiesto.

Per produrre 1 g di ${\rm CIO}_2$, con una resa di generazione del 95%, impiegando <u>soluzioni diluite</u> di:

il consumo dei reagenti è:

 $\begin{array}{lll} \mbox{HCI} = & 23,6 \ \mbox{mI} \\ \mbox{H}_2\mbox{O} = & \mbox{non richiesta} \\ \mbox{NaCIO}_2 = & 23,6 \ \mbox{mI} \end{array}$

con R in peso = 0,97 pari ad un eccesso di HCl del 300%.

Volumi di stoccaggio dei reagenti concentrati I volumi di stoccaggio dei reagentii concentrati, nell'ipotesi di rifornimento mensile, sono:

 $NaClO_2$ al 25% = 6x32.400x30x0,001 = 5830 litri HCl al 32% = 6x32.400x30x0,001 = 5830 litri

Volumi di stoccaggio dei reagenti diluiti

I volumi di stoccaggio dei reagenti diluiti, nell'ipotesi di rifornimento settimanale, sono:

NaClO₂ al 7,5% = 23,6 x 32.400 x 7 = 5350 litri HCl al 9% = 23,6 x 32.400 x 7 = 5350 litri

Calcolo per la diluizione dei reagenti

Il volume d'acqua necessario alla diluizione delle soluzioni concentrate per raggiungere le concentrazioni richieste, a seconda del tipo di generatore utilizzato, viene calcolato mediante la relazione:

$$V_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}} = \left[\begin{array}{c} \mathsf{C}_{\mathsf{i}} \\ \hline \mathsf{C}_{\mathsf{F}} \end{array} - \! \mathbf{1} \, \right] \! \cdot \mathsf{V}_{\mathsf{i}}$$

dove:

C_i = concentrazione iniziale del reagente

C_F = concentrazione finale del reagente

V_i =volume iniziale del reagente concentrato

V_{H₂O}=volume d'acqua richiesto



Dispositivi di sicurezza.

Nei pressi dei serbatoi devono essere collocati alcuni presidi di sicurezza personale ed ambientale in caso di incidenti relativi alla manipolazione del sodio clorito, dell' acido cloridrico e del biossido di cloro, quali:

- guanti protezione chimica adeguati ;
- occhiali;
- maschera facciale con filtro universale;
- doccia di emergenza integrata lava-occhi;
- bottiglie per soluzioni oculari ;
- il locale del generatore può essere dotato di sensore di fughe di biossido e/o di un dispositivo di apertura ritardata della porta, con marcia del ventilatore durante il tempo di apertura ritardata;
- all'esterno del locale va messo un pulsante arresto EMERGENZA, che toglie tensione a tutto l'impianto;
- nei pressi del generatore e dei punti di utilizzo è bene tenere dei contenitori con del sodio solfito cristalli, da utilizzare per neutralizzare gli spandimenti di biossido;

Procedura per interventi di emergenza

Le situazioni di emergenza dell'impianto sono relative unicamente alla eventualità che si verifichino delle perdite di reagenti o di soluzione di biossido nell'ambiente.

Perdita di reagenti.

Ogni intervento deve essere attuato evitando, nel modo più assoluto, che l'acido ed il clorito vengano in contatto fra di loro al di fuori del generatore. *In caso di perdita di acido cloridrico* si interviene come segue:

- Indossare i dispositivi individuali protettivi prescritti.
- Premere il pulsante di EMERGENZA, in modo da togliere tensione all'impianto.
- -Chiudere le valvole di linea .
- Lavare con abbondante acqua, in caso di piccola perdita, oppure gettare acqua fino ad eliminare la fumosità dell'acido e,

successivamente, recuperare integralmente la soluzione acida.

- Lavare con abbondante acqua (dopo il recupero della soluzione).

In caso di perdita di clorito si interviene come segue:

- Indossare i dispositivi individuali protettivi prescritti .
- Premere il pulsante di EMERGENZA, in modo da togliere tensione all'impianto.
- Chiudere le valvole di linea.
- Lavare con abbondante acqua, in caso di piccola perdita, oppure recuperare integralmente la soluzione.
- Lavare con abbondante acqua (dopo il recupero della soluzione).

Perdita di soluzione di CIO₂.

In caso di perdita di soluzione di biossido di cloro si interviene come segue :

- Indossare i dispositivi individuali protettivi prescritti
- Premere il pulsante di EMERGENZA, in modo da togliere tensione a tutte le apparecchiature.
- Chiudere le valvole di linea dei reagenti .
- Cospargere la perdita di soluzione di biossido con sodio solfito in cristalli.
- Lasciar fluire l'acqua di diluizione nella linea del biossido per alcuni minuti.
- Chiudere la valvola generale dell'acqua.
- Chiudere le valvole dei punti di utilizzo.
- Cospargere con altro sodio solfito o sodio tiosolfato la chiazza formata dalla perdita.
- Lavare con abbondante acqua.

Le indicazioni di dispositivi di sicurezza e procedure emergenza qui riportate non sostituiscono quelle derivanti da analisi di rischio ed HAZOP impianto specifiche per ogni installazione.

REATTIVITÀ CON I COMPOSTI INORGANICI

Ferro e manganese



Come indicato dai potenziali redox delle coppie Fe³⁺ / Fe²⁺ e Mn⁴⁺ / Mn²⁺ e cioè:

$$Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+} E_0 = 0,77 V$$
 (39)
 $Mn^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow Mn^{-} E_0 = 0,37 V$ (40)

$$Mn^{-} + 2e \leftrightarrow Mn^{-} E_0 = 0.37 V$$
 (40)

e del potenziale redox della coppia $CIO_2/CIO_2^{-1} E_0 = 0.95 \text{ V}$, gli ioni Fe^{2+} e Mn^{2+} vengono ossidati dal biossido di cloro con la formazione, rispettivamente, di idrossido ferrico e biossido di manganese che essendo molto poco solubili precipitano. Le reazioni di ossido-riduzione a pH 7 sono le seguenti:

$$CIO_2 + Fe^{2+}$$
 \rightarrow $Fe^{3+} + CIO_2$ (41)
 $Fe^{3+} + 3OH$ \rightarrow $Fe(OH)_3$ (42)

$$2CIO_2 + Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2CIO_2 + MnO_2 + 4H^+ (43)$$

L'ossidazione completa a Cl⁻ si ha per valori di pH superiori a 7.

I consumi teorici di CIO2 sono: 1,2 mg di ClO₂ per mg di Fe²⁺ ossidato 2,45 mg di ClO₂ per mg di Mn²⁺ ossidato

Risulta inoltre vantaggioso il fatto che le velocità di reazione di ossidazione con biossido di cloro sono piuttosto elevate, maggiori di quelle che si avrebbero utilizzando il cloro. La capacità del biossido di ossidare il ferro ed il manganese, e quindi tramite la precipitazione di sottrarli all'acqua, è particolarmente sfruttata nel trattamento delle acque destinate al consumo umano. La presenza di questi ioni, infatti, altera le caratteristiche organolettiche delle acque, conferendo sostanzialmente un inopportuno sapore e colore. Una notevole presenza di inoltre, provoca una eccessiva proliferazione di ferro-batteri nel sistema di distribuzione delle acque potabili.

Alogenuri

I potenziali standard delle semireazioni in cui intervengono gli alogenuri ed i loro ossidanti coniugati sono:

$$E_{0 \text{ HCIO/CI-}} = 1,49 \text{ V}$$
 $E_{0 \text{ HBrO/Br-}} = 1,33 \text{ V}$ $E_{0 \text{ BrO /Br-}} = 0,70 \text{ V}$

 $E_{0 \text{ HIO/I-}} = 0.99 \text{ V}$ $E_{0 \text{ IO-/I-}} = 0.49 \text{ V}$ i quali, confrontati con il potenziale della coppia CIO_2/CIO_2 (E₀ = 0,95 V), mostrano che cloruri e bromuri non possono essere ossidati dal biossido di cloro, mentre gli ioduri vengono ossidati secondo la reazione:

$$2CIO_2 + 2I^{-} \rightarrow I_2 + 2CIO_{2}$$
 (44)

In ambiente acido gli ioduri vengono ossi-dati rapidamente dai cloriti:

$$CIO_2 + 4 I^T + 4H^T \rightarrow 2I_2 + CI^T + 2H_2O$$
 (45)
L'agente ossidante in questo caso è probabilmente l'acido cloroso $HCIO_2$ il cui potenziale redox è $E_{OHCIO_2/CI} = 1,56 V$.

Cianuri

I cianuri sono ossidati a cianati dal biossido di cloro secondo la reazione:

 $CN + 2CIO_2 + 2OH \rightarrow CNO + 2CIO_2 + H_2O (46)$ con un consumo teorico di 5,19 mg di ClO₂ per mg di CN ossidato. La successiva ossidazione dei cianati avviene ad una accettabile solo in condizioni debolmente acide (pH = 6) secondo le seguenti reazioni:

$$2CNO^{-}+6CIO_{2}+2H_{2}O \rightarrow 2CO_{2}+N_{2}+6CIO_{2}^{-}+4H^{+} (47)$$

$$10CNO^{-}+6CIO_{2}+4H^{+} \rightarrow 10CO_{2}+5N_{2}+6CI^{-}+2H_{2}O (48)$$

Nel caso di complessi cianurati di metalli bivalenti (per esempio Zn2+ e Cd2+) la reazione è:

$$Me(CN)_4^{2-} + 8CIO_2 + 10 OH^- \rightarrow 4CNO^- + 8CIO_2^- + Me(OH)_2 + 4H_2O$$
 (49)

Nel caso di complessi cianurati del rame (Cu⁺) si ha un comportamento differente, in quanto anche lo ione clorito interviene nell'ossidazione:

L'ossidazione dei complessi cianurati del



nichel e del cobalto è piuttosto difficile, mentre i complessi cianurati del ferro non vengono ossidati. In questo caso il biossido di cloro agisce solo ossidando il metallo che costituisce il complesso, cioè si passa da complesso cianurato ferroso a complesso cianurato ferrico.

Nitriti e solfuri

Il biossido di cloro è in grado di ossidare i nitriti secondo la reazione:

$$2CIO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow 2CIO_2 + 2H + NO_3$$
 (53) ed i solfuri secondo la reazione:

$$2CIO_2 + 2S^{2-} \rightarrow 2CI + SO_4^{2-} + S$$
 (54)

Nella reazione (54) alcuni fanno intervenire la massima capacità ossidativa del biossido di cloro ($ClO_2 + 5e^- \rightarrow Cl^-$).

REATTIVITÀ CON I COMPOSTI ORGANICI

In linea generale il biossido di cloro in soluzioni molto diluite reagisce con i differenti composti disciolti secondo una cinetica del 2° ordine del tipo:

$$v = k [CIO_2][soluto]$$

dove: v è la velocità della reazione; k è la costante di velocità; $[CIO_2]$ e [soluto] rappresentano rispettivamente la concentrazione del biossido di cloro e del soluto. Dalle costanti di velocità k_{CIO2} ($M^{-1}s^{-1}$) riportate in Figura 14 , si può desumere che la reattività del biossido di cloro è elevata per:

-i composti fenolici, le ammine secondarie e terziarie non protonate ed i composti organosolforati, mentre è praticamente nulla per:

-i composti organici insaturi, gli aromatici con gruppi poco o non attivati, i chetoni, i chinoni e i carbossilati,

l'ammoniaca, le ammine primarie, l'urea e la maggior parte degli amminoacidi.

Figura 14: Scala di reattività del biossido di cloro

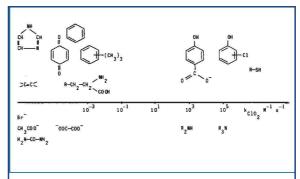


Figura 14: Scala di reattività del biossido di cloro rispet to ad alcuni composti organici

rispetto ad alcuni composti organici.

Composti alifatici e ciclici

Composti insaturi

Il biossido di cloro reagisce molto lentamente con gli idrocarburi insaturi. Per quanto concerne il meccanismo di reazione, sono stati effettuati studi su soluzioni ad elevate concentrazioni. E' stato rilevato per esempio che l'ossidazione con biossido di cloro del cicloesene porta alla formazione di cicloesenone e di 3-clorocicloesene mediante un meccanismo che fa intervenire un radicale allilico:

Altri prodotti identificati sono tipici della

clorazione, dovuti probabilmente all'azione dell'acido ipocloroso, liberato dal ClO₂, sul cicloesene o il cicloesenone:

2-clorocicloesano-1one



Composti ossigenati e solforati

Gli acidi carbossilici risultano poco reattivi nei confronti del biossido di cloro, così pure gli alcoli a pH neutro se non in particolari condizioni (temperatura elevata, ambiente acido, eccesso di ClO₂).

Le aldeidi risultano stabili in soluzioni molto diluite, quali sono le acque potabili .

Alcuni composti, quali il parathion (un insetticida organofosforato), vengono al contrario ossidati dal biossido di cloro, più rapidamente che con il cloro in ambiente neutro.

Il parathion viene ossidato a paraoxon il quale idrolizza a pH 9 con velocità superiore a quella del parathion, con la formazione di p-nitrofenolo.

Composti azotati

$$o_2$$
N \longrightarrow o_2 P \longrightarrow o_2 N \longrightarrow

Le ammine secondarie e terziarie, come si è visto (Figura 14), presentano una buona reattività con il biossido di cloro. Le velocità di reazione, più elevate per le terziarie, sono le seguenti:

dietilammina $k_2 = 10^3 M^{-1} s^{-1}$ trimetilammina $k_2 = 10^5 M^{-1} s^{-1}$ trietilammina $k_3 = 2 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$

La cinetica di reazione è determinata dalla reazione intermedia di acquisizione di un elettrone dell'azoto da parte del CIO₂ a dare clorito, essendo la più lenta.

La reazione globale di ossidazione della trietilammina a dietilammina è la seguente:

 $N(C_2H_5)_3+2CIO_2+H_2O\rightarrow HN(C_2H_5)_2+CH_3CHO+2CIO_2^-+2H^+(55)$

Il meccanismo descritto è generalmente valido per le ammine terziarie e secondarie che possiedono degli atomi di idrogeno in posizione della funzione azotata.

La velocità di reazione dipende dalla densità elettronica sull'azoto: più l'azoto è acido (tende a liberare H⁺) più la velocità di reazione è elevata. E' questo il motivo per cui le ammine protonate non reagiscono al biossido di cloro.

Gli amminoacidi che non contengono gruppi reattivi come la glicina, l'alanina o la fenilalanina, non reagiscono con il biossido di cloro, almeno nelle condizioni di trattamento delle acque potabili. D'altra parte anche gli amminoacidi contenenti gruppi reattivi con il ClO_2 vengono ossidati solo in condizioni debolmente acide. La cistina viene ossidata a pH=3,5 prima a cistina bisulfossido, quindi ad acido cisteico . La tirosina viene ossidata a pH=4,5 a dare una forma pseudochinonica e altri composti clorati non identificati.

La reattività con questi amminoacidi, che costituiscono i principali componenti delle proteine, spiega la capacità virucida e battericida del biossido di cloro, (vedi anche il paragrafo "Proprietà disinfettanti").

Composti aromatici

La reattività del biossido di cloro nei confronti dei composti aromatici, in linea generale, dipende dalla presenza di gruppi attivi sull'anello.

Come si può vedere dai dati di Tabella 4, ricavati per soluzioni concentrate, si desume che la reattività del biossido di cloro, valutata attraverso la domanda di ClO₂, è nulla per composti come il nitrobenzene.



TABELLA 4: Domanda di CIO₂ per composti aromatici **Domanda di CIO**

	Domanda d	I CIO ₂	
COMPOSTO	mole mole ⁻¹		pH=7,9-8,3
	1 mn	1h	24h
NH ₂	2,4	3,1	3,4
N(CH ₃) ₂	2,6	3,6	5,6
OH (C2H5)2	2,2	3,6	5,2
NH ₂	4,5	5,9	6,8
NH ₂	4,0	6,2	7,0
NH ₂ -OH	1,9	2,0	2,0
OH OH			0
OH OH	5,2	6,6	7,0
NO ₂	5,6	6,1	6,8
NO ₂ -OH	5,5	5,7	6,2
			0
Net	1,5	2,0	2,0

I fenoli e i composti fenolici

La presenza dei fenoli nelle acque potabili è dovuta a contaminazioni di origine industriale. Tali composti, anche se presenti in concentrazione dell'ordine dei microgrammi per litro, conferiscono all'acqua cattivi odori e sapori.

Come si è detto i fenoli reagiscono rapidamente con il CIO_2 ; la costante di velocità per il fenolo a 25°C in ambiente neutro è k = $2 \div 4.10^4$ M⁻¹ s⁻¹.

L'azione del biossido di cloro sui composti fenolici può differenziarsi con la formazione di composti diversi; si può avere:

- 1) la formazione di chinoni o clorochinoni o
- 2) la rottura dell'anello aromatico con la formazione di composti alifatici.
- 1) Il primo caso interessa i monofenoli non sostituiti in posizione para e gli idrochinoni:

Nonostante l'azione del biossido di cloro sia in primo luogo ossidante, in questo caso essa può essere accompagnata da una leggera clorazione con formazione di composti organoclorurati.

2) Il secondo caso interessa i monofenoli in cui l'atomo di carbonio è sostituito in posizione para (es. il p-cresolo), i difenoli ed i trifenoli con i gruppi idrossilici in posizione orto e meta (es. resorcinolo, pirogallolo etc.):

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

La rottura dell'anello aromatico per ossidazione da parte del CIO₂ porta alla formazione di acidi carbossilici e anidride carbonica.



Composti aromatici monociclici

I risultati degli studi condotti sull'ossidazione dei composti aromatici con biossido di cloro vengono riportati in Tabella 5, ove sono elencati i prodotti di ossidazione finora identificati per alcuni composti aromatici monociclici .

Composti eterociclici azotati

I composti eterociclici dell'azoto sono composti ad anello in cui uno degli atomi di carbonio è sostituito da un atomo di azoto.

TABELLA 5: Ossidazione di alcuni composti aromatici monociclici con biossido di cloro: prodotti di ossidazione identificati

COMPOSTO	Prodotti identificati
NH ₂	NH
CH3, CH3	0 0 HO OC CO OH
OH NH 2	со он но ос со он , со ₂ , мн ₄ +
HO NH 2	CO OH HO OC CO OH CO CO OH CO CO OH CO
OH WH 2	, AH, *
OH NO 2	со он но ос со он со он но ос н н но ос н н н н
NO NO 2	CO OH HO OC CO OH CO ON NO 3
-	(C1) 0

Il pirrolo

E' presente nella struttura di molti composti naturali, quali la clorofilla e l'emoglobina. Il biossido di cloro è molto attivo nei confronti del pirrolo; tra i prodotti di ossidazione sono stati identificati alcuni composti ossigenati e clorati .

L'attacco dell'anello pirrolico e la conseguente disattivazione della clorofilla rendono il biossido efficace nel controllo della crescita algale.

La piridina

E' un composto da cui deriva l'acido nicotinico, un componente chiave del coenzima NAD (nicotinammide adenina dinucleotide) responsabile della respirazione cellulare.

La piridina è un composto stabile con il quale il biossido di cloro non reagisce.

L'atrazina e la simazina

L'atrazina e la simazina, utilizzati in agricoltura come diserbanti, sono stati ritrovati quali contaminanti nelle acque di falda. Il biossido di cloro reagisce molto lentamente con questi composti .

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

L'ossidabilità degli IPA da parte del biossido di cloro è stata studiata e confrontata con quella del cloro .

I risultati riportati in Tabella 6 mostrano che, a fronte di una scarsa reattività del naftalene e del fluorantene, gli altri IPA vengono ossidati rapidamente dal biossido di cloro, che risulta essere più selettivo rispetto al cloro.

Il biossido infatti si comporta essenzialmente da ossidante, mentre il cloro può dar luogo a reazioni di addizione e sostituzione, con conseguente formazione di organoclorurati.



TABELLA 6: Ossidazione degli idrocarburi policiclici aromatici: tempi di reazione per l'eliminazione del 50% degli IPA

COMPOSTO	CIO ₂	Cl ₂
Benzo (a) pirene	0,17	17
Antracene	0,15	60
Benzo (a) antracene	1	30
Pirene	90	-
Benzo (e) pirene	200	20
Naftalene	non reagisce	400
Fluorantene	non reagisce	900

Concentrazione degli IPA: 1-10 µg/l Concentrazione del disinfettante: 1 mg/l

Per questo l'ossidazione dell'antracene e del benzopirene avviene molto più rapidamente con il biossido di cloro, che con il cloro. I prodotti di reazione sono chinoni e fenoli, oltre a composti clorurati in tracce.

PROPRIETA' DISINFETTANTI

Il biossido di cloro presenta un buon potere battericida, virucida, sporicida e alghicida e come tale viene utilizzato per la disinfezione delle acque e per inibire la crescita delle alghe. Le proprietà ossidanti e disinfettanti del biossido rimangono pressoché inalterate in un ampio intervallo di pH (da 4 a 10) a differenza del cloro e del bromo. le cui forme attive sono notevolmente influenzate dal pH, come indicato nella Figura 15.

Le curve di Figura 16 mostrano l'efficacia di alcuni disinfettanti nell'abbattimento del 99% di due diverse popolazioni a 15℃: dell'E. coli (a) e del Poliovirus 1 (b). Dai grafici si può rilevare che nell'inattivazione del Poliovirus 1 l'efficacia del biossido di cloro a pH 7 è pressoché equivalente a quella del cloro a pH 6 nella forma di acido ipocloroso (HCIO); mentre il cloro risulta più efficace del CIO₂ per l'inattivazione dell' E. coli . Sotto forma di ione ipoclorito (CIO¹) e di

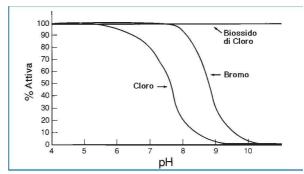


Figura 15: Variazione della % attiva di alcuni disinfettanti in base al pH

clorammine (NHCl₂, NH₂Cl) l'efficacia del cloro risulta in entrambi i casi minore.

L'efficienza di un disinfettante viene normalmente valutata in base al concetto "concentrazione per tempo" (C t) e cioè in base alla concentrazione del disinfettante impiegato ed al tempo di contatto necessario all'inattivazione di una certa popolazione esposta, in specifiche condioperative. Ш legame concentrazione C ed il tempo di contatto t è dalla espresso seguente equazione empirica:

$$k = C^{n} \cdot t$$

dove:

C è la concentrazione del disinfettante
n è il coefficiente di diluizione
t è il tempo di contatto richiesto per una determinata % di inattivazione
k è una costante specifica per ciascuna popolazione microbica.

La rappresentazione logaritmica di tale relazione fornisce le rette riportate in Figura 16, di cui "n" rappresenta l'inclinazione. Quando n = 1 il prodotto C t rimane costante ed è caratteristico del disinfettante; un aumento della concentrazione comporta una diminuzione del tempo di contatto.

Se n > 1, il fattore dominante ai fini della



disinfezione è la concentrazione del disinfettante; se n < 1, il tempo di contatto è più importante della concentrazione del disinfettante.

Sulla base del concetto C t, operando in

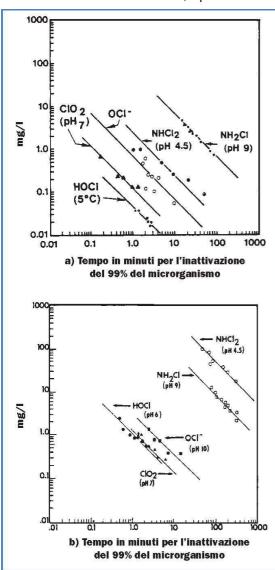


Figura 16: Inattivazione dell'E. coli (a) e del Poliovirus 1 (b) mediante biossido di cloro e altri composti del cloro

certe condizioni e su certi microrganismi, è possibile confrontare l'efficienza dei diversi disinfettanti. In sintesi, risulta che un disin-

fettante è tanto più attivo quanto più il prodotto Cⁿ t è basso.

In Tabella 7 vengono quindi riportati i valori del prodotto C t relativi all'efficacia di alcuni disinfettanti nell'inattivazione del 99% di differenti microrganismi . Dai dati si evidenzia che il potere disinfettante del biossido di cloro è inferiore solo a quello dell'ozono, che presenta i valori più bassi di C t

comunque importante sottolineare che l'efficienza di un disinfettante deve essere valutata anche in base ad altri fattori, quali la sua efficacia al variare del pH e la sua persistenza nell'acqua trattata. A questo proposito, l'uso del biossido di cloro risulta particolarmente vantaggioso, come indicato di seguito. Nel caso del cloro l'efficienza biocida diminuisce rapidamente passando da pH 7 in cui la forma dominante è l'acido ipocloroso (HCIO) a pH 9 dove la forma dominante è lo ione ipoclorito (CIO). Nello stesso intervallo di pH l'efficienza biocida del biossido di cloro aumenta anziché diminuire, come mostrano le curve di Figura mettono in relazione concentrazione di CIO₂ e il tempo di contatto nell'inattivazione del Poliovirus 1.

L'attività biocida del ClO₂ si rileva in ambienti con un pH compreso tra 6 e 10; a pH mediamente alcalini (fino appunto a 10) l'elevata efficienza biocida è dovuta sia alla stabilità del ClO₂, il cui disproporzionamento in ClO₂ e ClO₃ è notevole solo in condizioni di pH >11, sia alla maggior vulnerabilità dei microrganismi. Grazie alla sua stabilità e persistenza, il biossido di cloro notevoli utilizzato con vantaggi ogni qualvolta ritiene opportuna si una disinfezione di copertura o post disinfezione sulle acque trattate (per esempio nella rete di distribuzione delle acque destinate al consumo umano, dopo il trattamento di



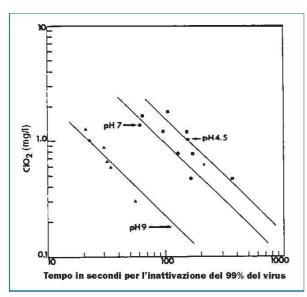


Figura 17: Effetto del pH sull'efficienza di inattivazione del Poliovirus 1 del biossido di cloro

disinfezione e cioè all'uscita dell'impianto di "produzione" delle acque potabili). Una tale disinfezione si realizza grazie all'azione sequenziale del biossido di cloro (efficace battericida) e del clorito (batteriostatico e leggermente biocida).

In Tabella 8 si riporta l'efficienza biocida, la stabilità e l'effetto stabilità e l'effetto del pH sull'efficienza per alcuni disinfettanti.

Il meccanismo di inattivazione dei microrganismi da parte del biossido di cloro, che al momento non è ancora del tutto compreso, è stato ed è sostanzialmente oggetto di due tipi di studi: da una parte sono state investigate le reazioni chimiche del CIO₂ con le molecole costituenti le cellule dei microrganismi, dall'altra l'effetto del CIO₂ sulle loro funzioni fisiologiche.

I primi, condotti da Noss et al. e da Olivieri et al. , hanno evidenziato la rapida reattività del ClO_2 con alcuni amminoacidi (quali la cisteina, il triptofano e la tirosina) ma non con l'acido ribonucleico (RNA) dei virus. La conclusione a cui sono giunti questi studi è che l'inattivazione dei virus da parte del ClO_2 è dovuta alla alterazione delle proteine del capside virale.

Al contrario, altri studi riportano la reazione del CIO₂ con l'RNA dei Poliovirus fino al punto da danneggiare la sintesi dell'RNA stesso.

Altri Autori hanno riscontrato che il CIO_2 è reattivo nei confronti degli acidi grassi della membrana citoplasmatica. Il secondo tipo di studi non ha ancora chiarito se l'azione primaria del CIO_2 si verifica a livello delle strutture periferiche

Tabella 7 : Elenco degli intervalli di valori del prodotto C t per l'inattivazione di diversi microrganismi con alcuni disinfettanti .

MICRORGANISMO	Cloro	oro Clorammine Biossido di cloro		Ozono
	(pH = 6-7)	(pH= 8-9)	(pH= 6-7)	(pH=6-7)
E. Coli	0,034-0,05	95-180	0,4-0,75	0,02
Polio 1	1,1-2,5	768-3740	0,2-6,7	0,1-0,2
Rotavirus	0,01-0,05	3806-6476	0,2-2,1	0,006-0,06
Fago f ₂	0,08-0,18	n.d.	n.d.	n.d.
Cisti di G. lamblia	47-150	2200 ∞	26 ∞	0,5-0,6
Cisti di G. muris	30-630	1400	7,2-18,5	1,8-2,0
Criptosporidium parvum	7200*	7200◊	78◊	5-10*

∞ Inattivazione del 99,9% a pH= 6-9

♦ inattivazione del 90% a pH=7 e 25°C

* Inattivazione del 99% a pH=7 e 25°C

n.d. Non disponibile



DISINFETTANTE	Efficienza biocida ¹	Stabilità ¹	Effetto del pH sull'efficienza (pH = 6-9)
Ozono	1	4	scarsa influenza
Biossido di cloro	2	2	l'efficienza aumenta leggermente all'aumentare del pH
Cloro	3	3	l'efficienza diminuisce notevolmente all'aumentare del pH
Clorammine	4	1	scarsa influenza

¹ la caratteristica indicata diminuisce da 1 a 4 (1 è massima, 4 è minima)

(membrane cellulari) o in quelle interne (nucleo, mitocondri). Ci sono comunque delle ragioni per pensare che entrambe le attività contribuiscano all'inattivazione dei microrganismi. In ogni caso, l'azione a livello delle strutture periferiche (alterazione delle proteine e dei lipidi della membrana cellulare) comporterebbe un aumento della permeabilità della membrana stessa: mentre l'azione a livello delle strutture interne porterebbe ad una alterazione della sintesi proteica e/o dell'attività respiratoria. In ogni caso, le azioni succitate danno come risultato la morte della cellula.

TOSSICITA'

Numerosi studi sono stati condotti per valutare la tossicità del biossido di cloro e dei suoi sottoprodotti inorganici ed organici.

Effetti del biossido di cloro e dei cloriti sulla salute

L'azione ossidante del biossido di cloro, come si è visto nei paragrafi sulla reattività del ClO₂, si esplica con la formazione di cloriti, di cloruri e di piccole quantità di clorati. La formazione di cloriti è pari circa al 60-70% del biossido di cloro consumato, vale a dire di 0,6 - 0,7 mg di ClO₂ per mg di ClO₂ consumato. Nelle normali condizioni di applicazione del biossido infatti, la riduzione parziale del ClO₂ a clorito, intermedia di

quella da biossido a cloruro, rappresenta la reazione prevalente. I clorati possono derivare dall'azione ossidante sul clorito da parte dell'acido ipocloroso (HCIO), a sua volta risultante dalla reazione del CIO₂ con alcune sostanze organiche, secondo la sequente reazione:

 $HCIO + CIO_2^- + OH^- \rightarrow CIO_3^- + CI^- + H_2O$ (56)

Inoltre le piccole quantità di acido ipocloroso formatesi. in presenza di sostanze organiche naturalmente presenti nelle acque (acidi umici etc.), danno luogo alla formazione di ridotte quantità di TOX .La formazione di cloriti e clorati si può avere, inoltre, per disproporzionamento del CIO2 in soluzioni alcaline. La presenza di clorati è legata all'efficienza di produzione del biossido di cloro e all'eventuale fotolisi per esposizione alla luce solare. Le importanti Organizzazioni internazionali hanno valutato, sulla base degli studi disponibili, la tossicologia del biossido di cloro e del clorito giungendo alle seguenti conclusioni:

Posizione dell'OMS (2011)

Biossido di Cloro

Non è stato stabilito un valore guida a causa della sua rapida idrolisi a clorito e perché il valore guida provvisorio del clorito è adeguatamente protettivo anche per la sua potenziale tossicità. La soglia olfattiva per il biossido di cloro è pari a 0,4 mg/L .



Clorito

IARC (International Agency for Research on Cancer) ha concluso che il clorito non è classificabile come cancerogeno per gli uomini . Il primo e più consistente riscontro derivante dall'esposizione al clorito è lo ossidativo stress che comporta modificazioni nei globuli rossi . Studi su volontari umani fino a 12 settimane non identificato nessun effetto del sangue alla più parametri concentrazione testata (36 µg/Kg bw day). Il TDI (tolerable daily intake) del clorito è pari a 30 µg/kg bw sulla base di un NOAEL (noobserved-adverse-effect level) di 2,9 mg/kg bw day individuato in uno studio a due generazioni su ratti esposti a clorito contenuto nell'acqua applicando un fattore di incertezza di 100 (per tenere conto di variazioni intra e inter-specie). Assumendo che, l'acqua potabile contribuisca per 80% dell'esposizione totale, un peso corporeo tipico dell'uomo pari a 60 Kg ed un consumo giornaliero di 2 L acqua, il valore guida provvisorio è pari a 0,7 mg/L. Questo valore guida è provvisorio perché l'utilizzo del biossido di cloro come disinfettante può comportare un superamento del valore guida del clorito. Il rispetto del valore guida non deve mai essere una ragione per compromettere una adequata disinfezione.

Clorato.

Come per il clorito, il rischio principale è il danno ossidativo ai globuli rossi . Una dose di clorato pari a 36 $\mu g/Kg$ bw day per 12 settimane non ha comportato nessun effetto negativo su volontari umani .ll TDI (tolerable daily intake) del clorato è pari a 30 $\mu g/kg$ bw day sulla base di un NOAEL (no-observedadverse-effect level) di 30 mg/kg bw day individuato in uno studio a 90 giorni su ratti esposti a clorato contenuto nell'acqua applicando un fattore di incertezza di 1000

(per tenere conto di variazioni intra e interspecie) e della breve durata dello studio. Il valore guida provvisorio per il clorato è pari a 0,7 mg/L .

Posizione dell'EPA.

Biossido di cloro

Il **MRDL** (maximum residual disinfectant level) è 0,8 mg/L . Tale valore è coincidente con il **MRDLG** (maximum residual disinfectant level goal).

Clorito

I seguenti limiti sono ad oggi in vigore :

-MCLG (maximum contaminant level goal) 800 μ g/L (0,8 mg/L)

-MCL (maximum contaminant level)1000 $\mu g/L$ (1 mg/L) .

Il valore di 0,8 mg/L è stato calcolato assumendo un consumo medio di 2 L/giorno di acqua per un adulto di 70 kg ed un contributo pari a 80% da parte dell'acqua potabile. Per il clorito è stata stimata una RfD (oral reference dose) pari a 0,03 mg/kg/day usando un NOAEL (no-observedadverse effect level) di 3 mg/kg day ed un fattore di incertezza 100 per tenere conto delle differenze inter ed intra-specie (LOAEL 6 mg/ Kg day) .EPA ritiene che i valori di MCLG e di MRDLG per clorito e biossido di cloro siano da considerarsi protettivi anche per soggetti più suscettibili dato che la dose di riferimento (RfD) deriva da un NOAEL individuato in uno studio a 2 generazioni che valuta l'effetto di una sostanza sull'intera vita dell'organismo. I limiti attualmente in vigore per il biossido di cloro, il clorito ed altri composti che possono essere presenti nelle acque potabili dopo il trattamento di disinfezione sono riportati in Tabella 9.

Clorato.

Non è ad oggi stato fissato un MCI (maximum contaminant level) per il clorato.



TABELLA 9: Limiti attualmente in vigore per il biossido di cloro, il clorito ed altri composti che possono essere presenti nelle acque potabili dopo il trattamento di disinfezione

	Biossido di cloro ClO ₂ µg/l	Clorito, ClO₂¯ μg/l	Trialometani tot, TTHM µg/l (a)	Bromato, BrO₃¯ μg/l
OMS, 2011 [1]	-	700 (b)	(c)	10
USEPA, [2]	800 (d); 800 (e)	800 (f)-1000 (g)	80 (g)	10 (g) (h)
Dir. 98/83/CE [3]	-	-	100	10
Italia (D.L. 31/01) [4]		600	30	10

- (a) Per Trialometani totali si intendono i seguenti 4 composti: Cloroformio, Bromoformio, Bromodiclorometano (BDCM), Dibromoclorometano (DBCM).
- (b) dato provvisorio
- (c)) Il valore guida dell'OMS dei 4 composti costituenti i Trialometani sono: Cloroformio = 300 μ g/l, Bromoformio = 100 μ g/l, BDCM = 60 μ g/l e DBCM = 100 μ g/l. Per stabilire uno standard per i TTHM, la somma dei rapporti delle concentrazioni di ciascun composto rispetto al rispettivo valore guida deve essere inferiore o uguale a 1.
- (d) Valore di MRDL (Maximun Residual Disinfectant Level)
- (e) Valore di MRDLG (Maximun Residual Disinfectant Level Goal)
- (f) Valore di MCLG (Maximun Contaminant Level Goal)
- (g) Valore di MCL (Maximun Contaminant Level)
- (h) Valore di MCLG (Maximun Contaminant Level Goal) uguale zero.
- [1] Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1 e 2 Recommendations, WHO, Geneva, 2011.
- [2] USEPA Basic Information about Regulated Drinking Water Contaminants
- [3] Direttiva 98/83/CE del Consiglio del 3 novembre 1998 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, Gazzetta ufficiale delle Comunità europee del 5/12/98.
- [4] Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, nº 31. Attuazione della Direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. Gazzetta ufficiale della Repubblica italiana nº 52 del 3/3/2001.

TRIALOMETANI TOTALI (TTHM).

I Trialometani totali costituiscono il parametro più comunemente utilizzato dalle varie Normative come indicatore dei sottoprodotti di disinfezione (DBPs) .

E' nota la formazione di composti organoalogenati come sottoprodotti dell'ossidazione della frazione organica solubile (NOM: Natural Organic Matter), composta essenzialmente (fino al 75%) dagli acidi umici e fulvici, presente nelle acque da parte del cloro, dell'ipoclorito e del bromo.

Con THM si intendono le seguenti quattro molecole:

cloroformio (CHCl₃); diclorobromometano (CHCl₂Br); dibromoclorometano (CHBr₂Cl); bromoformio (CHBr₃).

Nella Tabella 11 si riportano sinteticamente le caratteristiche dei suddetti composti . Si

tratta di composti a basso punto di ebollizione che possono essere già presenti nelle acque da sottoporre al processo di potabilizzazione in seguito ad inquinamento derivante da attività industriale. Tranne i casi di specifica contaminazione, la loro concentrazione è comunque solitamente molto limitata, a livello del "detection limit" degli attuali metodi di rilevazione disponibili. I TTHM costituiscono la frazione più della famiglia dei composti "leggera" organoclorurati cui appartengono; composti in parte sono stati identificati ed in parte sono ancora sconosciuti per le difficoltà analitiche nella loro determinazione. In questi ultimi anni, con la messa a punto di diversi metodi analitici possibile è stato quantitativamente accanto ai THM anche altri sottogruppi della stessa famiglia come acidi aloacetici, aloacetonitrili, triclorofenolo ed altri composti idrocarburici aromatici ed alifatici. Il biossido di cloro

CAFFARO MONO GRAFIE

presenta un'azione clorurante molto ridotta, dal momento che la sua degradazione porta solo in minima parte alla formazione di acido ipocloroso che, oltre ad ossidare, dà luogo anche a reazioni di addizione e sostituzione, quindi reazioni а clorurazione. Inoltre in confronto al cloro, si può dire che il biossido non produce TTHM, come si può vedere dal grafico di Figura 18 che mette a confronto la formazione di cloroformio (CHCl₃) nel trattamento con cloro e biossido di cloro di un'acqua contenente 5 mg/l di acido umico . Il confronto tra l'azione clorurante del cloro e del biossido di cloro evidenziato anche dai dati di Tabella 12, ricavati da uno studio che ha determinato, oltre alla formazione del cloroformio, quella dei bromometani. La formazione bromometani è legata all'ossidazione del bromo ad acido ipobromoso che a sua volta reagisce con le sostanze umiche. Il biossido di cloro non reagendo con il bromo non porta alla formazione di bromometani, se seguito fotolisi in а quindi all'esposizione alla luce .Le quantità di TOX (total organic halides) e AOX (adsorbable organic halides) misurate su acque trattate con biossido di cloro sono molto ridotte, in percentuale variabile dall'1 al 25% rispetto a quelle prodotte dal cloro . TOX ed AOX sono parametri aspecifici che possono essere determinati mediante specifiche metodiche analitiche e sono espressi in di μgCl₂ / litro . Esse possono essere in parte dovute alla presenza di cloro residuo nel CIO₂ prodotto da clorito e cloro, in parte, secondo Rice, all'azione diretta del biossido di cloro, con la formazione a pH = 3 e 7,8, di 4 classi di sottoprodotti di ossidazione: acido benzenepolicarbossilico, acidi alifatici dibasici, acidi carbossifenilglicossilici e acidi alifatici monobasici. Va sottolineato che i sottoprodotti di ossidazione del biossido di cloro non presentano tossicità acuta o né evidenti caratteristiche cronica. mutageniche e cancerogene . Se utilizzato in preossidazione il biossido di cloro riduce notevolmente il potenziale di formazione dei THM e dei TOX. Gli studi effettuati sulla riduzione del potenziale di formazione dei TTHM da parte di CIO₂ hanno rilevato che esso agisce sui precursori rendendoli non reattivi o non disponibili alla formazione di alometani . Le curve di Figura 19 mostrano la formazione di TTHM e TOX trattamento di acque contenenti due diverse quantità di acidi fulvici (misurate come TOC -Total Organic Carbon), al variare della dose di ClO₂ impiegata in pre-ossidazione e con una dose di Cl2 di 20 mg/l in postdisinfezione.

Tabella 11 : Caratteristiche delle molecole individuate come TTHM .	
MOLECOLA	
Cloroformio	
Diclorobromometano	
Dibromoclorometano	
Bromoformio	
PM: peso molecolare PE: punto di ebollizione PF: punto di fusione	
Tahella 12 · Formazione di TTHM nella disinfezione con hiossido di cloro e cloro	



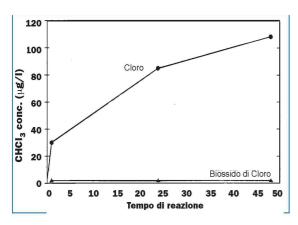


Figura 18: Formazione di cloroformio nel trattamento con cloro e biossido di cloro di un'acqua contenente 5 mg/l di acido umico

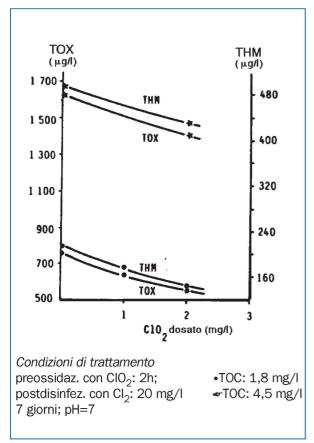


Figura 19: Azione del ClO₂ sugli acidi fulvici e incidenza sul potenziale di formazione dei THM e TOX

BROMATO

L'anione bromato (BrO₃) è una sostanza non normalmente nelle presente acque, ma può derivare da inquinamento da fonti industriali o durante i processi di disinfezione con ozono (O₃), se già presente l'anione bromuro (Br-).Il bromato si può anche formare nelle soluzioni di ipoclorito (NaCIO) prodotto per elettrolisi utilizzando come materia prima sale contenente del bromuro . Il bromato è classificato dalla IARC nel gruppo 2B ed è mutagenico sia in vivo che in vitro.

Il limite di concentrazione massimo per le acque destinate al consumo umano è stato fissato dalle diverse normative a 10 µg/L : un limite pari a 2 µg/L è stato associato ad un fattore di rischio cancerogeno pari a 10⁻⁵ . Nelle condizioni tipiche di trattamento delle acque destinate al consumo umano il biossido di cloro non è in grado di ossidare l'anione bromuro (Br) e quindi di formare l'anione bromato (BrO₃).

ABBATTIMENTO DELLO IONE CLORITO

L'utilizzo del biossido di cloro per la disinfezione delle acque comporta necessariamente la formazione di clorito come normale sottoprodotto di degradazione.

Come noto, il biossido di cloro nella filiera di trattamento delle acque potabili può essere utilizzato sia in preossidazione, per l'abbattimento della



carica batterica e come ossidante della matrice organica, sia in postdisinfezione, per evitare i fenomeni di ricrescita batterica nella rete di distribuzione. Nel caso di impiego del biossido di cloro in entrambe le trattamento potrebbe necessario, per rispettare i limiti sul clorito residuo imposti dal D.L. 31/01, intervenire una semplice ottimizzazione trattamento o con sistemi di abbattimento della quota derivante dalla pre-ossidazione. I sistemi di abbattimento dello ione clorito attualmente disponibili sono l'utilizzo di sali ferrosi o di carboni attivi. Entrambi i sistemi si sono rivelati estremamente efficaci ma mentre nel primo caso la filiera trattamento dell'acqua può essere modificata in modo rapido ed economico (dosando in modo opportuno il Fe²⁺ tra le pre-ossidazione flocculazione) nel secondo caso deve essere aggiunta una vera e propria fase di trattamento con carboni attivi, nel caso in cui non sia già prevista per la rimozione della matrice organica.

Utilizzo dei sali ferrosi

La reazione di riduzione dello ione clorito con sali ferrosi è la seguente:

$$4 \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{ClO}_{2} + 4 \operatorname{H}^{+} \rightarrow 4 \operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{Cl} + 2 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}$$

in base alla quale servono 3,31 mg di ferroferroso per abbattere 1 mg di ione clorito. L'abbattimento dello ione clorito con quantità stechiometriche di Fe²⁺ ha una resa superiore al 90% già a 30 secondi, si mantiene nel tempo (Figura 20) ed è indipendente dalla concentrazione iniziale di ione clorito (Figura 21).

L'abbattimento dello ione clorito è invece funzione della concentrazione del ferro-ferroso (Figura 22) e dipendente dal pH (Figura 23). Per una rimozione guantitativa

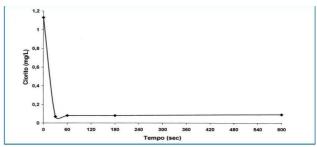


Figura 20: Rimozione del clorito nel tempo in condizioni stechiometriche di Fe²⁺

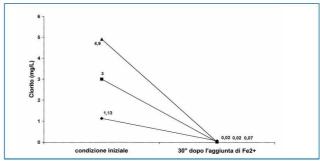


Figura 21: Rimozione del clorito al variare delle concentrazioni di clorito in condizioni stechiometriche di Fe²⁺

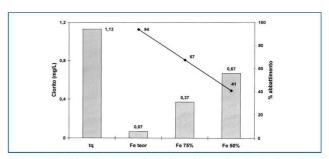


Figura 22: Valutazione dell'abbattimento di clorito al variare del dosaggio di Fe^{2+} , a pH=7,1 e dopo 30 secondi

il pH deve essere inferiore a 7,8. Il potenziale RedOx è un ottimo parametro gestionale per il controllo della reazione (Figura 24) e consente di monitorare l'avvenuto processo di ossido-riduzione (ovvero riduzione dello ione clorito a cloruro ed ossidazione di Fe²⁺ a Fe³⁺) in quanto sensibile sia alla presenza di ossidante (biossido e clorito) che di riducente (ferroso). L'abbattimento dello ione clorito



mediante il processo di chiariflocculazione con sali ferrosi ed i successivi stadi di filtrazione permettono il rispetto del limite di 200 μg/L per il ferro residuo imposto dal D.L. 31 del 2 febbraio 2001, (Figura 25). Il processo di abbattimento dello ione clorito con sali ferrosi può essere applicato qualora venga assicurato un adequato tempo di contatto dell'acqua grezza con il biossido di cloro, quale agente preossidante, in modo tale da garantire contemporaneamente una riduzione della contaminazione miglior processo microbiologica ed il ossidativo della matrice organica di origine nell'acqua. naturale presente indispensabile effettuare correttamente questa fase in modo tale che la post disinfezione (disinfezione finale) possa avvenire "stabilizzata". un'acqua cosiddetta quest'ultimo stadio, le modalità di dosaggio del biossido di cloro prima dell'immissione in rete dell'acqua trattata rimangono invariate. Il dosaggio di ferro-ferroso sarà funzione della qualità dell'acqua e del conseguente dosaggio di biossido in preossidazione . Nei trattamenti che utilizzano policloruro di alluminio è ipotizzabile una riduzione del dosaggio di flocculante poiché lo ione ferroso nel processo di riduzione del clorito si ossida a ione ferrico tale presenta buone qualità flocculanti. Il dosaggio congiunto di policloruro

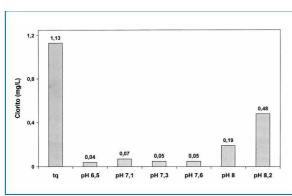


Figura 23 : Variazione dell'abbattimento dello ione clorito in condizioni stechiometriche di Fe²⁺ a 30 sec. al variare del pH

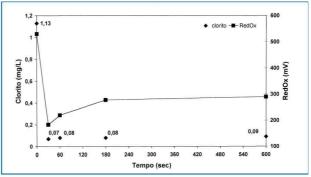


Figura 24: Andamento del potenziale RedOx al va-riare della concentrazione di clorito

di alluminio e di ferroso potrebbe essere tuttavia necessario per avere un fiocco meglio formato e più facilmente aggregabile. Osservazioni di laboratorio hanno infine evidenziato che l'utilizzo di un polielettrolita anionico PWG a bassa carica consente un processo di chiariflocculazione più efficiente e rapido.

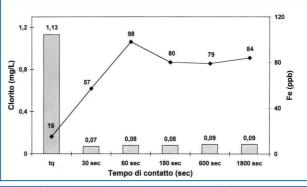


Figura 25 : Ferro residuo nelle acque trattate con quantità stechiometriche di ferroso a tempi di contatto diversi e pH=7,1

Utilizzo di GAC (Granular Activated Carbon)

Il clorito in condizioni di pH attorno alla neutralità, dopo essere entrato in contatto con i siti attivi del carbone, viene ridotto quantitativamente a cloruro, probabilmente grazie a processi catalizzati dal carbone stesso e/o da impurezze metalliche presenti nell'acqua. Non si osservano fenomeni di disproporzionamento con consequente



formazione di clorato, almeno alle concentrazione tipiche delle acque potabili (< 10 mg/L).

E' noto che sono tre gli stadi consecutivi dell'adsorbimento di molecole in soluzione sui pori di sostanze adsorbenti quali i GAC:

- trasporto del soluto attraverso il film liquido all'esterno del granulo adsorbente (strato idrodinamico di separazione con il bulk della soluzione);
- 2. diffusione del soluto sulla superficie e dentro i pori dell'adsorbente;
- adsorbimento del soluto sulle superfici interne dei pori. Ognuno dei tre stadi influenza la cinetica e può costituire lo "stadio limitante".

Alle concentrazioni di clorito tipiche delle acque potabili (< 10 mg/L), il primo in particolare ed il terzo sono gli stadi che governano la riduzione del clorito a cloruro su GAC: la cinetica di riduzione viene infatti tanto rallentata quanto più alta è concentrazione di molecole solute che devono lo strato idrodinamico attraversare separazione GAC-bulk della soluzione e, in seconda battuta, quanto più elevato è il grado di saturazione dei pori. Questo fatto spiega perché all'aumentare del tempo di vita di un carbone e, conseguentemente, della sua "saturazione", sia necessario un aumento del di contatto per permettere più consistenti abbattimenti del clorito rispetto alla situazione riscontrabile con un carbone vergine o rigenerato. I tempi di contatto

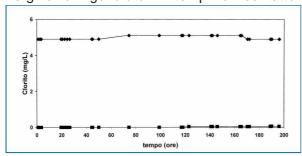


Figura 26: Abbattimento del clorito nel tempo mediante GAC vergine, con tempo di contatto su carbone di 15 min.

necessari (< 15 minuti) sono del tutto compatibili con quelli consigliati per la rimozione della matrice organica, motivo primario per cui i carboni sono normalmente inseriti nella filiera di trattamento delle acque potabili. Come già accennato, è evidente la grande differenza comportamento tra carboni vergini rigenerati termicamente (con indice di iodio ≈ 1000 mg/L) e carboni esausti (con indice di iodio ≈ 600 mg/L). GAC vergini o rigenerati termicamente permettono riduzioni praticamente quantitative (> 95%) del clorito con tempi di contatto veloci (10÷15 minuti) (Figura 26); in questa situazione, inoltre, sembra che non vi siano interferenze fra la riduzione del clorito e l'assorbimento delle sostanze organiche (Figura 27). A parità di tempo di contatto, la rimozione del clorito sui carboni esausti (con indice di iodio ≈ 600 mg/L) non è più quantitativa ma si assesta su valori leggermente superiori al 50%, (Figura 28).

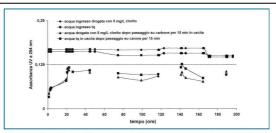


Figura 27: Abbattimento dell'assorbanza UV a 254 nm nel tempo mediante GAC vergine, con tempo di contatto su carbone di 15 min.

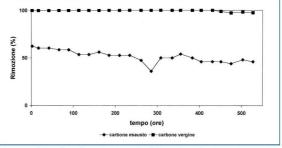


Figura 28: Confronto tra l'efficacia di rimozione dei clorito su GAC rigenerato ed esausto



APPLICAZIONI

In ogni applicazione del biossido di cloro, analogamente ai trattamenti con cloro/ipoclorito, è importante nella definizione preliminare dei dosaggi la determinazione della "Domanda disinfettante". La "Domanda di biossido di cloro", di cui in Appendice si riporta una descrizione, rappresenta sintetica quantità di biossido che reagisce con l'acqua in esame in un tempo prefissato (dai 5 ai 60 minuti).

Questa quantità è un riferimento per l'applicazione del biossido in quanto può essere sempre considerata un'utile indicazione circa la qualità dell'acqua.

L'effettivo dosaggio di ClO₂ utilizzato nell'applicazione, a seconda del caso, può essere: a) inferiore, b) uguale, c) leggermente superiore alla domanda stessa. Rispettivamente queste situazioni corrispondono a:

- a) acque reflue (dove normalmente è sufficiente il 20-30% della domanda per rispettare i limiti batteriologici richiesti);
- b) acque potabili (in pre-ossidazione);
- c) acque potabili (in post disinfezione).

È da tenere presente che la domanda si riferisce alla complessiva richiesta di CIO₂ da parte dell'acqua da trattare e quindi comprende, ma non distingue, la quota di CIO₂ consumata in seguito alla reazione con i microrganismi e quella consumata in seguito alla reazione con i compositi chimici presenti. Anche per questo motivo, per una corretta applicazione del CIO₂ e per ottenere soddisfacenti risultati, è necessario effettuare altre analisi complementari (per esempio quelle di natura microbiologica).

Trattamento delle acque potabili

Le acque destinate al consumo umano devono soddisfare i requisiti di qualità previsti , dal D.L. 31/01, attuazione della Direttiva 98/83/CE .

In particolare, per il rispetto dei limiti microbiologici (assenza di E. coli e di enterococchi) circa il 95% degli acquedotti italiani prevede una fase di pre / post disinfezione.

In termini di volumi di acqua (in Italia i miliardi di mc/anno addotti sono 9,1, quelli immessi in rete 8,1 e quelli erogati 5,5 ISTAT-08), si ritiene che circa 2 miliardi di mc/anno vengano sottoposti ad un trattamento di pre / post disinfezione con biossido di cloro.

Nel trattamento delle acque potabili il ClO₂ può essere impiegato sia come **disinfettante** che come **ossidante** (Figura 29).

Come **disinfettante** può essere utilizzato tanto in fase di preossidazione (predisinfezione) che in fase di post disinfezione (disinfezione di copertura).

Nel trattamento di potabilizzazione di acque superficiali la preossidazione ha la funzione di controllare la crescita batterica ed algale nelle successive fasi di trattamento.

L'utilizzo del biossido di cloro in questa fase, in sostituzione del cloro/ipoclorito, ha il vantaggio di ridurre notevolmente la formazione di composti organoalogenati, tra cui i trialometani (TTHM) che, non devono superare i 30 µg/l all'utenza finale (rubinetto). La formazione di TTHM può verificarsi più facilmente nel trattamento delle acque superficiali contenenti elevati livelli di precursori organici (con TOC - Total Organic Carbon - superiori a 1 mg/l), ma anche con le acque di falda, in genere caratterizzate da bassi valori di TOC (inferiori a 1 mg/l). Inoltre, nella fase di preossidazione il biossido di cloro ha



un'azione coadiuvante della flocculazione e quindi della rimozione della torbidità. In fase di post disinfezione il biossido di cloro svolge una doppia azione: battericida e virucida sotto forma di ClO₂ e batteriostatica e debolmente battericida in forma di clorito (ClO₂). Come agente battericida può essere attivo in acqua per almeno 48 ore e la sua efficacia è garantita per periodi più lunghi rispetto a quella del cloro. Quindi, l'utilizzo del biossido di cloro in questa fase può garantire l'inibizione della "ricrescita batterica" (regrowth) nella rete distribuzione. Inoltre in presenza di contaminazioni virali, il potere virucida e sporicida del ClO₂ risulta maggiore di quello del Cl₂.

Come ossidante il biossido di cloro viene impiegato per:

- 1. la rimozione del ferro e del manganese
- 2. la riduzione della torbidità e del colore
- 3. la rimozione di odori e sapori
- 4. il controllo della crescita algale
- 5. la rimozione di alcuni pesticidi
- 1.Il ferro e il manganese presenti in forma ridotta o in complessi con sostanze organiche, in particolare acidi umici e fulvici, vengono ossidati in idrossidi che, in quanto poco solubili, precipitano. L'azione del biossido di cloro è più efficace di quella del rimozione soprattutto nella manganese, in quanto la cinetica di reazione del biossido a pH superiore a 7 è più veloce. Inoltre, a differenza del cloro, la reazione di ossidazione non comporta un notevole consumo di alcalinità e quindi l'alterazione dell'equilibrio calcio-carbonico dell'acqua trattata. Le reazioni chimiche del biossido con il ferro ed il manganese sono state descritte nel capitolo "Reattività con i composti inorganici".
- 2. La torbidità dell'acqua è legata alla presenza di particelle colloidali in sospensione,

la cui eliminazione richiede l' aggiunta di prodotti che consentano l'aggregazione delle particelle in fiocchi separabili. L'azione del biossido di cloro in questa fase di trattamento è opportuna in quanto coadiuva la formazione dei fiocchi, grazie all'azione ossidante sulle sostanze che avvolgono i colloidi e che li mantengono in sospensione.

- **3.**La presenza di odori e sapori nelle acque destinate alla potabilizzazione può essere dovuta a numerosi composti, sia di origine naturale che derivanti da fenomeni di inquinamento e cioè :
- -metaboliti di organismi (alghe, actinomiceti, ecc.) presenti nelle acque superficiali;
- -composti fenolici, legati a fenomeni di inquinamento industriale, o provenienti dal decadimento algale o, insieme alle cloroammine, formatisi in caso di pre-ossidazione delle acque con cloro;
- -cloruri e bromuri, presenti in acque di falda interessate da intrusione marina;
- -idrocarburi, legati a fenomeni di inquinamento.

L'azione ossidante, battericida, funghicida ed alghicida del CIO₂ ne consente l'impiego per migliorare le caratteristiche organolettiche dell'acqua con il vantaggio di evitare la formazione di clorofenoli e clorammine. Tuttavia la non reattività con alcuni idrocarburi può renderlo inefficace nella rimozione degli odori ad essi legati .

4. La presenza di alghe conferisce all'acqua uno sgradevole odore, sapore e colore, ostacola la rimozione della torbidità e comporta l'intasamento dei sistemi di distribuzione e dei filtri a sabbia. Grazie alla capacità di attaccare l'anello pirrolico della clorofilla, il biossido di cloro è efficace anche come alghicida .Normalmente il controllo della crescita algale avviene mediante un dosaggio di biossido intorno a 0,5-1,0 mg/l; questo viene aggiunto nel bacino di raccolta dell'acqua preferibilmente nelle ore



notturne, per evitare la sua degradazione dovuta all'azione della luce.

5. I pesticidi che possono essere rimossi mediante CIO₂ sono il DMDT (metossicloro) e l'aldrin . Erbicidi quali il paraquat e il diquat vengono eliminati in pochi minuti ad un pH superiore a 8. Per la preossidazione e l'abbattimento di inquinanti organici, i dosaggi previsti si aggirano tra 0,5 e 2,0 mg/l, con tempi di contatto solitamente compresi tra 15 e 30 minuti, in funzione delle caratteristiche dell'acqua; nel caso di post disinfezione si utilizzano generalmente 0,2-0,4 mg/l di CIO₂ per acque opportunamente "biologicamente stabilizzate".

L'azione del biossido in pre-ossidazione è legata soprattutto al carico organico, sia nella forma disciolta (DOC - Dissolved Organic Carbon) che in quella colloidale. Il pH e la temperatura, che possono influenzare

fortemente altri trattamenti di pre-ossidazione (caso classico è l'ipoclorito), nel caso del biossido non sono così rilevanti. L'eventuale clorito residuo (il cui limite previsto dal D.L. 31/01 è di 0,6 mg/l) può essere facilmente rimosso durante il successivo passaggio su filtri a carbone attivo usualmente predisposti lungo la filiera per migliorare la qualità sia chimica che microbiologica dell'acqua trattata oppure dosando sali ferrosi nella fase di chiariflocculazione. Le tecniche l'abbattimento dello ione clorito sono riportate nel capitolo precedente "Abbattimento dello ione clorito ".

Come esempi applicativi del CIO_2 nel trattamento delle acque destinate al consumo umano, si riportano di seguito alcune sperimentazioni effettuate da Caffaro Brescia S.p.A. .

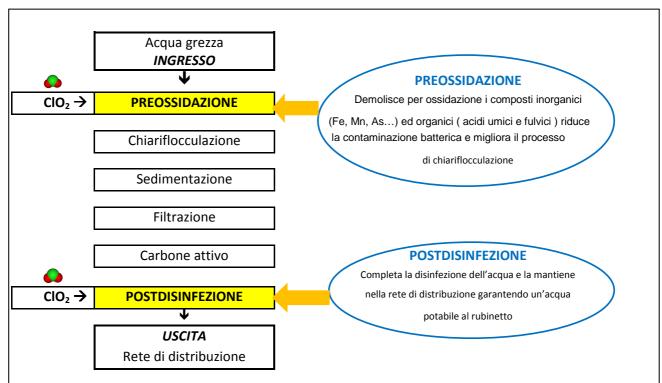


Figura 29 : Esempio di schema di flusso del processo di potabilizzazione con l'indicazione dei possibili punti di dosaggio del biossido di cloro e della funzione della fase di preossidazione e postdisinfezione.



IL BIOSSIDO DI CLORO NEL TRATTAMENTO DI DISINFEZIONE DI UNA ACQUA DI INVASO

Il fine della sperimentazione era quello di individuare il dosaggio appropriato di CIO2 ed avere alcuni dati di confronto, soprattutto relativi ai parametri chimici (AOX, Total THM) e microbiologici (coliformi totali, coliformi fecali e streptococchi fecali) legati alla disinfezione, rilevati su acqua trattata con biossido e con ipoclorito. Sono stati effettuati tre diversi dosaggi di biossido, pari a % diverse della domanda di biossido rilevata (0,57 mg/l), con un tempo di contatto pari a 15 minuti; i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti utilizzando 1 mg/l di ipoclorito.

È stato possibile notare che il valore di AOX aumenta sensibilmente (aumento del 55%) dopo il trattamento con ipoclorito, mentre con biossido l'incremento in AOX è stato del 10%. Analogo andamento è stato osservato anche per il parametro TTHM.

L'abbattimento della carica batterica è risultato soddisfacente e un dosaggio di 0,42 mg/l permette il rispetto dei limiti di legge; altrettanto non si verifica con l'ipoclorito.

TABELLA A: Caratteristiche chimiche e microbiologiche dell'acqua prima e dopo il trattamento di disinfezione

PARAMETRO	acqua tal quale	CIO ₂ 0,57 mg/l (100% domanda)	CIO ₂ 0,42 mg/l (75% domanda)	CIO ₂ 0,28 mg/I (50% domanda)	NaClO 1 mg/l
рН	8,8		_	_	_
TOC (mg/l)	1,6	1,5	1,5	1,6	1,6
Solfati (mg/l)	118	116	118	116	116
Cloruri (mg/l)	33	33	33	33	36
Nitrati (mg/l)	9,3	9,1	9,2	9,1	9,1
AOX (μg/l)	68	75	72	70	105
Cloro residuo libero (mg/l)*	_	0,27	0,18	0,12	0,76
Clorati (mg/l)	::	0,05	0,04	0,03	0,07
TTHM (µg/I)	26	21	21	16	42
Colif. totali (CFU/100 ml)	3000	2	5	20	150
Colif. fecali (CFU/100 ml)	25	assenti	assenti	3	5
Strept, fecali (CFU/100 ml)	5	assenti	assenti	assenti	1
* metodo al DPD	5	assenti	assenu	assenti	,



IL BIOSSIDO DI CLORO NEL TRATTAMENTO DI DISINFEZIONE DI UN'ACQUA DI FIUME.

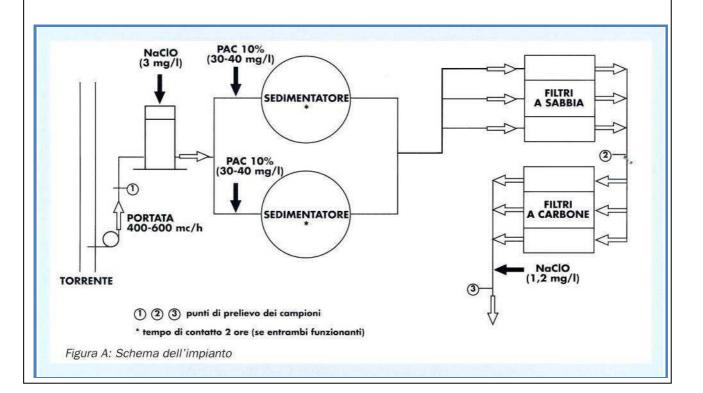
Presso un impianto di potabilizzazione che utilizza acqua di un torrente di montagna sono state effettuate delle prove allo scopo di valutare la possibilità di sostituire il trattamento di disinfezione effettuato con ipoclorito di sodio , sia in pre-ossidazione che in post disinfezione, con il trattamento con biossido di cloro .

I problemi derivanti dal trattamento con ipoclorito erano sostanzialmente dovuti ad una eccessiva formazione di composti organici clorurati che superavano il limite, concesso in deroga, di 50 μ g/L , derivanti in parte dl trattamento di pre-ossidazione (effettuato con 3 mg/L di ipoclorito) ed in parte dalla post disinfezione (effettuata con 1,2 mg/L di ipoclorito) .

Nella figura A si riporta uno schema dell'impianto, con i punti di prelievo dei campioni :

- Acqua grezza in ingresso 1
- Acqua trattata, prelevata prima dei filtri a carbone 2 .
- > Acqua trattata in uscita (rete) 3.

Si riportano in Tabella A le caratteristiche chimiche e microbiologiche dell'acqua in ingresso **1** e nella Tabella B dati caratteristici dell'acqua trattata con ipoclorito, prima dei filtri a carbone " e dopo post disinfezione **3**.





PH	7,9
TOC (mg/l)	3,5
Torbidità (NTU)	7
Ammonio, NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,5
Domanda di CIO ₂ a 1 ora (mg/l)	2,05
AOX (μg/l)	12
THM totali (μg/l)	assenti
1, 1, 1 Tricloroetano, CH ₃ CCl ₃ (μg/l)	0,1
Tetraclorometano, CCI ₄ (μg/I)	assente
Tricloroetene, CHCI=CCI ₂ (μg/l)	0,5
Tetracloroetene, CCl_2 = CCl_2 (μ g/I)	assente
Coliformi totali (CFU/100 ml)	400
Coliformi fecali (CFU/100 ml)	100
Streptococchi fecali (CFU/100 ml)	20

TABELLA B: Caratteristiche chimiche e microbiologiche dell'acqua trattata con ipoclorito (con 3 mg/l in preossidazione e 1,2 mg/l in postdisinfezione)

PARAMETRO	acqua prima dei filtri a carbone	acqua in uscita (rete)
Cloro residuo libero (mg/l)	0,06	0,57
Cloro residuo totale (mg/l)	0,09	0,67
AOX (μg/l)	99	101
THM totali (μg/l)	21,3	25,4
1, 1, 1 Tricloretano, CH ₃ CCl ₃ (μg/l)	assente	0,75
Tetraclorometano, CCI ₄ (μg/I)	1,4	assente
Tricloroetene, CHCI=CCI ₂ (μg/I)	22,4	29,1
Tetracloroetene, $CCI_2 = CCI_2 (\mu g/I)$	4,5	3,5
Coliformi totali (CFU/100 ml)	22	assenti
Coliformi fecali (CFU/100 ml)	3	assenti
Streptococchi fecali (CFU/100 ml)	20	3



La domanda di biossido di cloro stata eseguita sull'acqua in ingresso con tempi di contatto pari a un'ora e con dosaggi rispettivamente di 2,05, 1,74, 1,43 e 1,02 mg/l pari al 100, 85, 70 e 50% della domanda di ClO₂. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella C.

TABELLA C: Caratteristiche chimiche e microbiologiche dell'acqua prelevata all'ingresso dell'impianto e trattata in laboratorio con differenti quantitativi di CIO₂

PARAMETRO	CIO ₂ 2,05 mg/l	CIO ₂ 1,74 mg/l	CIO ₂ 1,43 mg/l	CIO ₂ 1,02 mg/l
Cloro residuo libero (mg/l)*	0,38	0,31	0,24	0,21
Cloro residuo totale (mg/l)*	0,46	0,4	0,32	0,25
AOX (μg/l)	26	25	23	20
THM totali (μg/l)	6	4	4	3,5
1, 1, 1 Tricloroetano, CH ₃ CCl ₃ (μg/l)	0,5	0,3	0,3	0,2
Tetraclorometano, CCI ₄ (μg/l)	assente	assente	assente	assente
Tricloroetene, CHCI=CCI ₂ (µg/I)	assente	assente	assente	assente
Tetracloroetene, CCl ₂ =CCl ₂ (μg/l)	4	3	3	2
Coliformi totali (CFU/100 ml)	assenti	assenti	assenti	6
Coliformi fecali (CFU/100 ml)	assenti	assenti	assenti	assenti
Streptococchi fecali (CFU/100 ml)	assenti	assenti	2	assenti

* metodo al DPD

Dal confronto tra i risultati ottenuti con il trattamento con ipoclorito (Tabella B)e con biossido (Tabella C), si può osservare che :

- In seguito alla disinfezione con ipoclorito, si ha una elevata produzione di AOX e di tricloroetilene e tetracloroetilene (per i quali come somma delle concentrazioni ,il limite previsto dal D.L. 31/01 è pari a 10 μg/L).
- ➤ Il trattamento con biossido di cloro può sostituire quello con ipoclorito di sodio in quanto è più efficace nell'abbattimento degli indici microbiologici e nel contempo comporta una trascurabile formazione di sottoprodotti .

Il dosaggio di biossido da applicare su scala reale si dovrebbe assestare attorno a 1,5~mg/L in pre-ossidazione ed a 0,4~mg/L in post disinfezione .



<u>Trattamento delle acque reflue</u>

Le principali applicazioni del biossido di cloro in questo campo riguardano:

- la disinfezione dei reflui prima dell'immissione nei corpi idrici, o in prospettiva di un loro riutilizzo.
- la rimozione degli odori che si formano in condizioni di anaerobiosi,
- -il miglioramento della sedimentabilità dei fanghi nei processi a fanghi attivi,
- -la rimozione di inquinanti, quali il tetraetile di piombo, i cianuri, i nitriti, i solfiti, gli idrocarburi aromatici, i fenoli ecc.

La disinfezione delle acque reflue è una fase del processo di depurazione che va assumendo sempre maggiore importanza, soprattutto in relazione alla destinazione finale delle acque trattate. Infatti i tradizionali cicli di trattamento dei liquami non consentono la completa eliminazione del rischio infettivo delle acque in uscita dagli impianti di depurazione. La legge italiana di riferimento per quanto riguarda le acque di scarico (D.L. 3/4/2006 del successivi 152 е aggiornamenti) prevede l'obbligo della sezione di disinfezione per gli impianti di depurazione e lascia all'Autorità competente la definizione ed il controllo dei limiti relativi agli indici microbiologici. Il D.L. consiglia comunque per il parametro "Escherichia coli" un limite non superiore a 5000 UFC/100 ml. Nel caso di riutilizzo delle acque reflue per usi irrigui il Decreto 2/5/2006 Min. Ambiente, sulla base del D.L. nº 152 3/4/2006 prevede un limite per E. coli di 10 UFC/100 mL (80% campioni analizzati con un valore di 100 UFC/100 mL come valore puntuale massimo). Inoltre il 100% del campioni deve essere esente da Salmonella . Nella disinfezione delle acque reflue l'utilizzo del biossido di cloro presenta alcuni vantaggi rispetto al cloro. Nel caso del cloro, infatti, la presenza di considerevoli quantità di ammoniaca e di sostanza organica nelle acque reflue comporta un consumo del disinfettante con la formazione di clorammine il cui potere battericida è fino ad 80 volte inferiore a quello del cloro libero . Inoltre il cloro reagendo con sostanza organica produce sostanze organo-alogenate che possono accumularsi nell'ambiente ed inquinare le falde, soprattutto nel caso in cui l'acqua trattata venga riutilizzata a scopo irriguo .ln particolare il decreto citato per gli usi irrigui prevede che la concentrazione dei solventi clorurati totali sia inferiore a 0,04 mg/L, che la somma di tetracloroetilene e tricloroetilene sia inferiore a 0.01 mg/L e che la concentrazione dei TTHM sia inferiore a 0,03 mg/L . Il biossido di cloro invece non reagisce con l'ammoniaca, dà luogo a limitate quantità di composti organoalogenati in presenza di sostanza organica, ossida i fenoli, è attivo in un ampio intervallo di pH, forma un residuo misurabile utilizzabile per il dosaggio automatico ed infine non richiede solitamente una successiva fase di declorazione (per es. con bisolfito). Inoltre, l'utilizzo del biossido di cloro permette di rispettare agevolmente il limite microbiologico consigliato dal D.L. nº 152 (Escherichia coli non superiori a 5000 UFC/100 ml) e di superare il test di tossicità acuta (per es. con Daphnia magna o con i batteri luminescenti) obbligatoriamente dal Decreto. Data la grande variabilità, sia chimica che biologica, dei reflui e i possibili diversi trattamenti depurativi che essi possono subire, il dosaggio di biossido di cloro può variare sensibilmente in funzione dei seguenti parametri: solidi sospesi, carica batterica, carbonio organico, temperatura e pH. In un'acqua che ha subito un trattamento terziario ed avente un contenuto di carbonio organico disciolto (DOC) e solidi sospesi inferiori a 10 mg/l, in presenza di una miscelazione, adeguata fase di solitamente necessari circa 1-2 mg/l di ClO₂ con tempi di contatto anche inferiori ai 15 minuti, affinché si possano rispettare i limiti microbiologici della legislazione vigente. In queste condizioni il dosaggio rappresenta circa il 20-30% della domanda di ClO₂.



POTERE BATTERICIDA DEL CLORO E DEL BIOSSIDO DI CLORO

Prove effettuate dall'U.S. Environmental Protection Agency su effluenti secondari filtrati e non filtrati mostrano che, per un determinato tempo di contatto (60 min), il residuo necessario per ottenere un determinato abbattimento dei coliformi totali è da 2 a 70 volte più basso per il biossido che per il cloro , come è possibile osservare nelle Figure A e B.

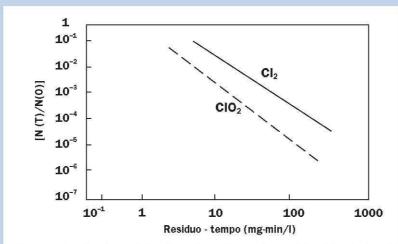


Figura A: Inattivazione dei coliformi mediante cloro e biossido di cloro in effluenti non filtrati di acque reflue urbane

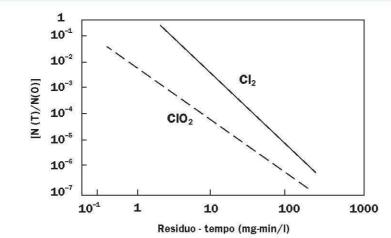
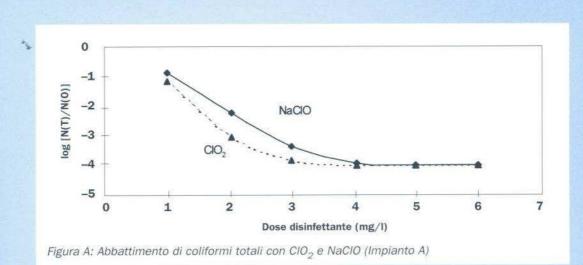


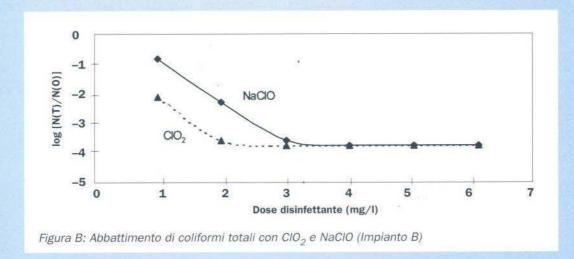
Figura B: Inattivazione dei coliformi mediante cloro e biossido di cloro in effluenti filtrati di acque reflue urbane



POTERE BATTERICIDA DELL'IPOCLORITO DI SODIO E DEL BIOSSIDO DI CLORO

Prove di laboratorio effettuate dalla Caffaro S.p.A. su campioni di acque reflue provenienti da impianti di depurazione della Lombardia, rispettivamente di 500.000 abitanti equivalenti (A) e di 50.000 abitanti equivalenti (B), mostrano che per un determinato tempo di contatto (60 min), il dosaggio necessario per ottenere un determinato abbattimento di coliformi totali è inferiore per il biossido di cloro rispetto all'ipoclorito di sodio, come è possibile osservare nelle Figure A e B.







FORMAZIONE DI SOTTOPRODOTTI ORGANOCLORURATI

Prove di laboratorio effettuate dall'U.S. Environmental Protection Agency su effluenti di acque reflue urbane mostrano che il trattamento con biossido non produce quantità misurabili di trialometani e quantità da 10 a 20 volte inferiori di composti organoclorurati totali rispetto al trattamento con pari dosaggio di cloro , come si osserva nelle Figure A e B.

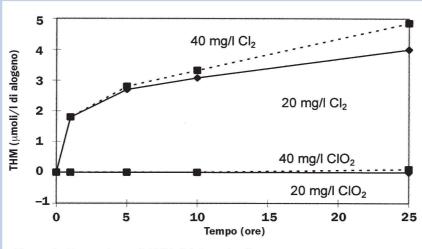


Figura A: Formazione di THM (trialometani)

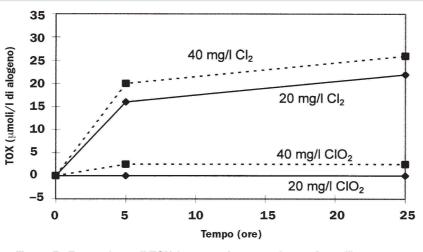


Figura B: Formazione di TOX (composti organoclorurati totali)



IL BIOSSIDO DI CLORO PER IL RIUTILIZZO IN AGRICOLTURA

Una sperimentazione significativa, finalizzata al riutilizzo in agricoltura di acque reflue, è stata condotta dalla Idroser di Bologna [--]. In particolare, lo scopo della sperimentazione (durata 4 anni ed effettuata in campo) era quello di determinare gli effetti della disinfezione con ${\rm CIO}_2$ di acque reflue provenienti da un impianto misto nel caso di riutilizzo per l'irrigazione del pesco. E' stato quindi confrontato l'effetto dell'uso del refluo filtrato, del refluo filtrato e disinfettato con ${\rm CIO}_2$ (con un dosaggio medio nei 4 anni di circa 4 mg/l) e di acqua potabile.

TABELLA A: Caratteristiche chimico-fisiche delle acque depurate impiegate nelle prove irrigue (medie del quadriennio)

PARAMETRI		nto	
	Biologico	Biologico+ filtrazione	Biologico+filtrazione+ disinfezione (con ClO ₂)
Torbidità (JTU)	4,5	3,3	2,3
BOD ₅ (mg/l)	15,7	7,1	4,9
COD (mg/l)	57,1	31,5	33,8
Solidi sospesi totali (mg/l)	12,5	4,2	2,7
Azoto ammoniacale (mg/l)	6,8	3,2	6,5
Azoto nitrico (mg/l)	9,4	14,6	9,4
Fosforo totale (mg/l)	5,7	6,7	6,1
CIO ₂ residuo (mg/l)			1,5
Cloroformio (µg/l)	1,24	1,9	2,8
Metilcloroformio (µg/l)	0,24	0,39	0,23
Tetracloruro di carbonio (µg/I)	2,26	4,78	4,71
Trielina (µg/l)	0,17	0,14	0,14
Percloroetilene (µg/l)	0,4	0,46	0,37

TABELLA B: Caratteristiche microbiologiche delle acque depurate impiegate nelle prove irrigue (medie del quadriennio)

CATEGORIE MICROBICHE	Stadio	di trattamento	Abbattimento %
	Biologico+ filtrazione	Biologico+filtrazione+ disinfezione (con ClO ₂)	
Coliformi totali	1.131.380	870	99,92
Coliformi fecali	363.550	140	99,96
Streptococchi fecali	25.270	120	99,52
Salmonelle	17	0	100

I risultati ottenuti possono essere così sintetizzati:

- ullet le cariche microbiche sono maggiori sul terreno irrigato con effluente secondario rispetto a quello irrigato con lo stesso effluente disinfettato con ${\rm ClO}_2$ o con acqua di rete;
- non si sono evidenziati effetti negativi attribuibili alla qualità delle acque né sullo sviluppo vegetativo né sulla produttività delle piante di pesco;
- la composizione chimica dei frutti e delle foglie rivela che l'utilizzo di acque reflue, specie se utilizzate con il metodo dell'aspersione, provoca un aumento del contenuto dello ione sodio dovuto all'assorbimento catione per via fogliare;
- la carica microbica (in particolare streptococchi), è maggiore sui frutti irrigati con le acque reflue rispetto a quelle disinfettate con CIO2 o con acqua potabile di rete specie se l'irrigazione è stata effettuata "a pioggia".



Trattamento delle acque di cartiera e della produzione della cellulosa

Nell'ambito della produzione della carta, il biossido di cloro viene impiegato sia nel trattamento delle acque di cartiera che nella produzione della cellulosa.

Come noto, nel ciclo produttivo della carta l'acqua riveste un ruolo essenziale: permette il trasporto delle fibre dagli apparecchi che sfibrano il legno alla tela di fabbricazione del foglio di carta.

Queste acque (dette acque bianche), che con l'innovazione dei processi sono soggette ad un riciclo sempre più spinto, costituiscono un ambiente ideale per lo sviluppo di biomasse, in particolare batteri e funghi, data la presenza di substrati organici, di temperatura favorevole e di pH neutro o leggermente alcalino.

Lo sviluppo nelle tubazioni e nelle vasche di batteri, funghi, lieviti e alghe dà deposito origine ad un vischioso, comunemente chiamato "limo", che è all'origine di molti problemi di sporcamento e di rottura del foglio di carta prodotto . La incontrollata presenza limita, generale, l'efficienza del ciclo produttivo e, con il moltiplicarsi in alcuni casi degli arresti di produzione, provoca conseguenti notevoli danni economici. Il controllo del limo, mediante dosaggio di agenti biocidi, è pertanto un intervento necessario ormai entrato nella pratica produttiva.

Il biossido di cloro, grazie alle sue proprietà battericide, alghicide e fungicide, può essere efficacemente impiegato per questo scopo nelle acque di cartiera, essendo inoltre anche in grado di agire in un ampio intervallo di pH.

L'utilizzo del biossido di cloro, in sostituzione ai biocidi organici ed all'ipoclorito, consente di ottenere, già a bassi dosaggi (60-120 g/ton. di carta), una

più efficace pulizia dell'impianto con riduzione dei tempi passivi di produzione ed un minor contenuto di AOX nella carta e nelle acque di scarico.

Il ClO₂ viene dosato sia nelle acque di alimentazione che nel circuito di macchina e può essere impiegato nella disinfezione delle acque reflue chiarificate; in questo senso può considerarsi l'agente ottimale per il trattamento integrato di tutte le acque di cartiera.

Sperimentazioni su fanghi di cartiera hanno evidenziato anche l'efficacia del biossido di cloro e del clorito di sodio nella eliminazione dei cattivi odori dovuti a fenomeni di fermentazione anaerobica .

Nel trattamento della cellulosa, il biossido di cloro agisce come sbiancante e disinfettante senza alterarne le proprietà meccaniche . Il CIO₂, infatti, agisce sulla lignina ed in misura minore sulle emicellulose, con formazione di acidi ligninici e cloro-ligninici, in maniera selettiva senza degradare la catena polimerica della cellulosa . Nel contempo, il biossido mantiene elevati valori .

- di viscosità, importante parametro nella produzione di cellulosa rigenerata (filo rayon e fiocco viscosa)
- di lacerazione e lunghezza di rottura, parametri significativi nel processo di produzione della carta.

Il trattamento di sbianca della cellulosa consta di più fasi ed è funzione del processo di cottura che in origine veniva effettuato in ambiente acido con un attacco al solfito, mentre attualmente è sostituito dalla cottura alcalina al solfato di sodio denominata "Kraft". Questa scelta è stata effettuata per due ragioni: la prima per facilitare il recupero dei sali di cottura e conseguente riduzione del problema ambientale dei liscivi esausti; la seconda per le superiori caratteristiche meccaniche della fibra



prodotta.

La cottura in ambiente alcalino ha però un effetto negativo sulle caratteristiche ottiche della cellulosa grezza prodotta, richiedendo una sbianca più severa.

Inizialmente si aveva una sequenza alternata di fasi di clorazione acida (indicata con C) e di estrazione alcalina (indicata con E), seguita da un trattamento finale con ipoclorito (H); l'intera sequenza delle fasi veniva in genere rappresentata C/E/C/E/H. Riconosciute le superiori capacità del biossido di cloro (D), si è passati a sequenze tipo C/E/D/E/D. Motivazioni ambientali hanno successivamente sostituito il cloro gas, cellulose denominate **ECF** ottenendo (Elemental Chlorine Free) con migliori caratteristiche meccaniche ed ottiche. Sulla spinta emotiva dell'eliminazione completa di

tutte le molecole chimiche contenenti, in qualsiasi forma, atomi di cloro é stata additata al consumatore la necessità di utilizzare cellulose sbiancate con reagenti privi di cloro e cloroderivati (TCF o Totally Chlorine Free). Tale scelta ha portato a cellulose con caratteristiche meccaniche ed ottiche inferiori, prodotte con rese più basse e con l'uso di reagenti più costosi, quali il perossido di idrogeno o l'ozono.

Di seguito si riportano le principali particolarità degli agenti antilimo usati nell'industria della carta:

- biossido di cloro,
- ipoclorito di sodio,
- biocidi organici.

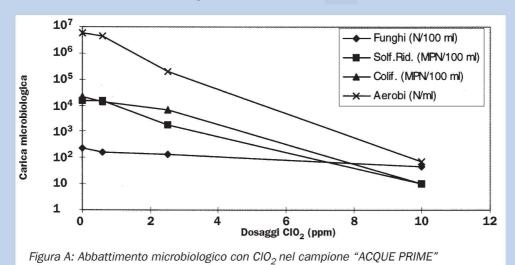
Biossido di cloro	Ipoclorito di sodio	Biocidi inorganici
CIO ₂	NaCIO	
Non sviluppa resistenza nei confronti dei microrganismi		Sviluppano resistenza nei confronti di alcuni tipi di microrganismi
Può essere sempre usato		Spesso devono essere sostituiti con altri
Non è pH dipendente	La sua efficacia dipende dal pH (è più bassa per pH > 7,5)	Talvolta sono pH dipendenti
Non forma schiume e non interferisce con le cariche	Può reagire con il gruppo ammonio	Possono formare schiume e potrebbero interferire con le cariche
Trascurabile formazione di composti organo alogenati	Formazione di grandi quantità di composti organo alogenati	Trascurabile contributo alla formazione di composti organo alogenati
	Non può essere utilizzato con la pasta meccanica (inclusa quella riciclata) perché provoca ingiallimento	



TRATTAMENTO ANTILIMO CON BIOSSIDO DI CLORO IN CARTIERA

CASO A

Presso una cartiera italiana che produce circa 500 ton/giorno di carta da stampa e da scrivere, sia patinata che non patinata, è stata condotta da parte delle Industrie Chimiche Caffaro una sperimentazione preliminare per valutare l'efficacia del biossido di cloro come agente antilimo sul ciclo umido della macchina per la fabbricazione della carta. Su campioni delle acque di processo sono stati effettuati test microbiologici, ottenendo i risultati riportati nei grafici delle Figure A e B. Essi dimostrano l'elevata attività biocida del biossido di cloro nei confronti di tutti i microrganismi considerati



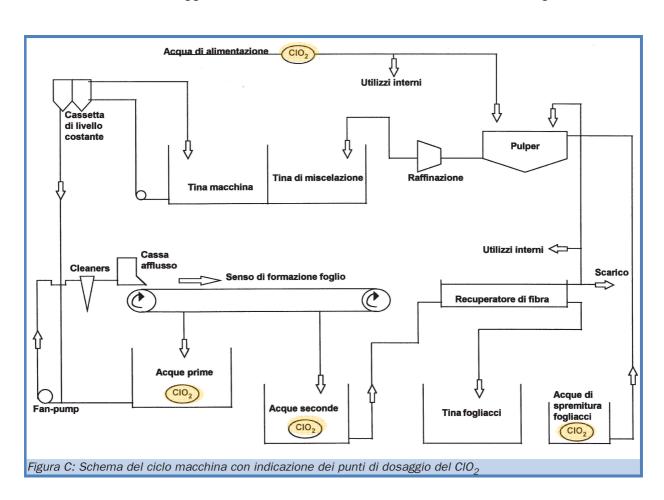
10⁸ - Funghi (N/100 ml) 10⁷ - Solf.Rid. (MPN/100 ml) - Colif. (MPN/100 ml) Carica microbiologica 10⁶ × Aerobi (Wml) 10⁵ **10**⁴ **10**³ **10**² 2 0 8 10 12 Dosaggi CIO₂ (ppm) Figura B: Abbattimento microbiologico con CIO2 nel campione "TINA FOGLIACCI"



A seguito dei buoni risultati ottenuti in fase sperimentale, la cartiera ha completamente sostituito i biocidi convenzionali con il biossido di cloro, sviluppando un trattamento integrato di tutte le acque di produzione.

In figura C è rappresentato lo schema di processo, con indicati i punti nei quali viene attualmente effettuato il dosaggio di biossido di cloro.

Il trattamento sull'acqua di alimentazione (acqua di lago) viene effettuato direttamente sull'aspirazione delle pompe di presa e consiste nel dosaggio di circa 0,4 - 0,5 mg/l di ClO₂ (in funzione dei cambi di stagione) su una portata di circa 1.000 m³/h, in modo da avere un residuo di ClO₂ di 0,1 - 0,2 mg/l.





Il trattamento antilimo sul ciclo macchina viene effettuato dosando il biossido di cloro nei seguenti punti:

- vasca di raccolta delle "acque prime", utilizzate direttamente per diluire l'impasto proveniente dalla "tina di macchina" e inviate alla "cassa d'afflusso", dove qualsiasi tipo di deposito, dovuto al limo, può compromettere la formazione del foglio sulla tela;
- vasca dell'acqua destinata ai "recuperatori di fibra" (acque seconde), dove il ClO₂ ha un doppio effetto disinfettante, sia sulla fase recuperata, che ritorna direttamente in "tina fogliacci", sia sulla fase chiarificata, che può essere riutilizzata per alimentare i "pulper";
- vasca dove vengono convogliate le acque di "spremitura fogliacci", che a loro volta alimentano i "pulper".

Il dosaggio di ${\rm CIO}_2$ sul ciclo macchina è attualmente di circa 170 g/t di carta prodotta, tale da mantenere il valore della carica batterica totale al di sotto 10 7 CFU/mI, identificato come valore critico.

Il biossido di cloro viene utilizzato anche per il trattamento dei fanghi derivanti dalla sedimentazione primaria dell'impianto di depurazione della cartiera.

L'attuale dosaggio di $10~\rm mg/l$ di $\rm ClO_2$ assicura da un lato un grado di bianco più elevato per i fanghi che, contenendo ancora della fibra, vengono riciclati in macchina e, dall'altro, un abbattimento più efficace dei batteri solfato-riduttori, causa dei cattivi odori dei fanghi stessi che vengono inviati in discarica.

CASO B

Prove di trattamento antilimo effettuate dalle Industrie Chimiche Caffaro, presso una cartiera del Nord Italia, hanno confermato l'efficacia del biossido di cloro come disinfettante per le acque di processo. Dosaggi di 60 ppm di CIO₂ hanno permesso di ottenere un miglioramento della pulizia del ciclo macchina ed una riduzione del contenuto di AOX, rispetto all'utilizzo dell'ipoclorito. Nella Tabella A vengono riportati i rendimenti di abbattimento della carica batterica ottenuti con un dosaggio di 60 ppm di biossido di cloro (tipico per questo trattamento), dopo 12 ore dal dosaggio

TABELLA A: Rendimenti di abbattimento della carica batterica rilevati su tre punti di una delle macchine per la produzione di carte naturali

CAMPIONE	Conta totale aeroba (%)	Conta totale anaeroba (%)	Coliformi totali (%)
Tina macchina	99,80	99,93	99,99
Cassa d'afflusso	99,90	99,92	99,99
Acque prime	99,90	99,96	99,99



Si riportano di seguito altre referenze applicative relative al trattamento con CIO2 in cartiere italiane e francesi, con informazioni sulla produzione e sul trattamento antilimo. Sono esempi scelti tra numerosi altri, in quanto ritenuti particolarmente significativi ed interessanti in considerazione dei risultati ottenuti e del tipo di produzione. In tutti questi esempi il livello del contenuto batterico si è sempre mantenuto basso, a diversi livelli di conta batterica di caso in caso, con un range di riferimento tra 10 5 e i 10 7 CFU/ml.

CASO C CARTIERA ITALIANA

PRODUZIONE		
Carta riciclata		
acqua di falda		
tissue, 20÷30 g/m²		
100 m/min		
120 ton/giorno		
	acqua di falda tissue, 20÷30 g/m² 100 m/min	

TRATTAMENTO CON CIO ₂		
Dosaggio	80÷100 g/ton di carta	
Punti di dosaggio	- acque binache prime	
	- acque bianche seconde	

In questo caso i risultati ottenuti sono stati i seguenti:

- rimozione degli odori dalla carta prodotta;
- costi invariati rispetto al precedente trattamento con biocidi.

CASO D

CARTIERA ITALIANA

PRODUZIONE	
Materia prima	pastalegno e pasta disinchiostrata
Tipo acqua di processo	acqua superficiale (lago)
Tipo e grammatura della carta	giornale, 35÷50 g/m²
Velocità della macchina	1050 m/min
Quantità di carta prodotta	480 ton/giorno



TRATTAMENTO CON CIO ₂		
Dosaggio	0,5 mg/l corrispondente a 100 g/ton di carta	
Punti di dosaggio	- acque in ingresso	

In questo caso i risultati ottenuti sono stati i seguenti:

- netta riduzione dei costi (almeno 20%)
- trattamento di tutta l'acqua (prima solo il 50%) con il miglioramento della resa di evaporazione dell'acqua destinata alla centrale.

CASO E

CARTIERA ITALIANA

PRODUZIONE	
Materia prima	pastalegno e cellulosa
Tipo acqua di processo	acqua superficiale (lago)
Tipo e grammatura della carta	carta da stampa patinata e non patinata, 75÷150 g/m²
Velocità della macchina	600 m/min
Quantità di carta prodotta	500 ton/giorno

TRATTAMENTO CON CIO ₂		
Dosaggio	150 g/ton di carta	
Punti di dosaggio	- acque in ingresso	
	- acque bianche prime	
	- tina fogliacci	
	(per la stabilizzazione del	
	grado di bianco)	

In questo caso i risultati ottenuti sono stati i seguenti:

- stabilizzazione del grado di bianco; riduzione delle fermate "normali" (- 50%);
- riduzione delle fermate con lavaggio "chimico" (- 60%).



Trattamento delle acque di raffreddamento

I circuiti di raffreddamento degli impianti industriali sono soggetti ad inconvenienti dovuti allo sporcamento delle superfici di scambio termico e dei condotti in genere. Gli organismi presenti nelle acque convogliate nei circuiti (sia acqua di mare che acqua dolce) si adattano al nuovo habitat aderendo o depositandosi sulle pareti interne delle tubazioni e degli scambiatori di calore, dando luogo al fenomeno del "fouling". In generale, si parla "macrofouling" nel caso di sviluppo di crostacei, molluschi ed anellidi e di "microfouling" nel caso di alghe e batteri. Il fouling, generalmente accompagnato da deposizione di sedimenti e da precipitazione di sali, rappresenta un serio ostacolo per il buon funzionamento e l'efficienza degli impianti. L'accumulo di materiale ostruisce le tubazioni e, nel caso di centrali termiche, diminuisce l'efficienza degli scambiatori aumentando i costi di produzione. Lo sviluppo del fouling nei circuiti è legato a diversi fattori: dell'acqua utilizzata qualità per raffreddamento. temperatura dell'acqua all'interno del circuito, disponibilità di nutrienti e natura delle superfici. La presenza del fouling provoca:

-un aumento delle perdite di carico dovute alla scabrosità delle superfici ricoperte di sedimenti ed alle maggiori velocità di flusso in seguito all'ostruzione dei tubi;

-un aumento dei costi di manutenzione per operazioni di pulizia o di sostituzione dei tubi forati per corrosione sottodeposito;

-una diminuzione della produttività dell'impianto conseguente alle operazioni di pulizia del circuito;

-un aumento dei costi di produzione per l' incapacità di mantenere lo scambio termico e di conseguenza il grado di vuoto o le temperature volute nelle fasi di processo. Lo sviluppo del biofouling può essere in parte prevenuto in fase di progettazione, utilizzando materiali idonei (acciaio inossidabile 316L o trattando le superfici con particolari polimeri) e dimensionando le condotte in modo da ottenere velocità di flusso (> 1 m/s) che ostacolino l'adesione degli organismi.

Tuttavia il fouling può essere tenuto sotto controllo con mezzi meccanici, costosi e talvolta inefficaci, o con l'impiego di biocidi.

I limiti previsti per la qualità delle acque restituite e la necessità di sistemi sicuri nella pratica operativa hanno portato a scegliere come biocida nei sistemi di raffreddamento dei grandi impianti il biossido di cloro. L'ipoclorito di sodio ed il cloro gassoso, infatti, pur essendo efficaci nel controllo del fouling, se utilizzati in acque ad elevato contenuto di sostanza organica, portano alla formazione di composti organoalogenati (in particolare di trialometani), che vengono a ritrovarsi nell'ambiente. Talvolta la quantità di cloro, o di ipoclorito, richiesta per mantenere pulito il sistema é così elevata da costringere a dosare un riducente per abbattere il cloro residuo allo scarico e rispettare i limiti imposti dalla legislazione .Esistono inoltre legislazioni che vietano in ambito locale l'uso del cloro e dei suoi derivati per il trattamento delle acque.

Ad esempio, negli insediamenti industriali che insistono sulla Laguna di Venezia, dall'anno 2000 è stato sostituito l'uso di cloro/ipoclorito con biossido di cloro.



VERIFICHE MICROBIOLOGICHE SULL'EFFICACIA DEL BIOSSIDO DI CLORO A CONFRONTO CON L'IPOCLORITO

Nel corso di una sperimentazione condotta dalla Caffaro S.p.A. in collaborazione con il Dipartimento di Biologia dell'università degli Studi di Trieste è stata effettuata una simulazione di laboratorio al fine di valutare e confrontare l'efficacia del biossido di cloro e dell'ipoclorito di sodio nel controllo del fenomeno di fouling . E' stato utilizzato un impianto pilota costituito da quattro vasche alimentate con un flusso controllato di acqua marina ed un sistema di pompe che assicurava il dosaggio dei biocidi in esame; all'interno delle vasche sono stati immersi dei provini di controllo al fine di valutare nel tempo la formazione del fouling . Nei grafici delle figure A, B, C e D sono riportati i risultati ottenuti rispettivamente con :

- A. Nessun trattamento (prova in bianco)
- B. Acqua mare trattata con 0,2 ppm cloro attivo da NaClO
- C. Acqua mare trattata con 0,1 ppm di biossido di cloro residuo
- D. Acqua mare trattata con 0,2 ppm di biossido di cloro residuo

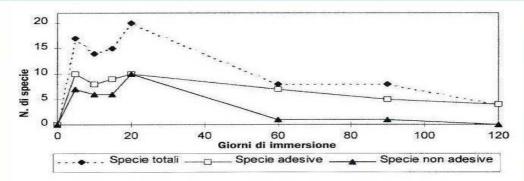


Figura A: Andamento delle diverse specie di organismi in assenza di trattamento

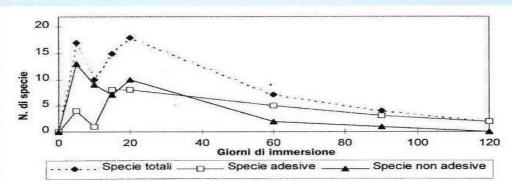


Figura B: Andamento delle diverse specie di organismi in presenza di 0,2 ppm di cloro attivo

Si può osservare che le specie cosiddette "adesive", distinguibili da quelle planctoniche per la loro capacità di aderire più tenacemente al substrato, sono relativamente più rappresentate ed abbondanti sui pannelli immersi in acqua marina (prova in bianco di riferimento Figura A) .



La loro presenza invece è minore sui pannelli immersi nella vasca trattata con 0,2 ppm di cloro attivo (Figura B), dove, comunque, le specie sono presenti in discreto numero . Al contrario sono scarse o praticamente assenti nel caso di trattamenti con biossido di cloro (Figure C e D), a dimostrazione della maggiore selettività di quest'ultimo rispetto all'ipoclorito, nei confronti delle specie adesive ritenute responsabili della formazione del primo stadio del fouling (*primary slime*) .

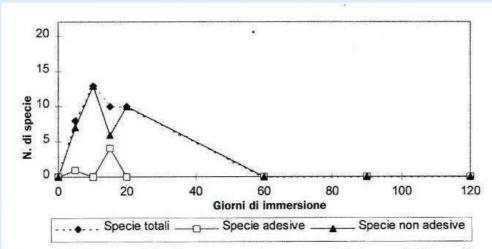


Figura C: Andamento delle diverse specie in presenza di 0,1 ppm di ${
m CIO}_2$ residuo

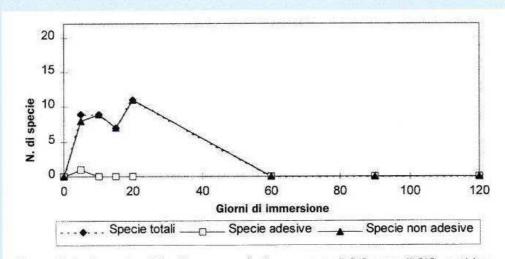


Figura D: Andamento delle diverse specie in presenza di 0,2 ppm di ClO2 residuo



ALCUNE REFERENZE INDUSTRIALI DI IMPIEGO DEL BIOSSIDO DI CLORO NEL TRATTAMENTO ANTIFOULING IN GRANDI CIRCUITI DI RAFFREDDAMENTO

CASO A

Centrale termoelettrica da 650 MW con acqua mare

Trattamento con biossido di cloro in atto che ha sostituito con successo i precedenti processi con ipoclorito, poi con acido peracetico e sali d'ammonio quaternario.

La portata trattata è di circa 45.000 mc/h ed i dosaggi sono stati ottimizzati per le varie stagioni da shot di un'ora al giorno fino a trattamenti continui intervallati da shot orari.

CASO B

Impianto di gassificazione con torri evaporative ad acqua mare

Trattamento con biossido di cloro previsto in fase progettuale.

La portata ricircolata è di circa 8.000 mc/h e numero di cicli = 2. Il dosaggio continuo è di circa 0,1 ppm per tutto l'anno. Presso lo stesso insediamento il biossido di cloro viene utilizzato con successo anche per il trattamento dell'acqua inviata in dissalazione/demineralizzazione e per il circuito torri ad acqua dolce.

CASO C

Centrale termoelettrica da 220 MW con torri evaporative ad acqua dolce

Trattamento con biossido di cloro che ha sostituito con successo il precedente processo con ipoclorito. La portata di ricircolo è di circa 15.000 mc/h e numero di cicli = 4 . Il dosaggio continuo è di circa 0,15 ppm per tutta la stagione estiva di funzionamento delle torri.

CASO D

Impianto petrolchimico con circuiti di raffreddamento ad acqua mare

Trattamento con biossido di cloro che ha sostituito con successo il precedente processo con cloro/ipoclorito.

La portata complessiva è di circa 47.000 mc/h ed i dosaggi continui ottimizzati in base alla stagionalità sono 0,2 – 0,5 ppm.

CASO E

Impianto petrolchimico con torri evaporative ad acqua dolce

Trattamento con biossido di cloro che ha sostituito con successo i precedenti processi con ipoclorito e ipobromito. La portata complessiva ricircolo è di circa

15.000 mc/h e numero di cicli = 4. Il dosaggio continuo è di circa 1 ppm sul reintegro. Presso lo stesso insediamento il biossido di cloro viene utilizzato anche per il trattamento dell'acqua industriale, potabile e demineralizzata.



CASO F

Centrale termoelettrica da 500 MW con acqua mare

Trattamento con biossido di cloro che ha sostituito con successo il precedente trattamento con cloro. In questo impianto situato in Egitto è stata applicata la generazione di biossido di cloro da NaClO₂ + Cl₂, sfruttando un cloratore già esistente. La portata trattata è di circa 90.000 mc/h ed i dosaggi sono ottimizzati secondo la stagionalità mediante pochi shot orari.

CASO G

Impianto chimico con torri evaporative ad acqua dolce

Trattamento su due torri evaporative con biossido di cloro che ha sostituito con successo il precedente processo con ipoclorito e biocidi organici. La portata ricircolo del circuito 1 è di circa 20.000 mc/h e numero di cicli = 6 - 8. Il dosaggio continuo è di circa 0,1 ppm. La portata ricircolo del circuito 2 è di circa 7.000 mc/h e numero di cicli = 3. Il dosaggio continuo è di circa 0,15 ppm.

CASO H

Centrale termoelettrica da 450 MW con acqua mare

Trattamento con biossido di cloro che ha sostituito con successo il precedente trattamento con cloro gas. La portata trattata è di circa 30.000 mc/h ed i dosaggi sono ottimizzati secondo la stagionalità mediante pochi shot orari.

CASO I

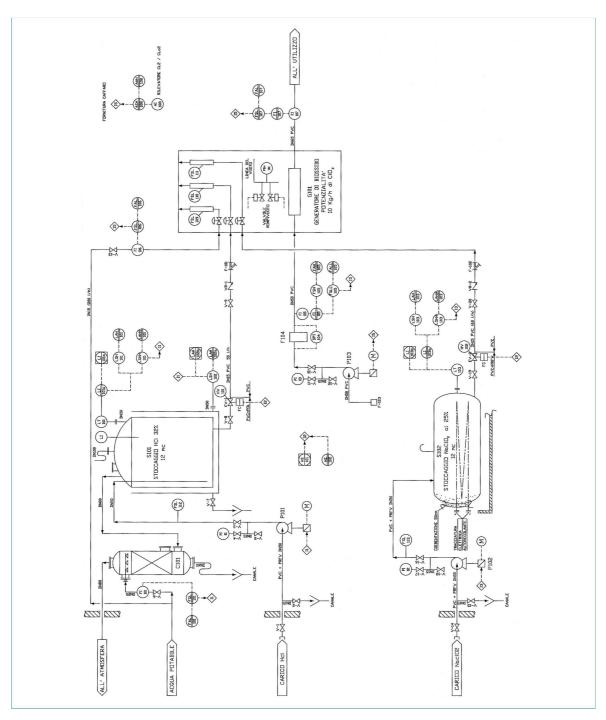
Impianto petrolchimico con circuiti di raffreddamento ad acqua mare

Trattamento con biossido di cloro che ha sostituito con successo il precedente processo con cloro/ipoclorito.

La portata complessiva è di circa 30.000 mc/h, temperatura media acqua mare > 24°C ed i dosaggi continui ottimizzati in base alla stagionalità sono 0,35 ppm / 4 h giorno .

Caffaro Brescia S.p.A. gestisce direttamente, con proprie risorse ed infrastrutture, i trattamenti antifouling del settore industriale, mettendo a disposizione il proprio know-how riferito anche alla tecnologia degli impianti di produzione e dosaggio ottimizzato del biossido di cloro. Di seguito si riporta un tipico diagramma di flusso degli impianti descritti .







<u>Trattamento di disinfezione</u> nell'industria alimentare

Il biossido di cloro viene impiegato con successo in numerose applicazioni dell'industria alimentare ed, in particolare, nelle seguenti attività e operazioni:

- 1. lavaggio e trasporto di frutta e verdura
- 2. disinfezione delle acque di raffreddamento
- 3. lavaggio di contenitori per bevande ed alimenti
- 4. produzione di surgelati
- 5. produzione della birra

1. Nell'industria conserviera e nelle altre industrie alimentari (compresi gli zuccherifici), i prodotti vengono trasportati dal punto di scarico all'interno dell'impianto di lavorazione mediante canali con acqua. Il biossido di cloro, dosato sulle acque di lavaggio e di trasporto, ha lo scopo di contenere i microrganismi presenti sulla superficie del prodotto e, di conseguenza, di ridurre la contaminazione nell'impianto, riducendo altresì i tempi ed i costi per la pulizia dei canali. Il trattamento con biossido di cloro, al posto del cloro, presenta vantaggio di non formare cloroammine o altri sottoprodotti indesiderati che possono essere addirittura pericolosi per la salute umana. La formazione delle cloroammine deve essere evitata in quanto può dar luogo ad alterazioni organolettiche del prodotto (sapori ed odori). Per questa applicazione è consigliato un dosaggio di CIO2 calcolato sulla domanda dell'acqua, tale da avere un residuo di circa 0,2 ppm. Il biossido può essere utilizzato anche per il trattamento delle acque di lavaggio, trasporto, lavorazione e cernita dei prodotti freschi prima della vendita per la prerefrigerazione che ha scopo di rallentare i processi di maturazione-senescenza e lo sviluppo di patogeni (soprattutto funghi).

2. Soddisfacenti risultati sono stati ottenuti utilizzando il biossido per la disinfezione delle acque di raffreddamento dei contenitori degli alimenti. E' importante infatti, che l'acqua utilizzata sia priva di microrganismi per evitare il verificarsi di possibili inoculi batterici nell'alimento, con conseguenti deterioramento del prodotto e intossicazioni microbiche e/o infezioni.

Per questa applicazione è consigliato un dosaggio di CIO₂ calcolato sulla domanda dell'acqua, tale da avere un residuo di circa 0,2 ppm.

3. L'integrità di un prodotto alimentare (liquido o solido) può essere influenzata da un inadeguato lavaggio e disinfezione dei contenitori. Il lavaggio di questi ultimi è particolarmente importante nel caso in cui siano destinati a contenere substrati facilmente biodegradabili (come latte, birra, succhi di frutta e soft drinks).

In particolare, nel processo di lavaggio delle bottiglie di vetro è previsto un secondo risciacquo che avviene in condizioni ottimali per la crescita batterica (temperatura intorno ai 30 - 40 °C, elevata umidità, pH intorno a 9). Per questo motivo, deve essere previsto il controllo microbiologico e quindi la disinfezione. La disinfezione con biossido risulta vantaggiosa rispetto a quella con ipoclorito perché il primo è ancora attivo ai valori di pH dell'acqua (intorno a 9) e perché non porta alla formazione di clorofenoli e composti organo-alogenati.

La disinfezione dei contenitori viene attuata mediante un dosaggio di biossido, a seconda delle caratteristiche dell'acqua, ma tale da avere un residuo intorno a 0,2 ppm; è sufficiente un brevissimo tempo di contatto



(inferiore al minuto).

- 4. Oltre al trattamento delle acque di trasporto e di lavaggio, come già detto, il biossido di cloro può essere utilizzato nel processo di produzione di surgelati per il trattamento delle acque di trasporto ai congelatori, passaggio che viene effettuato dopo la lavorazione (lavaggio, affettamento o spezzettamento ecc.). Infatti se il circuito frigorifero non viene trattato con un disinfettante si verificare può una contaminazione microbica soprattutto da parte di batteri del genere Lysteria, in grado di sopravvivere anche alle basse temperature. Per evitare questo inconveniente, l'acqua del congelatore viene trattata con biossido di cloro, in concentrazione tale da avere un residuo di circa 0,2 - 0,5 ppm.
- 5. Il processo di produzione della birra richiede una elevata quantità di acqua, in ragione di 6 - 10 litri per ogni litro di birra L'acqua, che prodotta. entra nella composizione del prodotto finito, deve essere ovviamente priva di microrganismi e non deve impartire alla birra odori e sapori che ne alterino il gusto. Il trattamento a base di biossido di cloro ha diversi vantaggi in quanto, non producendo clorofenoli e solo una quantità insignificante di composti organoclorurati, non influenza il sapore della garantisce l'eliminazione microrganismi, anche in un vasto intervallo di pH (6 - 9).

Per questa applicazione il dosaggio può variare tra 0,05 e 0,5 ppm.

Nell'industria alimentare è possibile e conveniente l'utilizzo integrato del biossido di cloro, come è riportato nella Tabella 13, in tutte le operazioni in cui si utilizza l'acqua.

TABELLA 13: Uso integrato del biossido di cloro nell'industria alimentare .

IL BIOSSIDO DI CLORO PUÒ ESSERE UTILIZZATO PER IL TRATTAMENTO DI :

a -acque in entrata (primarie) e/o destinate al consumo umano

(nel caso in cui vengano prelevate da un pozzo e non distribuite dall'acquedotto)

b - acque per usi generici di lavaggio (acque di lavaggio ed acque di trasporto)

c -acque di raffreddamento :

- nell'industria delle conserve di pomodoro (torri di evaporazione)
- nell'industria di produzione della birra
- nei caseifici
- nelle industrie della lavorazione delle carni cotte
- nelle industrie che confezionano gli alimenti in scatolette dopo sterilizzazione a caldo

d - acqua utilizzata nel processo (per es. nelle birrerie)

e -acque di scarico (per la disinfezione prima dello scarico nell'ambiente)

<u>Trattamenti di candeggio chimico</u> <u>delle fibre tessili</u>

Dal punto di vista del comportamento chimico gli agenti candeggianti si dividono in due classi: ossidanti e riducenti.

- I prodotti ossidanti agiscono sui colori naturali distruggendo i gruppi cromofori e, in certi casi, degradandoli a molecole più semplici e quindi facilmente eliminabili.
- I principali agenti ossidanti sono l'ipoclorito, l'acqua ossigenata, il clorito e l'acido persolforico. I prodotti riducenti, alterando parzialmente la struttura dei coloranti, permettono di allontanarle con un semplice lavaggio.
 - I principali agenti riducenti sono:



l'anidride solforica, i solfiti, i bisolfiti e gli idrosolfiti .

Il tipo di candeggio chimico dipende in ogni caso dal tipo di fibra tessile da sbiancare.

Nella Tabella 14 viene riportata l'idoneità dei diversi agenti sbiancanti: se ne deduce che il clorito di sodio è il migliore sbiancante per le fibre cellulosiche e per le fibre sintetiche.

Le principali ragioni risiedono :

- nell'elevato grado di bianco ottenibile per le fibre sintetiche (risultato particolarmente importante per le acriliche)
- nella limitata degradazione delle fibre (1-2% di perdita di peso per le fibre cellulosiche e nessun attacco alle catene polimeriche delle sintetiche)
- nel contenuto tasso di inquinamento delle acque di scarico che si traduce in un più basso livello di A.O.X. (composti organoalogenati) rispetto al candeggio con ipoclorito ed in un C.O.D più ridotto rispetto a quello con perossido.

Per contro il clorito non può essere usato per il candeggio di lana e seta .

Candeggio con clorito

I principali parametri che influiscono sull'operazione di candeggio sono:

Temperatura

L'effetto di candeggio aumenta all'aumentare della temperatura. La temperatura ottimale è di circa 90℃: a valori più bassi sono richiesti più elevate concentrazioni di clorito e tempi di reazione

prolungati. pH

Il pH tipico di esercizio è circa 4.

A pH più bassi il processo di sbianca è accellerato ma il consumo di clorito aumenta per un maggior sviluppo di biossido di cloro e possono diventare più critici i fenomeni di corrosione e di sviluppo di odori sgradevoli. A pH più elevati (> 5) l'effetto sbiancante è ridotto e si richiedono più elevati tempi di contatto e più alte concentrazioni di clorito.

Concentrazione di Clorito

La concentrazione di clorito, in funzione dell'applicazione, viene regolata in modo da rendere massime le rese di sbianca e di evitare al contempo perdite di prodotto.

NATURA DELLA FIBRA	Ipoclorito	Clorito	Perossido	Riducenti
Cellulosiche	++	++	++	++
Animale	♦	♦	++	++
Poliammidiche	♦	++	(+)	++
Poliestere	+	++	+	+
Acriliche	+	++	(+)	+



Tempo di reazione

Il tempo di trattamento dipende dai parametri precedentemente descritti : si aggira mediamente attorno alle due ore.

Prodotti commerciali

Il candeggio con clorito è un ottimo procedimento per le fibre cellulosiche e sintetiche con tutti i processi usualmente adottati, siano essi discontinui, semicontinui e continui.

È importante tenere in considerazione che l'azione ossidante del clorito si esplica attraverso il biossido di cloro che si sviluppa tramite un processo di acidificazione.

Pertanto è opportuno operare con apparecchiature chiuse e predisporre nei reparti di candeggio opportuni sistemi ricambio aria . Al fine di rendere minimi i fenomeni di corrosione è consigliabile l'impiego di apparecchiature in acciai ad elevato tenore di molibdeno o titanio (2,7 - 4%), oppure rivestite in titanio, vetro, ceramica che garantiscono assenza di corrosione. Il mercato offre tre differenti prodotti per soddisfare le differenti esigenze:

- a) clorito di sodio sol. al 31 %
- b) clorito di sodio sol. al 25 %
- c) clorito di sodio sol. al 22 % passivata con sodio nitrato (speciale per uso tessile).

Condizioni d'impiego tipiche

Fibre acriliche

Il clorito di sodio è il migliore e più usato agente sbiancante per queste fibre che in alcuni casi sono molto colorate e necessitano di un forte candeggio .

		Bagno lungo	Bagno corto	Impregnazione
Rapporto prodotto/acqua		1 ÷ 30	6 ÷ 10	1
Clorito al 22%	mL/L	2,5 ÷ 2,8	6,5 ÷ 12	30 ÷ 35
рН			3	3,5
Temperatura	C	95	90 ÷ 95	85
Tempo	minuti	60 ÷ 90	60 ÷ 90	60 ÷ 90

Fibre Poliamidiche

Normalmente sono sufficientemente bianche e non necessitano di candeggio, tuttavia in certi casi ingialliscono molto dopo termofissaggio.

		Bagno lungo	Bagno lungo	Bagno corto	Impregnazione
Rapporto		30 ÷ 50	8 ÷ 40	5 ÷ 10	0,8 ÷ 1
prodotto/acqua					
Clorito al 22%	mL/L	2 ÷ 3	3 ÷ 6	4 ÷ 8	28 ÷ 35
pН		3,5	3,5	$3,5 \div 3,8$	$3,5 \div 3,8$
Temperatura	C	95	90 ÷ 95	85	80
Tempo	minuti	60	45	90 ÷ 120	30 ÷ 60



Fibre cellulosiche naturali ed artificiali

Il Clorito di sodio è un ottimo candeggiante per le fibre cellulosiche naturali ed artificiali in quanto modifica unicamente le caratteristiche tessili riducendo al minimo la loro perdita in peso. Fibre diverse necessitano di diverse condizioni (concentrazione del bagno e temperature) per ottenere candeggi soddisfacenti.

a) Bagno impregnazione con rapporto prodotto / acqua = $0.9 - 1 \div 1$

Tipo di fibra		Lino	Cotone	Cotone/Poliestere (50 : 50 %)
Clorito di sodio 100%	g/L	32 ÷ 40	18 ÷ 24	10 ÷ 12

b) Bagno corto con rapporto prodotto / acqua = $7 - 10 \div 1$

Tipo di fibra Lino		Cotone Cotone/Poliestere (50 : 50		
Clorito di sodio 100%	g/L	4 ÷ 5	1,8 ÷3	1,5 ÷ 2,5

c) Procedura di candeggio

Tipo di bagno		Bagno corto	Impregnazione	Note
Rapporto tessile/acqua		7 ÷ 10	0,9	
Clorito				Dipende dalla fibra
Attivatore				20 ÷ 50 %
рН		$3,6 \div 4,0$	5,2 ÷ 5,6	
Temperatura	C	95	95 ÷ 100	
Tempo	minuti	45 ÷ 60	60	

Trattamento di emissioni gassose

Come già riportato nelle pagine precedenti,il NaClO₂/ClO₂ reagisce con numerosi composti inorganici allo stato ridotto e con le sostanze organiche. Questo proprietà trova applicazione anche nel contenimento delle emissioni gassose contenenti:

- -NO_x
- -CO
- -composti solforati
- -sostanze maleodoranti

In particolare gli NO_x emessi formati durante le combustioni, costituiscono un'inquinante che causa smog fotochimico e deposizioni acide . La loro rimozione con $NaClO_2$ prevede in un primo stadio, a pH 5-7 ,

l'ossidazione di NO insolubile a NO₂ idrosolubile (poi rimosso nel passaggio in soluzione acquosa alcalina).

Quando si opera a pH acido < 4 (tipico nei flussi gassosi da combustione di materiale contenente sostanze organiche clorurate), il biossido di cloro diventa l'agente ossidante. NO_2 è assorbito nella sezione alcalina della colonna con formazione di nitrati, mentre l'eventuale eccesso di CIO_2 viene azzerato con dosaggio di sodio bisolfito . Il processo può essere agevolmente seguito mediante misurazione in continuo del potenziale Red-Ox nelle sezioni acida/basica d'impianto .



METODI ANALITICI

Per il corretto utilizzo del biossido di cloro è necessario effettuare controlli analitici. In alcuni casi, oltre al biossido di cloro, devono essere determinate altre specie chimiche eventualmente presenti, a causa di reazioni parassite, nelle soluzioni di biossido generate, o formatesi per reazione con le sostanze contenute nell'acqua da trattare. In acque destinate particolare, nelle consumo umano devono essere effettuate determinazioni della purezza e del dosaggio di biossido di cloro, nonché misure di concentrazione residua non sia tale da proprietà organolettiche alterare dell'acqua. È inoltre necessario analizzare le

specie chimiche formatisi per reazione del biossido di cloro con le sostanze presenti nell'acqua da trattare, in particolare cloriti e clorati. Nelle acque di scarico ed in quelle per uso industriale (ad esempio le acque di raffreddamento) può essere sufficiente la determinazione del CIO2 dosato ed il residuo rimasto e quindi scaricato. Le tecniche analitiche per la determinazione del ClO₂ si differenziano a seconda che si analizzi una soluzione concentrata (quale può essere quella prodotta da un generatore) od una soluzione diluita (quale quella rappresentata da una qualsiasi acqua trattata). Un elenco dei metodi di analisi che possono essere impiegati è riportato in Tabella 15.

TABELLA 15 : Elenco dei metodi analitici .

CONTROLLO DEI GENERATORI (SOLUZIONI CONCENTRATE)

	CIO ₂	CIO2	CIO ₃	Cl ₂	Principali applicazioni	Note
Misura iodometrica	si >200 mg/l	si	si	si	tutte	Metodo più usato
Assorbimento a 445 nm	si 200-700 mg/L	no	no	no	tutte	Metodo selettivo

CONTROLLO DEGLI OSSIDANTI RESIDUI (SOLUZIONI DILUITE).

	CIO ₂	ClO ₂	CIO ₃	Cl ₂	Principali applicazioni	Note
Colorimetria al rosso cloro fenolo	si 0,02-0,7 mg/l	no	no	no	Acque potabili, acque di scarico, di raffreddamento ad un passaggio	Non ci sono interferenze concentrazioni usuali
Misura colorimetrica con acido cromo violetto K (ACVK)	si 0,1-1,5 mg/l	no	no	no	Acque potabili, acque di scarico, di raffreddamento ad un passaggio	Non ci sono interferenze concentrazioni usuali
Misura colorimetrica al DPD	si 0,1-1 mg/l	si	no	si	Acque di scarico e potabili	=
Misura amperometrica	si 0,05-1 mg/l	Si	no	si	Acque potabili	Cl ₂ + 1/5 ClO ₂
Cromatografia ionica	no	>0,01 mg/L	> 0,03 mg/L	=	Acque potabili, acque di scarico	è il metodo più affidabile dopo degasaggio del ClO ₂



ANALISI DI UNA SOLUZIONE CONCENTRATA DI CIO₂

A) Titolazione iodometrica

Questo metodo è applicabile per concentrazioni di $CIO_2 > 200$ mg/l e viene impiegato per la valutazione dell'efficienza dei generatori, che producono il biossido di cloro in soluzione concentrata.

Principio

Il metodo iodometrico consiste nella titolazione dello iodio elementare liberato per azione dei composti ossidati del cloro sullo ioduro di potassio (KI), aggiunto al campione su cui vengono effettuate le determinazioni.

Esso si basa sulle seguenti reazioni fondamentali:

Ossidazione dello ioduro da parte di ClO₂ e di ClO₂⁻.

$$2CIO_2 + 2I^{-} \rightarrow I_2 + 2CIO_2^{-}$$
 (a1)

$$CIO_2^- + 4H^+ + 4I^- \rightarrow 2I_2 + CI^- + 2H_2O$$
 (a2)

L'ossidazione dello ioduro da parte del CIO₂ avviene a pH neutro (pH=7) e porta alla liberazione di una mole di iodio (I₂) per due moli di CIO₂.

Per contro in ambiente neutro i cloriti non reagiscono con lo ioduro; tale reazione avviene solo in ambiente acido (pH F2). In questo caso si ha:

$$2ClO_2 + 2l^{-1} \rightarrow l_2 + 2ClO_2^{-1}$$
 (a1)

$$2ClO_2^- + 8H^+ + 8I^- \rightarrow 4I_2 + 2Cl^- + 4H_2O$$
 (a2)

$$2CIO_2 + 8H^+ + 10I^- \rightarrow 5I_2 + 2CI^- + 4H_2O$$
 (a3)

Lo iodio che si forma in ambiente neutro $(CIO_2 + e^- \rightarrow CIO_2^-)$ è 1/5 rispetto a quello che si forma in ambiente acido $(CIO_2 + 5e^- \rightarrow CI^-)$.

Ossidazione dello ioduro da parte del Cl2 (ambiente neutro e acido)

$$Cl_2 + 2l^{-} \rightarrow l_2 + 2Cl^{-}$$
 (b)

Ossidazione dello ioduro da parte di CIO₃⁻ I clorati non interferiscono nell'ossidazione degli ioduri, poiché la reazione è molto lenta e può avvenire solo in ambiente fortemente acido e in presenza di bromuro di potassio (KBr) come catalizzatore e cioè:

$$2CIO2 + 2OH- \rightarrow CIO2- + CIO3- + H2O$$
(in ambiente basico)
$$CIO3- + 6KBr + 6HCI \rightarrow 3Br2 + 6KCI + CI- + 3H2O$$

$$3Br2 + 6KI \rightarrow 3I2 + 6KBr$$

Campionamento

Particolare attenzione deve essere prestata durante il prelievo e la titolazione delle soluzioni di biossido di cloro, poiché si tratta di soluzioni relativamente instabili di un gas in acqua.

Alle concentrazioni in cui viene prodotto, l'elevata tensione di vapore del CIO₂ può favorire il degasaggio; non è pertanto conveniente campionare direttamente la soluzione concentrata. Alcuni generatori sono provvisti di un circuito di diluizione che porta la concentrazione a circa 1-2 g/l; in tal caso è conveniente campionare la soluzione diluita. Nel caso fosse necessario prelevare la soluzione concentrata, è consigliabile fare uso di una pipetta di campionamento a due rubinetti, dalla quale diluire direttamente la soluzione con acqua distillata fino a 0,2-0,5 g/l.

Da questa soluzione diluita si effettueranno i prelievi per l'analisi, tenendo conto del fattore di diluizione.

La vetreria di campionamento deve essere in vetro neutro e scuro.

L'analisi deve essere condotta immediatamente dopo il campionamento.



Reattivi

- 1) Ioduro di potassio (KI)
- 2) Tiosolfato di sodio ($Na_2S_2O_3$) , soluzione 0.1 N
- 3) Amido, soluzione allo 0,5%

Si sciolgono 5 g di amido solubile p.a. in 1 litro di acqua distillata bollente. La soluzione rimane torbida ed è conservabile per circa 3 settimane.

4) Soluzione tampone:

33 g di NaH₂PO₄ H₂O

- 132 g di Na_2HPO_4 $12H_2O$ sono sciolti in circa 800 ml di acqua distillata. La soluzione viene quindi portata a pH 7,2 con NaOH 2N e portata ad 1 litro.
- 5) Acido solforico (H₂SO₄), soluzione al 10%. Si aggiungono a 900 ml di acqua distillata 57 ml di acido solforico concentrato (concentrazione dell'acido solforico 95-97%).
- 6) Acido solforico (H₂SO₄), soluzione al 15%. Si aggiungono a 900 ml di acqua distillata 91 ml di acido solforico concentrato.
- 7) Soda caustica (NaOH), soluzione al 30%. Si sciolgono in 700 ml di acqua distillata 300 g di idrossido di sodio (NaOH). Dal momento che c'è un notevole sviluppo di calore, è meglio lasciare raffreddare la soluzione per una notte prima dell'utilizzo.
- 8) *Bromuro di potassio* (KBr), soluzione al 10%. Si sciolgono 10 g di KBr in 90 ml di acqua distillata.
- 9) Acido cloridrico (HCI), soluzione al 37%.

Procedimento

Per la determinazione quantitativa di biossido di cloro, cloro, clorito di sodio e clorato di sodio devono essere effettuate quattro titolazioni multiple e, per la precisione, in ambiente neutro e acido (titolazione A, B e D) nonché in ambiente alcalino (titolazione C).

Lo iodio elementare che si forma (a seconda della concentrazione, fa assumere

alla soluzione una colorazione dal giallo al marrone) viene nuovamente ridotto con una soluzione di tiosolfato di sodio ($Na_2S_2O_3$) 0,1 N, che si trasforma in tetrationato di sodio ($Na_2S_4O_6$):

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Il punto di equivalenza della titolazione viene evidenziato mediante l'uso di salda d'amido come indicatore.

In presenza di iodio elementare, l'amido forma un complesso amido-iodio blu scuro e questa colorazione scompare al punto di equivalenza.

Titolazione A (pH = 7,2)

In una beuta da 300 ml vengono posti: 30 ml di acqua distillata + 40 ml di soluzione tampone + 1 g di ioduro di potassio. Si aggiungono quindi 20 ml della soluzione di CIO₂ in esame e il matraccio viene messo al buio per 5 minuti.

Si titola quindi con $Na_2S_2O_3$ 0,1 N con l'aggiunta di 2-3 ml di salda d'amido come indicatore (ml utilizzati = A).

Si titola così:

cloro + 1/5 biossido di cloro

 $2CIO_2 + 2KI \rightarrow I_2 + 2KCIO_2$

 $2Cl_2 + 2Kl \rightarrow l_2 + 2KCl$

Titolazione B (ambiente acido)

Sullo stesso campione, ottenuto secondo A, si aggiungono 20 ml di acido solforico al 10%, si mescola e si mette il matraccio al buio per 5 minuti. Si titola quindi con $Na_2S_2O_3$ 0,1 N (ml utilizzati = B). Si titola così:

clorito di sodio + 4/5 biossido di cloro $KCIO_2 + 4KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2I_2 + KCI + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ $NaCIO_2 + 4KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2I_2 + NaCI + 2K_2SO_4 + 2H_2O$



Titolazione C (ambiente basico)

In una beuta da 50 ml si mettono 30 ml di soda caustica al 30% + 20 ml di soluzione di ClO₂ in esame. La beuta chiusa va quindi lasciata per 30 minuti esposta alla luce. Durante questo periodo la beuta va ripetutamente agitata in modo che il colore giallo del eventuali fumi bianchi CIO₂ е ali scompaiano. Dopo questa operazione (necessaria preliminare causare а disproporzionamento del CIO2 a clorito e clorato) si travasa il contenuto della beuta (riprendendo le pareti con acqua distillata) in un'altra beuta da 500 ml e si aggiunge 1 g di KI. A questo punto si acidifica con 120 ml di H₂SO₄ al 15% e si mette la soluzione al buio per 5 minuti.

Si titola quindi con $Na_2S_2O_3$ 0,1 N con l'aggiunta di 2-3 ml di salda d'amido come indicatore (ml utilizzati = C).

Si titola così:

cloro + 2/5 biossido di cloro + clorito di sodio $2CIO_2 + 2NaOH \rightarrow NaCIO_2 + NaCIO_3 + H_2O$ $NaCIO_2 + 4KI + 2H_2SO_4 \rightarrow 2I_2 + NaCI + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ $CI_2 + 2KI \rightarrow I_2 + 2KCI$

Titolazione D (ambiente acido)

In una beuta da 50 ml di mettono 5 ml di bromuro di potassio KBr al 10% e 25 ml di acido cloridrico concentrato. Si aggiungono 20 ml di soluzione di ClO₂ in esame e si chiude. Si lascia la beuta per 20 minuti esposta alla luce.

Dopo questa operazione si aggiunge 1 g di KI e si mette la beuta al buio per 5 minuti. Si travasa la soluzione in una beuta da 500 ml contenente 30 ml della soluzione di soda al 30% e 100 ml di acqua distillata.

Si titola quindi con $Na_2S_2O_3$ 0,1 N, con l'aggiunta di 2-3 ml di salda d'amido come indicatore (ml utilizzati = D1) .

Si procede nello stesso modo con 20 ml

di acqua distillata al posto del campione, come prova in bianco (ml utilizzati = D2).

$$D = (D1 - D2).$$

Si titola così:

cloro + biossido di cloro + clorito di sodio + clorato di sodio

 $2CIO_2 + 10KBr + 8HCI \rightarrow 5Br_2 + 10KCI + 4H_2O$

 $Cl_2 + 2KBr$ $\rightarrow Br_2 + 2KCl$

 $NaClO_2+4KBr+4HCl \rightarrow 2Br_2+4KCl+NaCl+2H_2O$

NaClO₃ +6KBr+6HCl → 3Br₂ +6KCl+NaCl+3H₂O

 $Br_2 + 2KI \rightarrow I_2 + 2KBr$

Espressione dei risultati

Attraverso le 4 titolazioni si ottiene il seguente sistema di equazioni:

A =
$$CI_2 + 1/5 CIO_2$$

B = $CIO_2 + 4/5 CIO_2$
C = $CI_2 + 2/5 CIO_2 + CIO_2$
D = $CI_2 + CIO_2 + CIO_2 + CIO_3$

in cui A, B, C, D, rappresentano i millimetri di $Na_2S_2O_3$ 0,1 N utilizzati per titolare 20 ml di campione.

Dalla soluzione del sistema si ottengono i valori incogniti di Cl₂, ClO₂, ClO₃, ClO₂ che, moltiplicati per la normalità della soluzione titolante (0,1 N) e per 50 (per riferirli ad 1 litro), rappresentano le concentrazioni delle specie in meq/l.

$$CIO_2 \text{ (meq/I)} = [5 (A + B - C) / 3] \cdot 5 (1)$$

$$Cl_2 \text{ (meq/I)} = [(2A - B + C)/3] \cdot 5 (2)$$

$$NaClO_2 (meq/l) = [(4C - 4A - B)/3] \cdot 5 (3)$$

$$NaClO_3 (meq/l) = [D - (A + B)] \cdot 5$$
 (4)

In Tabella 16 sono riportati i pesi equivalenti di Cl₂, ClO₂, ClO₃, ClO₂, tenuto conto che ogni specie, nell'ossidare lo ioduro, si riduce a cloruro in opportune condizioni di pH.



TABELLA 16: Pesi equivalenti di Cl₂, ClO₂, ClO₃, ClO₂ nella reazione di riduzione a Cl⁻

	а рН	Peso	N°	Peso
		molecolare	eq./mole	equivalente
CIO ₂	7	67,5	1	67,5
CIO ₂	2	67,5	5	13,5
Cl ₂	2 e 7	71,0	2	35,5
NaClO ₂	2	90,4	4	22,6
NaCIO ₃	2	106,3	6	17,7

Moltiplicando le concentrazioni espresse in meq/l per i rispettivi pesi equivalenti, si ottengono le stesse in mg/l:

 CIO_2 (mg/l) = 13,5 . [5 (A + B - C)/3] · 5 CI_2 (mg/l) = 35,5 . [(2A - B + C) / 3] · 5 $NaCIO_2$ (mg/l) = 22,6 . [(4C - 4A - B)/3] · 5 $NaCIO_3$ (mg/l) = 17,7 . [D - (A + B)] · 5

B) Analisi dei cloriti e dei clorati in una soluzione concentrata di biossido di cloro

Seguendo sempre il metodo precedente per la determinazione di cloro e biossido di cloro, caso in cui fosse disponibile cromatografo ionico, è possibile e preferibile determinare il tenore di ione clorito non reagito e di clorato formatosi durante la produzione di biossido di cloro. In questo caso un'aliquota della soluzione concentrata di biossido di cloro (50 ml) viene inserita in un drechsel e sottoposta ad insufflazione con aria o azoto per almeno 15 minuti e comunque fino a completo allontanamento del biossido di cloro presente. Il campione, dopo opportuna diluizione per rientrare all'interno del range di calibrazione dello strumento, viene iniettato nel cromatografo ionico per la determinazione quantitativa degli ioni clorito e clorato.

ANALISI DEL BIOSSIDO DI CLORO RESIDUO NELLE ACQUE

Metodo al rosso clorofenolo (CPR) (Metodo Unichim 77)

L'azione ossidante del biossido di cloro sulle sostanze presenti nell'acqua da trattare, come si è visto nei paragrafi precedenti, può portare alla formazione di cloriti, clorati e cloro sotto forma di ipoclorito.

Il metodo al rosso clorofenolo (CPR) consente di analizzare la quantità di biossido di cloro residua presente dopo il trattamento, in presenza di cloriti, clorati ed ipoclorito.

Il metodo viene utilizzato per le acque naturali e potabili e solo limitatamente per quelle di scarico.

Il metodo è applicabile per concentrazioni di CIO_2 a partire da 0,05 mg/l con i limiti della legge di Lambert-Beer; per concentrazioni superiori si procede alla diluizione del campione.

L'analisi deve essere condotta subito dopo il campionamento, per evitare che la concentrazione di ClO₂, in presenza di sostanze ossidabili e per azione della luce, diminuisca nel tempo.

Principio

Il metodo si basa sulla reazione ossidante del CIO_2 sul rosso clorofenolo (CPR) con scissione del composto aromatico che comporta il cambiamento del colore.

Una mole di CPR reagisce con due moli di ClO₂ con conseguente decolorazione del CPR.

Apparecchiature

- -Normale attrezzatura di laboratorio trattata con soluzione di cloro attivo e successivamente sciacquata fino a totale assenza di ossidanti
- -Pipette da 50 e 100 ml, dotate di sistema di riempimento a pompa



- -Spettrometro a prisma (o reticolo) oppure colorimetro a filtri adatti a misure di assorbanza a 575 nm con varie celle di misura
- Celle fotometriche di vetro con cammino ottico da 1 a 5 cm

Reattivi

- 1) Acqua distillata, esente da sostanze ossidanti o riducenti in grado di interferire con la reazione in esame.
- 2) Soluzione tampone a pH 7: sciogliere in acqua distillata nell'ordine 1,76 g di KH₂PO₄ e 3,64 g di Na₂HPO₄ · 2H₂O; portare a 100 ml e mescolare
- 3) Reattivo al rosso clorofenolo $0.333\cdot10^{-3}$. M: in presenza di 100 ml di NaOH 0.01 M sciogliere 0.141 g di rosso clorofenolo (diclorofenolsulfonftaelina PM 423,3) e portare a 1000 ml con acqua. La soluzione, lasciata riposare per una notte, viene filtrata su membrane da $0.45~\mu m$.
- 4) Biossido di cloro, soluzione madre a titolo 0,5 g/l: viene ottenuta per reazione di 1,0 g di clorito di sodio 100% sciolto in 900 ml di acqua distillata contenente 3,5 g di anidride acetica (di grado analitico). La soluzione viene portata a volume (1000 ml). La reazione va condotta lentamente e a bassa temperatura per evitare la perdita di CIO₂ in fase gas. La soluzione va preparata almeno una volta la settimana e conservata in bottiglie di vetro scuro a temperatura di 1-4 °C. Una volta preparata, il titolo della soluzione deve essere controllato con il metodo colorimetrico descritto in precedenza.

Procedimento.

Preparazione delle soluzioni di taratura A partire da una soluzione madre di CIO₂ preparare per diluizione con acqua distillata una serie di soluzioni contenenti rispettivamente 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,25 mg/l di CIO₂. Queste soluzioni non sono conservabili, quindi vanno preparate immediatamente prima di procedere alla curva di taratura.

Curva di taratura

In una serie di beute della capacità di 250 ml si introducono 2 ml di soluzione di CPR, 1 ml di soluzione tampone a pH 7, aliquote da 50 ml delle suddette soluzioni di taratura.

Dopo alcuni minuti leggere le assorbanze allo spettrofotometro a 575 nm in celle da 1 cm.

L'assorbanza iniziale, corrispondente al bianco, dovrà presentare un valore non inferiore a 0,65 - 0,7 U.A.

Tracciare il diagramma assorbanza-concentrazione di ClO2 e verificare se, nel campo di valori esaminato, rispetta la legge di Lambert-Beer.

Determinazione del CIO₂.

Prelevare campioni da 50 ml di acqua da analizzare e procedere come descritto sopra. Ricavare la concentrazione di ClO₂ in mg/l dalla curva di taratura. Le letture vanno effettuate con il riscontro di una prova in bianco costituita da una soluzione dei reagenti, escluso il CPR, in acqua distillata. Le misure vanno eseguite in doppio e confrontate con i valori trovati mediante misura iodometrica del cloro attivo.

Espressione dei risultati .

Il contenuto in biossido di cloro nel campione di acqua, espresso in mg/l, viene ricavato nel modo seguente:

C = (C2 - C1)

dove:

C = concentrazione di ClO₂ in mg/l C1 = concentrazione di ClO₂ in mg/l del bianco (ricavata dalla curva di taratura) C2 = concentrazione di ClO₂ in mg/l del campione (ricavata dalla curva di taratura)



Interferenze

Nella misura del ClO₂ possono interferire i sequenti composti:

- -prodotti ossidanti alogenati, quali clorati, bromati, cloriti e clorammine ad elevate concentrazioni (fra 100 e 10.000 ppm);
- -il cloro libero a pH 7 e l'ipoclorito a pH 9 che reagiscono con il CPR dando luogo ad una colorazione blu. La velocità di reazione è comunque bassa (5-10 volte inferiore a quella del CIO₂)
- -nitriti, nitrati ed altri anioni forti in concentrazione superiore a 1 g/l.

Precisione ed accuratezza

Il metodo al CPR non è stato oggetto di prove interlaboratorio per verificarne l'affidabilità, specie in presenza di altre fonti di cloro attivo. Prove eseguite in presenza di ipoclorito, in rapporti equimolari con ClO₂, subito dopo l'aggiunta di questo ossidante per evitare reazioni secondarie, indicano un'influenza marginale di questo composto.

Metodo alla N,N - dietil - p - fenilendiammina (DPD)

Principio

Questo metodo è un'estensione del metodo DPD per determinare il cloro libero e le cloroammine nell'acqua (come da metodo IRSA - CNR n. 4060).

Con il suddetto metodo viene dosato anche 1/5 del biossido di cloro.

Qualora il campione venga preventivamente acidificato, in presenza di iodio, anche lo ione clorito reagisce. Dopo neutralizzazione, per aggiunta di bicarbonato di sodio, il colore che si sviluppa corrisponde alla totalità del cloro, compreso quello dei cloriti.

Il cloro libero viene soppresso mediante aggiunta di glicina prima della reazione con il reattivo DPD sul biossido.

La differenziazione tra cloro libero e biossido

si basa sul fatto che la glicina converte velocemente il cloro libero in acido cloroamminoacetico senza avere alcun effetto sul biossido.

Il metodo è utilizzabile per tenori in cloro totale inferiori a 5 mg/l. Per quantità più elevate è necessario diluire opportunamente il campione.

Interferenze

Il manganese allo stato ossidato interferisce, ma la sua interferenza può essere corretta conducendo una misura preliminare in presenza di arsenito di sodio.

Le interferenze di ferro (III) e di rame (II) fino a 10-20 mg/l possono essere mascherate aggiungendo sequestranti tipo EDTA alla soluzione tampone o a quella del reagente DPD. Esso elimina altresì gli errori causati dalla presenza di ossigeno disciolto ed impedisce eventuali reazioni catalitiche favorite dai metalli in tracce.

Reattivi

- 1) Soluzione tampone. Pesare 24 g di Na₂HPO4 anidro e 46 g di KH₂PO₄ anidro in 500 ml di acqua distillata. Aggiungere 100 ml di acqua distillata contente 800 mg di EDTA sale disodico. Portare ad 1 litro.
- 2) Soluzione di N,N dietil p fenilendiammina (DPD).
- Sciogliere 1,5 g di DPD solfato pentaidrato o 1,1 g di DPD solfato anidro in acqua distillata. Aggiungere 8 ml di acido solforico al 40% e portare al volume di 1 litro con acqua distillata. Conservare la soluzione in bottiglia di vetro scuro ed al buio.
- 3) Soluzione di solfato ferroso ammoniacale (FAS).

Sciogliere 1,106 g di $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 6 H_2O in acqua distillata contenente 1 ml di acido solforico al 40%. Portare a volume (1 litro). Questa soluzione standard può essere usata per un mese ed il suo titolo deve essere controllato contro titolando con bicromato di potassio.



- 4) Ioduro di potassio KI in cristalli.
- 5) Soluzione di ioduro di potassio. Sciogliere 500 mg di KI solido in 100 ml di acqua distillata. Conservare in bottiglia scura, preferibilmente in frigorifero.
 - 6) Soluzione di glicina.

Sciogliere 10 g di glicina (acido amminoacetico) in 100 ml di acqua distillata. Conservare in frigorifero e ripreparare la soluzione se intorbidisce.

- 7) Soluzione di acido solforico. Diluire 5 ml di acido solforico concentrato 100 ml.
- 8) Soluzione al bicarbonato di sodio. Sciogliere 27,5 g di NaHCO₃ in 500 ml di acqua distillata.
- 9) Sale sodico diidrato dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA).

Procedimento

Il metodo alla DPD può essere condotto seguendo due diverse vie:

- mediante titolazione con ferro ammonio solfato (FAS);
- 2. mediante lettura colorimetrica a 515 nm.
 - 1. Metodo per titolazione
 - a) Determinazione del biossido di cloro

A 100 ml di un campione contenente biossido di cloro aggiungere 2 ml della soluzione di glicina. In una beuta introdurre 5 ml di soluzione tampone e 5 ml di soluzione di DPD: aggiungere 200 mg di EDTA e miscelare. Versare il campione al quale è stata aggiunta la glicina. Miscelare e titolare rapidamente con la soluzione di solfato ferroso ammoniacale fino a scomparsa della colorazione rossa (titolazione G, dove G rappresenta il volume di solfato ferroso ammoniacale).

b) Determinazione del cloro libero, delle monocloroammine e delle dicloroammine

In una beuta si introducono 5 ml di soluzione tampone e 5 ml di soluzione di DPD e circa 1 g di ioduro di potassio in cristalli. Si aggiungono 100 ml di campione, si miscela e si attende due minuti. Titolare con la soluzione di solfato ferroso ammoniacale, fino alla scomparsa della colorazione rossa (titolazione C, dove C rappresenta il volume utilizzato).

c) Determinazione del cloro totale (compresi i cloriti)

Al campione precedentemente titolato (vedi b) si aggiungono 2 ml di acido solforico. Dopo 2 minuti aggiungere 5 ml di soluzione di biocarbonato di sodio. Si continua a titolare con la soluzione di solfato ferroso ammoniacale fino alla scomparsa della colorazione rossa (titolazione D, dove D rappresenta il volume utilizzato).

Espressione dei risultati

Il contenuto delle varie specie nel campione in esame (100 ml) viene calcolato nel seguente modo, tenendo presente che 1 ml di solfato ferroso ammoniacale corrisponde a 1 mg di cloro:

- il tenore di biossido di cloro, ClO₂, è uguale a 5*G;
- il tenore di clorito, ClO₂, è uguale a D - (C + 4*G);
- il tenore di cloro libero e cloroammine è uguale a (C – G);
- il tenore di cloro totale è uguale a D.

2. Metodo colorimetrico

È possibile utilizzare un metodo colorimetrico che prevede letture alla lunghezza d'onda di 515 nm con uno spettrometro provvisto di una cella di 1 cm. In questo caso è necessario calibrare lo strumento con soluzione a titolo noto di cloro nel range 0,05-4,00 mg/l, partendo da una soluzione contente 100 mg/l di cloro.



Metodo colorimetrico al violetto cromo acido K (ACVK)

Principio

Il biossido di cloro, in determinate condizioni di pH (8,1-8,4), decolora selettivamente la 1,5-bis-(4-metilfenilammino-2-solfonato di sodio) 9,10 antrachinone [acido cromo violetto K ora disponibile come reattivo di purezza analitica con il nome di Alizarine Violet 3R (Aldrich 22, 783-8; MW 622.25)]. Il metodo si applica per concentrazioni comprese fra 0,04 e 2,5 mg/l di CIO₂.

Reattivi

Acido cromo violetto K, soluzione 0,2 mMolare -sciogliere 124,45 mg di acido cromo violetto K in 200 ml di acqua distillata in un pallone da 1 litro

- -aggiungere 20 mg di esametafosfato di sodio, 48,5 g di cloruro di ammonio e 1,6 g di ammoniaca espressa come NH₃ .
- portare ad 1 litro con acqua distillata e lasciare sotto agitazione per una notte . La soluzione ottenuta per diluizione 1:10 della soluzione 0,2 mMolare ha una assorbanza pari a 0,155 cm⁻¹.

Procedimento

Preparazione della curva di taratura.
-Introdurre in un matraccio da 200 ml 20 ml della soluzione di acido cromo violetto K.

- -Aggiungere quantità note di CIO₂, facendo attenzione a far cadere la soluzione direttamente nel reattivo.
- -Portare a 200 ml ed effettuare la lettura ad una lunghezza d'onda di 548 nm.
- -La curva di taratura viene costruita prendendo come bianco una soluzione di acido cromo violetto K diluita 1: 10.
- -La decolorazione rimane costante per 30 min.

Determinazione del CIO₂

Introdurre in un matraccio da 200 ml 20 ml di soluzione di acido cromo violetto K e portare a 200 ml con l'acqua da analizzare. Effettuare la lettura alla lunghezza d'onda di 548 nm.

Analisi cromatografica

L'analisi di miscele di cloriti, clorati e cloruri può essere effettuata mediante cromatografia ionica e cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC). Nel primo caso la misura effettuata per mezzo conduttimetro, mentre nel secondo caso di un rilevatore a UV. Con la cromatografia ionica il limite di rilevabilità è estremamente basso per ciascuna specie (0,02 mg/l per il clorito e 0,02 mg/l per il clorato). Gli anioni normalmente contenuti nelle acque, quali i solfati, i nitrati e i carbonati non presentano alcuna interferenza. Il metodo si basa sulla separazione ed identificazione degli anioni ricercati utilizzando la tecnica di separazione a scambio ionico, usando una colonna cromatografica riempita di resina anionica a bassa capacità come fase stazionaria e, come eluente, una soluzione acquosa di acidi mono e di basici. Gli ioni eluiti rilevati mediante misure vengono conducibilità per mezzo di un rilevatore conduttimetrico che necessita di un sistema di soppressione chimica per convertire le specie contenute nei rispettivi acidi. determinazione quantitativa viene eseguita per confronto con una curva di calibrazione ottenuta in condizioni analoghe a quelle del campione incognito.

Con la cromatografia liquida (HPLC) la sensibilità nella rilevazione del clorito è la stessa, ma si osserva un'interferenza del biossido di cloro che viene rimossa completamente mediante azoto.

Metodo amperometrico

Il metodo si presta alla determinazione del CIO₂, Cl₂ libero e combinato e del clorito. La determinazione avviene mediante l'uso di una soluzione standard di ossido di fenilarsina e di ioduro di potassio a differenti pH, con un titolatore amperometrico ad elettrodi polarizzati. Il metodo è soggetto all'interferenza di molte sostanze ossidanti che liberano iodio dalle soluzioni di ioduro di potassio.



PREPARAZIONE IN LABORATORIO DEL BIOSSIDO DI CLORO

Per lo svolgimento di prove di laboratorio finalizzate alla valutazione preliminare dell'efficacia di un trattamento a base di biossido di cloro, è necessario avere a disposizione soluzioni di biossido di cloro preparate in laboratorio.

In laboratorio, il disinfettante può essere facilmente preparato facendo reagire clorito di sodio ed acido solforico secondo la seguente reazione :

I citati rapporti tra il clorito e l'acido solforico permettono la produzione di biossido di cloro privo di clorati e cloro.

Seguendo lo schema riportato nella Figura 30, con tempi di contatto di circa un'ora, si ottengono soluzioni di biossido a concentrazione di 1 - 3 g/l.

La soluzione ottenuta, avente appena preparata un pH di 6,5 - 6,8, risulta più pura delle soluzioni prodotte industrialmente.

 $5NaClO_2+2H_2SO_4 \rightarrow 4ClO_2+NaCl+2Na_2SO_4+2H_2O$

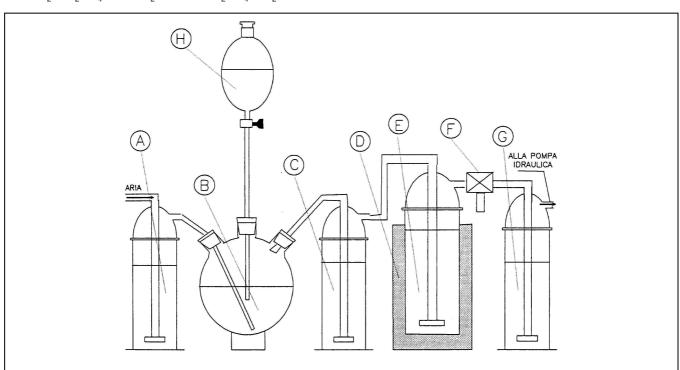


Figura 30: Schema di preparazione in laboratorio di soluzioni di biossido di cloro

- A = drechsel da 250 mL, contenente 200 mL di acqua distillata
- \mathbf{B} = pallone da 1 litro contenente 500 mL di H_2SO_4 5N
- C = drechsel da 250 mL, contenente 200 mL di NaClO₂ a 10 g/L
- **D** = contenitore con ghiaccio
- **E** = drechsel da 1 litro con setto poroso, caricato con acqua distillata
- **F** = rubinetto a tre vie
- G = drechsel da 250 mL, contenente 200 mL di NaOH al 5%
- H = imbuto gocciolatore da 250 mL, contenente 250 mL di NaClO₂ a 100 g/L



APPENDICE

DOMANDA DI BIOSSIDO DI CLORO

Principio del metodo

Il campione in esame viene suddiviso in più aliquote sulle quali viene dosata la soluzione di biossido di cloro standardizzata in quantità crescenti. Dopo il tempo di contatto appropriato viene determinato il biossido di cloro residuo. La differenza fra la concentrazione di biossido di cloro iniziale e quella finale determina la domanda.

Campo di applicazione

Il metodo nelle sue varianti è applicabile a campioni di acque di scarico, superficiali, potabili e di mare. Selezione del metodo

Il metodo a cui fa riferimento l'analisi è l'UNICHIM 77, riportato anche nella presente monografia.

Campionamento e conservazione

E' opportuno effettuare la determinazione il più velocemente possibile; in caso contrario, conservare il campione in frigorifero a 4°C.

Apparecchiature

- Spettrofotometro o colorimetro
- Normale attrezzatura da laboratorio

Reattivi

Soluzione standardizzata di biossido di cloro

Procedimento

Prelevare mediante cilindro tarato cinque aliquote da 1 litro di acqua in esame. Trasferire ogni aliquota in bottiglia di vetro scuro e mettere sotto agitazione. Aggiungere in sequenza nelle bottiglie quantità crescenti di soluzione standardizzata di biossido di cloro in modo tale da ottenere in soluzione concentrazioni da 1 a 5 mg/l. Tappare le bottiglie e attendere il tempo previsto, che deve essere il più vicino possibile a quello reale dell'impianto di trattamento. Prelevare dalle bottiglie la quantità di campione prevista dal metodo di analisi sopra citato ed eseguire la determinazione del biossido di cloro residuo.

Calcoli

Per il calcolo fare la differenza tra le concentrazioni iniziali messe nelle bottiglie e i rispettivi valori di biossido di cloro riscontrati nella determinazione analitica, scartando quelli in cui si è ottenuto un valore di biossido di cloro pari a zero. La domanda è rappresentata dal valore più basso tra quelli ottenuti.



<u>Posizione regolatoria del CLORITO di Sodio e del BIOSSIDO di CLORO :</u> (Caffaro Brescia S.p.A.)

Regolamento ReaCh 197 / 2006 / CE.

Caffaro BS S.p.A. ha registrato la sostanza Clorito di sodio secondo il Regolamento ReaCh nel 2010 . Il suo numero di registrazione è il seguente : 01-2119529240-51-0001.

Gli usi registrati sono i seguenti : INDUSTRIALI e PROFESSIONALI .

- Produzione
- > Trattamento acque
- > Industria della carta sbianca
- > Reagente da laboratorio
- Industria tessile (Sbianca industriale)
- Industria tessile (sbianca professionale)
- Ossidante settore amidi
- Prodotti per la pulizia (cleaners with bleaching)
- Prodotti per la pulizia (outdoors-professional)
- Formulazione

CONSUMATORI FINALI

Prodotti per la pulizia (indoor)

Prodotti per la pulizia (outdoor)

La scheda di sicurezza (SDS) del Clorito di sodio secondo il Regolamento ReaCh, completa degli scenari espositivi ed aggiornata è disponibile su richiesta.

Regolamento BPR (regolamento EU/528/2012)

CEFIC (sector group)

<u>Gruppo Registrazione Clorito di Sodio BPD (BPD RG) principale pagina Web.</u>

Usi e proprietà.

Il clorito di sodio è utilizzato come una riserva per generare soluzioni di biossido di cloro utilizzate per purificare acqua potabile, sbianca tessili e disinfezione cibo e acqua reflua . In tutte queste applicazioni, il prodotto ha un'efficacia selettiva che migliora la sua prestazione ambientale .

Inclusioni del biossido di cloro generato in situ da clorito di sodio nel Sistema Europeo dei Biocidi (Regolamento Prodotti Biocidi (EU/528/2012).



Il regolamento Prodotti Biocidi (BPR) (EU/528/2012) fu adottato nel 2012 e diventato effettivo il 1° Settembre 2013. Il BPR ha come scopo armonizzare il mercato Europeo per i prodotti biocidi e le loro sostanze attive. La BPR ha sostituito la Direttiva Prodotti Biocidi (BPD) 98/8/EC precedentemente in vigore dal 2000. Maggiori informazioni sulla BPR sono disponibili sul sito web dell' Agenzia Europea Prodotti Chimici (ECHA): http://echa.europa.eu/regulations/biocidal-products-regulation.

I membri del Gruppo di Registrazione del Clorito di Sodio BPD supportano l'approvazione del biossido di cloro generato in situ da Clorito di sodio come sostanza attiva soggetta al BPR.

I membri del Cefic Gruppo di Registrazione Clorito di Sodio BPD sono :

- Bio-Cide International, Inc.
- Caffaro Brescia S.p.A.
- Ercros, SA

Per maggiori informazioni, prego contattare la segreteria del Cefic Gruppo di registrazione Clorito di Sodio BPD .

- ALLEGATO: Status del dossier del Clorito di Sodio sotto Sistema Europeo Biocidi.
- **ALLEGATO**: Informativa per i produttori ed importatori di clorito di sodio come sostanza attiva biocida in vista della rispondenza all'Articolo 95 del BPR.
- ALLEGATO: Informativa sull'autorizzazione sotto la BPR per i formulatori di prodotti biocidi.
- **ALLEGATO**: Informativa ai fini dell'autorizzazione di un prodotto durante il periodo di transizione in sistemi nazionali.

Hyperlinks di interesse.

<u>European Commission – Biocides</u>

<u>European Chemicals Agency – Biocides</u>

Si riporta di seguito la traduzione della lettera ufficiale predisposta dal "CEFIC Sodium Chlorite for producing Chlorine Dioxide Registration Group " in data 9 Aprile 2014.



Status del dossier BPR del Clorito di Sodio al 9 aprile 2014.

I membri del gruppo di Registrazione BPD del clorito di sodio notificò il biossido di cloro (CAS nr 10049-04-4; EC n° 233-162-8) generato in situ da clorito di sodio (CAS n° 7758-19-2 ; EC n° 231-836-6) come sostanza attiva per i seguenti tipologie di prodotto (*"product types "*) come previsto nella BPD :

- PT-02 : Disinfettanti ed altri prodotti biocidi nell'area salute pubblica e privata
- PT-03 : Prodotti biocidi per igiene veterinaria
- PT-04 : Disinfettanti nell'area cibo e mangimi
- PT-05 : Disinfettanti per acqua potabile
- PT-11: Conservanti per liquidi raffreddamento e sistemi di processo
- PT-12: Anti slime ("Slimicides").

Un dossier di registrazione completo fu sottomesso nel Luglio 2007 per i PT 2-5 alla competente autorità valutatrice dello stato del Portogallo . Il dossier per i PT 11-12 fu sottomesso in Ottobre 2008 .

Il dossier è ancora sotto valutazione presso le autorità del Portogallo . Un tempo limite per una decisione sull'approvazione del biossido di cloro generato in situ da clorito di sodio non è ancora nota .

<u>Informativa per i produttori ed importatori di clorito di sodio come sostanza attiva</u> <u>biocida in vista della rispondenza all'Articolo 95 del BPR.</u>

L'Articolo 95 del Regolamento dei Prodotti Biocidi (BPR) (EU/528/2012) stabilisce l'elenco dei fornitori approvati di sostanze attive . In ordine alla prosecuzione della vendita di sostanze biocide attive dopo la data del 1 Settembre 2015, i fornitori di una sostanza attiva da sola o in prodotti biocidi devono essere all'interno di guesta lista .

A tal fine, tre opzioni in alternativa sono previste nell' Articolo 95 che richiede ai fornitori di sottomettere all' Agenzia Europea di Prodotti Chimici (ECHA):

- Un dossier completo per l'approvazione di una sostanza attiva (i dati richiesti sono specificati nell'allegato II della BPR).
- Una lettera di accesso (LoA) al dossier completo di una sostanza attiva; oppure
- Riferimento ad un dossier completo per il quale la protezione dei dati è scaduta .



Dopo il 1 Settembre 2015, solo prodotti biocidi formulati con sostanze attive di un fornitore su questa lista saranno ammessi sul mercato Europeo . La lista dei fornitori approvati conterrà i nomi dei partecipanti al programma di revisione per le sostanze attive esistenti .

I membri del Gruppo di Registrazione Cefic del Clorito di Sodio stanno supportando l'approvazione del biossido di cloro (CAS n° 10049-04-4 ; EC n° 233-162-8) generato in situ da clorito di sodio (CAS n° 7758-19-2 ; EC n° 231-836-6) per le tipologie di prodotto (product types) 2-5 ed 11-12 .

In previsione dell'Articolo 95 del BPR, il Gruppo di Registrazione del Clorito di Sodio BPD ha messo a punto due opzioni :

- Associarsi al gruppo di registrazione come membro effettivo, guadagnando pieni diritti sullo studio e sul dossier BPR come co-proprietario;
- Acquistando la lettera di accesso (LoA) al dossier BPR per il clorito di sodio, concedendogli il diritto di fare riferimento a questo Dossier.

In entrambi i casi, i costi saranno definiti al momento della firma di un accordo . Sebbene la maggior parte delle spese sono state sostenute, la revisione del BPR del biossido di cloro generato in situ dal clorito di sodio è un progetto in divenire con varie spese che possono probabilmente arrivare fino al 2025 . Il gruppo di registrazione è aperto alla discussione su nuovi membri appartenenti al gruppo o rilascio della lettera di accesso (LoA).

Se la vostra società è un produttore od importatore di una sostanza attiva, prego contattare la segreteria del Gruppo di Registrazione del Gruppo BPD del clorito di sodio .

Informativa sull'autorizzazione sotto la BPR per i formulatori di prodotti biocidi.

Il regolamento dei prodotti biocidi (BPR) (EU/528/2012) richiede ai formulatori di prodotti biocidi di ottenere un'autorizzazione per i loro prodotti biocidi prima di collocarli sul mercato . Fino all'inserimento nella lista dell' Unione, delle sostanze attive approvate, del biossido di cloro (CAS n° 10049-04-4 ; EC n° 233-162-8) generato in situ da clorito di sodio (CAS n° 7758-19-2 ; EC n° 231-836-6) , delle misure transitorie saranno applicabili all'interno degli Stati Membri della UE, Islanda, Liechtenstein e Norvegia .



I membri del Gruppo di Registrazione del Cefic Clorito di Sodio BPD stanno supportando l'approvazione del biossido di cloro (CAS n° 10049-04-4 ; EC n° 233-162-8) generato in situ da clorito di sodio (CAS n° 7758-19-2 ; EC n° 231-836-6) per le tipologie di prodotto (product types) 2-5 ed 11-12 .

Non c'è ancora chiaramente una data limite per una decisione sull'approvazione del biossido di cloro generato in situ da clorito di sodio . L'effettiva inclusione nella lista dell' Unione di sostanze attive approvate è probabile che richieda due anni, dopo che tale decisione sarà stata presa . Solo allora, l'autorizzazione del prodotto secondo i principi della BPR sarà necessaria .

Ai fini dell'autorizzazione del prodotto, i formulatori di un prodotto biocida necessitano o di un dossier oppure di una lettera di accesso per ogni sostanza attiva contenuta nel prodotto. Una lettera di accesso consentirà all'Agenzia Europea dei prodotti Chimici od all'Autorità dello Stato Membro Competente di accedere ai dati nel dossier della sostanza attiva per l'autorizzazione del prodotto biocida per conto terzi.

I membri del gruppo di Registrazione Clorito di Sodio BPD non intendono congiuntamente rilasciare alcuna lettera d' accesso al dossier del clorito di sodio ai fini dell'autorizzazione di prodotto . Lettere d'accesso dovranno essere richieste dal vostro fornitore diretto di clorito di sodio .

Per le sostanza attive generate in-situ, questo argomento è attualmente sotto discussione con le autorità (Stati Membri e Commissione Europea) per chiarire su quali dati i requisiti si applicheranno. Si consiglia di seguire gli sviluppi su questo argomento a livello Europeo.

Informativa ai fini dell'autorizzazione di un prodotto durante il periodo di transizione in sistemi nazionali.

Il regolamento dei prodotti biocidi (BPR) (EU/528/2012) richiede ai formula tori di prodotti biocidi di ottenere un'autorizzazione per i loro prodotti biocidi prima di collocarli sul mercato . Fino all'inserimento nella lista dell' Unione, delle sostanze attive approvate, del biossido di cloro (CAS n° 10049-04-4 ; EC n° 233-162-8) generato in situ da clorito di sodio (CAS n° 7758-19-2 ; EC n° 231-836-6) , delle misure transitorie saranno applicabili all'interno degli Stati Membri della UE, Islanda, Liechtenstein e Norvegia .



I membri del Gruppo di Registrazione del Cefic Clorito di Sodio BPD stanno supportando l'approvazione del biossido di cloro (CAS n° 10049-04-4 ; EC n° 233-162-8) generato in situ da clorito di sodio (CAS n° 7758-19-2 ; EC n° 231-836-6) per le tipologie di prodotto (product types) 2-5 ed 11-12 .

Non c'è ancora chiaramente una data limite per una decisione sull'approvazione del biossido di cloro generato in situ da clorito di sodio . L'effettiva inclusione nella lista dell' Unione di sostanze attive approvate è probabile che richieda due anni, dopo che tale decisione sarà stata presa . Solo allora, l'autorizzazione del prodotto secondo i principi della BPR sarà necessaria .

Durante il periodo transitorio ai fini autorizzazione di un prodotto, le autorità competenti di uno Stato Membro possono richiedere dati specifici sulle sostanze attive contenute nei prodotti biocidi. Questo potrebbe assumere la forma di lettera di accesso per ogni sostanza attiva contenuta nel prodotto .

Una lettera di accesso consentirà all'Autorità dello Stato Membro Competente di accedere ai dati nel dossier della sostanza attiva per l'autorizzazione del prodotto biocida per conto terzi .

I membri del gruppo di Registrazione Clorito di Sodio BPD non intendono congiuntamente rilasciare alcuna lettera d' accesso al dossier del clorito di sodio ai fini dell'autorizzazione di prodotto. Lettere d'accesso dovranno essere richieste dal vostro fornitore diretto di clorito di sodio.

Per maggiori informazioni, prego contattare la segreteria del Gruppo Registrazioni Clorito di Sodio Cefic
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~



#### **BIBLIOGRAFIA**

- [1] W.J. Masschelein, "Chlorine Dioxide. Chemistry and Environmental impact of Oxichlorine Compounds", Ann Arbor Science Pubblishers, Ann Arbor, Michigan (1979)
- [2] J. Kepinski, J. Trzeszczynski, Roczniki Chem. 38-201 (1964); Chemical Abstract 61-3751 (1964)
- [3] M. Doré, "Chimie des oxidant", Technique et Documentation Lavoisier, Paris (1989)
- [4] D.E. Emerich "Reactions of Oxychlorine Species in Acqueous Solution" Doctorat dissertation, Miami Univ., Oxoford, Ohio (1981)
- [5] E.M. Aieta, P.V. Roberts, M. Hernandez, "Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite and Chlorate in Water" Jour. AWWA, 64-74, (1984)
- [6] E.M. Aieta, J.D. Berg "A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment", Jour. AWWA, 62-72, (1986)
- [7] W.J. Masschelein, "Chlorine Dioxide" Eckenfelder, 170-193
- [8] vedi voce (4) Eckenfelder
- [9] Office International de l'eau "Le Dioxide de Chlore. Production, Utilisation -Controle." (1993)
- [10] G. Holst, Ind. Eng. Chem., <u>42</u>, 2359, (1950)
- [11] J. Hoigné, H. Bader, "Kinetik typischer Reaktionen von Chlordioxid mit Wasserhinalstaffen", Vom Wasser, <u>59</u>, 253, (1982)
- [12] C. Schirle, Bulletin Institut Textile de France, 41, 21, (1953)
- [13] CH.I. Noss, F. S. Hauchman, V.P. Olivieri, Water Research, <u>20</u> (3), 351, (1986)
- [14] H. Ben Amor, J. De Laat, M. Doré, Environmental Technologies Letters, <u>6</u>, 489, (1985)
- [15] J.E. Wajon, D.H. Rosenblatt, E.P.

- Burrows, Environmental Science Technologies, 16, 396, (1982)
- [16] J.C. Hoff, E.E. Geldreich, "Comparison of the biocidal efficiency of alternative disinfectants" in Proceedings AWWA Seminar, Atalanta Georgia, 15 June 1980 (1980)
- [17] J.C. Hoff, "Inactivation of microbial agents by chemical disinfectants", US EPA 600/286/067 (1986)
- [18] C.I. Noss et al., "Reactivity of chlorine dioxide with nucleic acids and proteins", Water Chlorination: Environmental Impact Health Effects, Vol.4 Ann Arbor, Mich. (1983)
- [19] V.P. Olivieri et al., "Mode of action of chlorine dioxide on selected viruses", Water Chlorination: Environmental Impact Health Effects, Vol.5 Ann Arbor, Mich. (1985)
- [20] M.E. Alvarez, R.T. O'Brien," Mechanism of inactivation of Poliovirus by chlorine dioxide and iodine", Appl. Envir. Microbiol., 44, 1064 (1982)
- [21] E.H. Ghandbari et al. "Reaction of chlorine and chlorine dioxide with free fatty acids, fatty acids esters and triglycerides", Water Chlorination: environmental impact and health effects., Vol 4, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1983)
- [22] J.D. Berg et al.,"Effect of chlorine dioxide on selected membrane functions in E. coli", Journal Appl. Bacteriology (1986)
- [23] M.A. Bernarde et al.,"Kinetics and mechanism of bacterial disinfection by chlorine dioxide", Appl. Microbiol., 15, 257 (1967)
- [24] H. Ben Amor, J. De Laat, M. Doré, Proc. of the 5th European symposium on Organic Micropollulants in the Aquatic Environment, Rome, Italy (1987)



- [27] Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1 e 2 Recommendations, WHO, Geneva, 2011.
- [27bis]W.P. Heffermann, C. Guion, R.J. Bull, "Oxidative damage to erythrocyte induced by Sodium Chlorite, in vivo", Journal of Environmental Pathology and Toxicology, 2:1487-1499, (1979)
- [28] EPA Integrated risk information system
  [28bis]S.A. Moebly, D.H. Taylor, R.D. Laurie,
  R.J. Pfohl, "Chlorine Dioxide depresses
  T3 uptake and delays development of
  locomotor activity in young rats", Water
  Chlorination: Chemistry, Environmental
  Impact and Health Effects, Vol. 6, Lolley,
  Condie, Johnson, Kats, Mattice and
  Jacobs, Ed. Lewis Publ., Inc. Chelsea MI.,
  347-360, (1990)
- [28ter]J. Orme et Al., "Effects of Chlorine Dioxide on thyroid function in neonatal rats", Journal of Toxicology and Environmental Health, 15:315-322, (1985)
- [30] J.M. Symons et al. "Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water". EPA-600/2-81-156 Cincinnati, Ohio (1981)
- [31] "Etude du dioxide de chlore comme postdésinfectant en reseau de distribution". Etude NANCIEAU Mars - Aout 1992 [32] R.G. Zika et al., "Sunlight-Induced Pothodecomposition of Chlorine Dioxide", Water Chlorination: Environmental Impact Health Effects, Vol.5 Ann Arbor, Mich. (1985)
- [33] S.J. Fleischacker, S.J. Randtke, "Formation of Organic Chlorine in Public Water Supplies", Journal AWWA, 75:3:132 (1983)
- [34] B.M. Chow, P.V. Roberts, "Halogenated Byproduct Formation by Chlorine Dioxide and Chlorine", Jour. Environmental Eng. Div.-ASCE, 107: EE4 (1981)
- [35] R.G. Rice, M. Gomez-Taylor, "Occurence of byproducts of strong oxidants reacting with drinking water

- contaminants scope of the problem." Environmental Health Perspectives 69, 31-44 (1986)
- [36] B.W. Lykins, J.A. Goodrich, J.C. Hoff, "Concerns with using chlorinedioxide disinfection in the USA", Aqua, vol. 39, 6, 376-386 (1990)
- [37] First Int. Symposium on Health Effects of Drinking Water Disinfectants and Disinfectant By-Products. Proc. in Environmental Health prspectives, Vol. 46 (1982)
- [38] H.J. Brauch, G. Baldauf, H. Sontheimer, "Untersuchungen zur Bildung chlororganischer Verbindungen bei der Chlordioxidbehandlung huminsäurehaltiger Wässer" Vom Wasser, 56, 25 (1981)
- [39] R.N. Aston, G.P. Vincent, Proc. 9th Ann. Course Water Plant Operators 10:54 (1947)
- [40] J. Flores, J.F. Ruana, "Eau de Tarragone: problèmes de goût e d'odeur", T.S.M. L'Eau, settembre, 469-475, (1988)
- [41] G.S. Walker, F.P. Lee, E.M. Aieta, "Chlorine Dioxide for Taste and Odor Control", AWWA Journal 3, 84-93 (1986)
- [42] Lur'e, YuYu et al. Vodosnabzh. Sanit. Tekn 4:7 (1973); Chem. Abstr.79:23266 (1973)
- [43] N. Narkis, Y. Kott, "Comparison between chlorine dioxide and chlorine for use as a disinfectant of wastewater effluents", Water Science and Technology vol.26 n°7-8, 1483-1492, (1992)
- [44] P.V. Roberts, E.M. Aieta, J.D. Berg, B.M. Chow: "Chlorine dioxide for wastewater disinfection: a feasibility evaluation", Doc. EPA 600/2-81-902, (1981)
- [45] S. Monarca, G. Nardi, D. Feretti, F. Dorè, A. Francesconi, M. Grottolo: "Uso del biossido di cloro nella disinfezione delle acque reflue di depuratori civili: recenti



- esperienze", Inquinamento n. 5, 110-116, (1992)
- [46] S. Monarca, G. Nardi, A. Zanardini, R. Taliento, M. Belluati, D. Feretti "Esperienza di disinfezione di acque provenienti da trattamenti di depurazione", Inquinamento n. 6, 83-88 (1996)
- [47] H. Leclerc, C. Ogher, "Les eaux usée des hôpitaux et leur importance épidemiologique", Rev. Epidém. Med. Soc. Santé Publ. 22, 185-189, (1974)
- [48] S. Monarca, G. Nardi, D. Feretti, F. Dorè, A. Francesconi, M. Grottolo, U. Bracchi, M. Tanzi, G. Bragonzi, M. Perna: "Acque reflue ospedaliere: valutazione di un trattamento di disinfezione con biossido di cloro", Inquinamento n. 7, 77-83 (1995)
- [49] J.P. Gautier, M. Pouillot,"Un bactéricide efficace pour le traitement des slimes en papeterie: le bioxyde de chlore", L'Eau, L'Industrie, Les Nuissances, n°127, 45-48 Aprile (1989)
- [50] R. Giatti, "Utilizzo del biossido di cloro come antilimo nel processo produttivo della cartiera di Valchiampo", Industria della Carta, 31, n°3 (1993)
- [51] Caffaro, "Il biossido di cloro: il trattamento integrato per le acque di cartiera"[52] Caffaro, "Stabilizzazione dei fanghi di cartiera con biossido di cloro e clorito di sodio"
- [53] M. Firpi, F. Dorè, J.P. Guatier, "Chlorine dioxide in paper production: recent technological developments based on online experiments", Symposium Internacional EUCEPA, Barcellona (1990)
- [54] Caffaro, "Trattamento antilimo con ClO2 Esperienza presso una cartiera".
- [55] E. Heuser, O. Merlan, Cellusosechemie 4:101 (1923)
- [56] T.R. Bott, "Biofilm formation and control in flowing acqueous systems", C413/003 IMechE 213-221 (1991)
- [57] Idroser, "Riutilizzo irriguo dei reflui civili -Ricerca sperimentale di irrigazione al pesco", Pubblicazione Idroser, (1989)

- [58] S. Geraci, R. Ambrogi, V. Festa, S. Piraino: "Field and laboratory efficay of chlorine dioxide as antifouling in cooling systems of power plants", OEBALIA, Vol. XIX, Suppl. 383-393 (1993)
- [59] A. Sozzi, F.L. Gorini, "Il biossido di cloro per prevenire i marciumi delle pesche", Annali I.V.T.P.A., vol. XIII (1992)
- [60] A. Testoni, "La prerefrigerazione: tecnologie e riflessi sulla qualità della frutta", Frutticoltura, n°5, 23-31 (1991)
- [61] F. Corbani, "Nobilitazione dei tessili" Centro tessile cotoniero e abbigliamento S.p.A., seconda ristampa, Vol. 1, 337-364 (1994)
- [62] Caffaro: Metodo iodometrico.
- [63] Unichim: Metodo 77
- [63bis] I.J.Fletcher, P.Hemmings, "Determination of Chlorine Dioxide in potable water using Chlorophenol Red", Analyst, 110:695, (1985)
- [64] W.J. Masschelein, "Spectrophotometric determination of Chlorine Dioxide with Acid Chrome Violet K", Anal. Chem., 38:1839, (1966)
- [64bis] K. Ascik, M. Glinska, "Spectrophotometric method for determination of Chlorine Dioxide using Acid Chrome Violet Potassium", Przegl. Papier, 30:466, (1974)
- [65] American Public Health Association, "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" 19th edition Washington (1995)
- [66] J.D. Pfaff, C.A. Brockhoff, J.W. O'Del, "Method 300.0: The determination of inorganic anions in water by ion chromatography", USEPA, EMSL, December ( 1989 ) .
- [67] C. Collivignarelli , S. Sorlini, M. Belluati (2002) : "Rimozione del clorito con carbone attivo granulare ed effetti sulla riattivazione chimica " IA Ingegneria ambientale , anno XXXI N. 5 , Maggio , pp. 265 -271 .
- [68] C. Collivignarelli, S. Sorlini, M. Belluati (2002): "Chlorite removal with granular



- activated carbon " . Proceedings of the 3rd European Symposium on chlorine dioxide and disinfection, Madrid , October 24-25 .
- [69] C. Collivignarelli, S. Sorlini, M. Belluati (2004): "Disinfettanti alternativi al cloro nelle acque potabili". Convegno "Acqua potabile: attuazione della normativa vigente", 8-9 Aprile S. Margherita di Pula (CA).
- [70] C. Collivignarelli , S. Sorlini, (2004) : "Trihalomethane , chlorite formation in drinking water oxidation of Italian surface waters " – Journal of water supply : research and technology – aqua , 53,159 – 168 .
- [71] C. Collivignarelli , S. Sorlini, M. Belluati (2006) "Chlorite removal with GAC " Journal AWWA , 98 : 12 , pp. 74-81 .
- [72] S. Sorlini, F. Gialdini , M. Belluati (2009) : "Conventional oxidation treatments for arsenic removal with chlorine dioxide, chlorine , potassium permanganate and monochloroamine" . Proceedings of the 2nd international conference of Cost Action 637 Meteau " Metals and related substances in drinking water " , Lisbon , Portugal, October 29-31, 2008 pp. 133-144 .
- [73] S. Sorlini, C. Collivignarelli, (2005): "Chlorite removal with ferrous ion". Desalination, 176, 267 -271.
- [74] S. Sorlini, M. Belluati (2005): "Chlorite removal with ferrous ion addition". 2nd WEKNOW Conference, Bratislava, Slovak Republic, 13-15 June.
- [75] A. Viola, E. Danesi, M. Belluati:

  "L'abbattimento dello ione clorito con
  Sali ferrosi nelle acque potabili"- Atti del
  convegno 2 Attualità e prospettive
  future della gestione della qualità della
  acque potabili", Sanremo, Settembre
  2003.
- [76] M. Belluati, E. Danesi: "Tecniche per il

- controllo del clorito " 27ª Giornata di studio di ingegneria sanitaria ambientale, potabilizzazione delle acque, 11- Febbraio 2005 Brescia.
- [77] M. Belluati , E. Danesi , G. Petrucci , M. Rosellini . " Chlorine dioxide disinfection technology to avoid bromated formation in desalinated seawater in potable waterworks " – Montpellier ( France ) 21-25 May 2006 .
- [78] ISTAT- Rilevazione sui servizi idrici 2008.
- [79] M.Belluati, V.Balacco, "Urban wastewater disinfection with chlorine dioxide" Bucarest (Romania) June 2013.
- [80] M. Belluati , "L'utilizzo del Biossido di Cloro nel trattamento delle acque potabili" - Brescia 13 September 2011 .
- [81] M. Belluati , E. Danesi , "Lo ione clorito nelle acque trattate con biossido di cloro, strategie di controllo" – Genova (Italy) 16 June 2005 .
- [82] P. Cristiani, M. Belluati, V. Balacco, L. Bartole, G. Bressan-" Chlorine dioxide treatments optimisation by monitoring systems" Heat exchanger fouling Fundamental approaches and Technical Solutions -Davos (CH) 8-13 July 2001.
- [83] S. Monarca, L. Cotti Piccinelli, M. Belluati, A. Longhi, "The influence of CIO₂ disinfection on mutagenicity of municipal wastewater" – Trento ( Italy ) 2000.
- [84] M. Belluati , E. Danesi, G. Bressan, "Lo scambio termico con acqua di mare: trattamenti con biossido di cloro"-Brescia ( Italia ) 2006 .
- [85] M. Belluati , L. Bartole , G. Bressan, "Once-through cooling systems antifouling treatment by CIO₂" -1st European Symposium on CIO₂ and disinfection Rome (Italy ) 1998 .



- [86] M. Belluati, "Waste water disinfection" 2nd European Symposium on ClO₂ and disinfection Paris 2000.
- [87] Massimo Ottaviani, Enrico Veschetti, Mario Belluati, Mario Colombino, Angelo Carbone, Elena Borelli, Osvaldo Conio; "Chlorine dioxide and sodium hypochlorite in urban wastewater disinfection"- 3rd European Symposium
- on CIO₂ and disinfection Madrid (Spain) 2002 .
- [89] C. Collivignarelli, S. Sorlini, Mario Belluati
   "Chlorite removal with Granular
  Activated Carbon "- 3rd European
  Symposium on ClO₂ and disinfection
  Madrid (Spain) 2002.

Gli articoli [75]; [77]; [79]; [80]; [81]; [82]; [83]; [84]; [85]; [86]; [87]; [88] nel testo integrale sono disponibili nell'area dedicata .

Le informazioni riportate in questa Monografia sulle proprietà e sulle applicazioni del CLORITO DI SODIO e del BIOSSIDO DI CLORO, pur essendo derivate da esperienze in laboratorio, in campo e dalla letteratura più qualificata, non sono impegnative per **Caffaro Brescia S.p.A.** 

COORDINAMENTO EDITORIALE E PROGETTAZIONE GRAFICA: S.G.C. srl - Brescia

FINITO DI STAMPARE NEL MESE DI GIUGNO 2002 AGGIORNAMENTO APRILE 2014